

des Bolometers und nehmen wir als einzigen Rauschpegel bei tiefen Temperaturen das Nyquist-Rauschen an — eine Annahme, die bei den vorliegenden  $f$ -Werten nicht mehr ganz erfüllt ist —, so erhält man die in Tab. 3 angegebenen  $F_M$ -Werte.

Element	$F$ [mm <sup>2</sup> ]	$R'$ [Ω]	$T$ [°K]	$\tau$ [sec]	$S_{\equiv}$ [Volt/Watt]	$F_M$
1	6	7	70	0,04	2,54	1,14
2	134	5	60	0,11	0,575	0,94
3	15	26,5	60	0,04	0,404	0,16
4	17	22	60	0,08	0,679	0,22
5	14,4	9	90	0,17	1,119	0,29

Tab. 3. ( $R'$  = Widerstand in der Galvanometerdiagonalen der Brücke.)

Die geringeren  $F_M$ -Werte der Elemente 2—5 sind auf eine unzweckmäßige Dimensionierung der Brücke zurückzuführen. Wie sich aus den  $\Sigma^*$ -Werten ergibt, werden bei gleich guter Brückendimensionierung wie beim Element 1 ebenfalls  $F_M$ -Werte der Größenordnung 1 erzielt. Ein Vergleich

mit der von Jones<sup>2</sup> angegebenen Tabelle verschiedenster Strahlungsempfänger zeigt, daß die vorstehend beschriebenen Bolometer nur noch von den Supraleitungsbolometern übertroffen werden, deren  $F_M$ -Werte zwischen 1 und 10 liegen. Dabei sollte man aber beachten, daß der experimentelle Aufwand bei den eigenen Empfängern wesentlich unter dem für Supraleitungsbolometer liegt und gegenüber den gemessenen Größen noch Verbesserungen möglich sind.

Abschließend dürfen wir also feststellen, daß die untersuchten Metall-Widerstandsbolometer thermische Empfänger darstellen, deren Leistungsfähigkeit bei kleinerem experimentellem Aufwand durchaus mit den besten Strahlungsmeßgeräten vergleichbar ist. Die theoretische Erkenntnis einer optimalen Dimensionierung freitragender Folien hat an der Konstruktion dieser Bolometer wesentlichen Anteil.

## Die Viskositätszahl bei linearen und verzweigten Hochpolymeren

Von A. PETERLIN

Aus dem Institut „Jožef Stefan“, Ljubljana, Jugoslawien

(Z. Naturforschg. 10a, 412—419 [1955]; eingegangen am 17. Februar 1955)

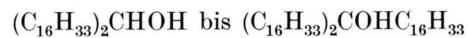
Führt man in die Florysche Viskositätsformel den Trägheitsradius  $\varrho$  des Moleküls ein, so ergibt sich für unverzweigte Ketten eine Viskositätsfunktion, die mit steigendem Molekulargewicht einen immer kleiner werdenden Exponenten in dem Houwink'schen Potenzgesetz liefert in guter Übereinstimmung mit Messungen an Paraffinen. Bei regelmäßig verzweigten Ketten, z.B. linearen Makromolekülen mit Seitenketten, dagegen wird der Exponent immer größer, wie das auch die Experimente an Polymethylmethacrylaten, Polystyrol und Polyisobutylen verlangen. Der Übergang zum Grenzgesetz mit konstantem Exponenten erfolgt desto früher, je kleiner die Seitenketten sind.

Die Florysche Viskositätsformel<sup>1</sup>

$$[\eta] = \Phi \cdot d^3/M \quad (1)$$

mit  $\Phi = 2,1 \cdot 10^{-23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $d$  = Durchmesser des Molekülknäuels, scheint die Meßwerte im Bereich hoher Molekulargewichte befriedigend wiederzugeben<sup>2</sup>. Cantow und Schulz<sup>3</sup> finden bei Polymethylmethacrylaten (PMMA) in Aceton eine gute Übereinstimmung zwischen dem aus der Viskositätszahl und aus der Dissymmetrie der Lichtstreuung ermittelten Durchmesser mit einem et-

was kleineren  $\Phi$ -Wert ( $1,68 \cdot 10^{-23} \text{ mol}^{-1}$ ), allerdings nur bei den hohen Molekulargewichten ( $M > 5 \cdot 10^5$ ,  $d > 600 \text{ Å}$ ). Andererseits haben Brini und Benoit<sup>4</sup> zeigen können, daß man auch bei verzweigten Molekülen von ziemlich niedriger Kettenlängenzahl — sie haben tertiäre Alkohole von



untersucht — eine befriedigende Wiedergabe der Viskositätszahlen erhält, wenn man in der Floryschen Gl. (1) den Moleküldurchmesser durch den

<sup>1</sup> T. G. Fox u. P. J. Flory, J. Phys. Coll. Chem. **53**, 197 [1949]. Dabei wird  $[\eta]$  in  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,  $d$  in  $\text{cm}$ ,  $M$  in  $\text{g/mol}$  gemessen.

<sup>2</sup> P. J. Flory u. T. G. Fox, J. Polymer Sci. **5**, 745 [1950]; J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1904 [1951]. — W. R. Krigbaum, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. **75**,

1775 [1953]. — S. Newman u. P. J. Flory, J. Polymer Sci. **10**, 121 [1953].

<sup>3</sup> H. J. Cantow u. G. V. Schulz, Z. phys. Chem. **2**, 117 [1954].

<sup>4</sup> M. Brini u. H. Benoit, Vortrag auf dem Int. Makromol.-Kongreß, Turin 1954.



Trägheitsradius  $\varrho$  ersetzt. Besonders hervorzuheben ist das Minimum bei ungefähr vier Gliedern in der Seitenkette, das überraschend gut mit dem Experiment übereinstimmt. Doch erhalten sie mit  $d = \varrho/\sqrt{6}$  einen anderen Wert für die Konstante  $\Phi$ , und zwar  $11,3$  bzw.  $10,3 \cdot 10^{23}$  für Tetrachlorkohlenstoff und Benzol als Lösungsmittel. Allerdings haben sie  $\varrho$  unter der Annahme völlig ungehinderter Rotation um die Valenzbindungen errechnet, was sicher zu kleine Molekülabmessungen und dementsprechend zu große Werte für die Konstante  $\Phi$  liefert. Eine Aufweitung des Knäuels auf etwa 1,7 würde schon den Floryschen Wert  $2,1 \cdot 10^{23}$  ergeben.

Man hat also den Eindruck, daß Gl. (1) den allgemeinen Verlauf der Viskositätszahl mit dem Molekulargewicht und auch den Einfluß von Verzweigungen in einigen speziellen Fällen befriedigend wiedergieben vermag. Deshalb soll im folgenden dieses Verhalten an einigen weiteren Systemen untersucht werden.

### Lineare Kette

Bei freier Drehbarkeit um die Valenzbindung ist der quadratische Mittelwert des Endpunktabstandes des  $P$ -mers, d. h. einer Kette mit  $(P-1)$  Gliedern,

$$d^2 = b^2 \frac{(P-1)(1 - \cos^2 \alpha) - 2 \cos \alpha + 2 \cos^P \alpha}{(1 - \cos \alpha)^2} \quad (2)$$

mit  $b$  = Länge des Kettengliedes und  $\alpha = 180 - \beta$  ( $\beta$  = Valenzwinkel). Für ein solches Modell ist der Verlauf der Viskositätszahl mit dem Polymerisationsgrad  $P$  in Abb. 1 für verschiedene  $\alpha$  wiedergegeben. Nach einem verhältnismäßig kurzen Anfangsstück, wo die Viskosität steil ansteigt, kommt man schnell zum asymptotischen Teil mit dem Quadratwurzelgesetz. Die Paraffinkette mit  $\cos \alpha = 1/3$  (ohne Rotationsbehinderung) fängt mit der Steigung 1,4 an (Übergang vom Methan zu Äthan), erreicht das lineare Verhalten beim Übergang vom Propan zum Butan und das Wurzelgesetz bei etwa zwanzig Kettengliedern. Selbstverständlich darf man dieses Ergebnis nicht zu wörtlich nehmen, da bei den ersten Gliedern der polymeren Reihe die Abmessungen des monomeren Restes und der Lösungsmittelmoleküle die Dimensionen der Wirkungskugel des gelösten Moleküls noch ganz wesentlich beeinflussen.

Die Rotationsbehinderung hat eine zusätzliche Aufweitung des Molekülknotens zur Folge. Der

Verlauf des quadratischen Mittelwertes des Endpunktabstandes ist nicht grundsätzlich von dem bei völlig freier Drehbarkeit um die Valenzbindung verschieden. Dementsprechend sind auch die Viskositätsfunktionen in allen wesentlichen Zügen den in Abb. 1 dargestellten Kurven ähnlich, nur verschiebt sich der Übergang zum asymptotischen Verhalten zu höheren Polymerisationsgraden.

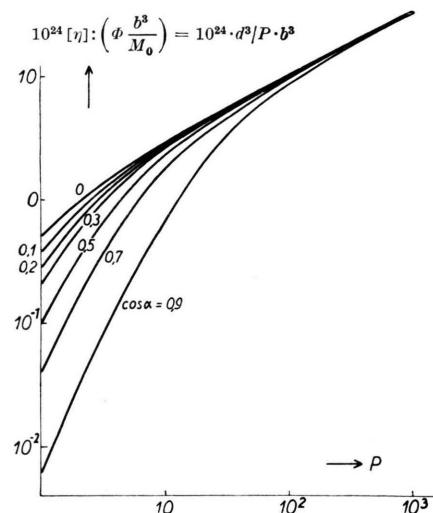


Abb. 1. Relative Viskositätszahl

$$10^{24} [\eta] : (\Phi b^3 / M_0) = 10^{24} \cdot d^3 / P \cdot b^3$$

für statistische Knäuel mit Valenzwinkel  $\beta = 180 - \alpha$ .

Einen allgemeinen Überblick über die Verhältnisse bei unverzweigten Kettenmolekülen gibt das von Kratky und Porod<sup>5</sup> eingeführte Modell mit Persistenzlänge  $a$ . Das mittlere Längenquadrat ist

$$d^2 = 2a^2(x - 1 + e^{-x}) \quad (3)$$

mit  $x = L/a$ ,  $L$  = Länge des Fadens. Die Viskositätszahl wird dann gleich

$$[\eta] = \Phi \cdot \frac{2^{3/2} a^2 b}{M_0} \cdot \frac{(x - 1 + e^{-x})^{3/2}}{x} \quad (4)$$

mit  $b = L/P$  = Länge des Monomers. Der Verlauf von  $(x - 1 + e^{-x})^{3/2}/x$  ist in Abb. 2 in doppeltlogarithmischem Maßstabe aufgetragen.

Aus Abb. 1 und 2 ist zu entnehmen, daß nach dem Floryschen Ansatz lineare, unverzweigte Kettenmoleküle eine Viskositätsfunktion ergeben, die zuerst ziemlich steil anwächst, die jedoch ziemlich bald in das asymptotische Wurzelgesetz übergeht.

<sup>5</sup> O. Kratky u. G. Porod, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **68**, 1106 [1949]. G. Porod, Mh. Chem. **80**, 251 [1949].

Durch Einführung einer besseren Abstandsstatistik, die sowohl die Raumerfüllung wie auch die Wechselwirkung der Kettenglieder untereinander und mit dem Lösungsmittel berücksichtigt, erhält man in der Regel ein überlineares Anwachsen des Abstandsquadrates<sup>5a</sup>

$$d^2 = A \cdot M^{1+\varepsilon} \quad (5)$$

und dementsprechend einen etwas größeren Exponenten als  $1/2$  in der Viskositätsfunktion für große  $M$

$$[\eta] = \Phi \cdot A^{3/2} M^{(1+3\varepsilon/2)}. \quad (6)$$

Ein derartiges Verhalten zeigen z.B. die Paraffine. Bei den Anfangsgliedern  $C_{17}$  bis  $C_{34}$  in  $CCl_4$  bei  $25^\circ C$  hat man nach Meyer und van der Wyk<sup>6</sup>

$$[\eta] = 14,55 \cdot 10^{-3} M - 1,598,$$

während bei höheren Molekulargewichten,  $M = 1300$  bis 76000 in Xylol bei  $75^\circ C$ , das Exponentialgesetz<sup>7</sup>

$$[\eta] = 0,135 \cdot M^{0,63}$$

die Messungen gut wiedergibt. Bei doppeltlogarithmischer Auftragung (Abb. 3) ist die Ähnlichkeit mit Abb. 1 und 2 nicht zu erkennen. Die größere

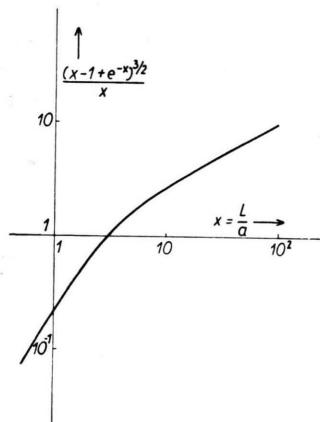


Abb. 2. Relative Viskositätszahl  $10^{24} [\eta]$ :  $(2^{3/2} \Phi a^2 b / M_0)$  für den Knäuel mit Persistenzlänge  $a$ .

Neigung der experimentellen Kurve bei großem  $M$  deutet auf die mit dem Polymerisationsgrad wachsende Aufweitung des Molekülknotens, dessen Ab-

<sup>5a</sup> A. Peterlin, Int. Kongreß „Les grosses molécules en solution“, Paris 1948, S. 70.

<sup>6</sup> K. H. Meyer u. A. v. d. Wyk, Helv. Chim. Acta 18, 1067 [1935]; Kolloid-Z. 76, 278 [1936].

<sup>7</sup> I. Harris, J. Polymer Sci. 8, 353 [1952]. Die Molekulargewichte sind osmotische Mittelwerte unfraktionierter Muster mit ziemlich schwankendem Verzweigungsgrad. Nur das Polymethylen ist unverzweigt.

messungen nicht mehr nach der primitiven Irrflugstatistik ohne Berücksichtigung der Raumerfüllung und der Wechselwirkung der Kettenglieder und des Lösungsmittels berechnet werden können.

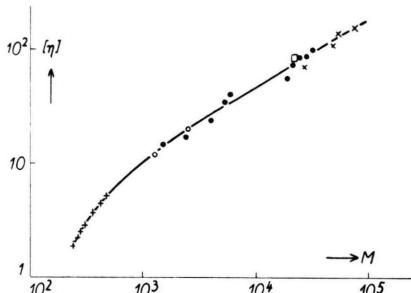


Abb. 3. Viskositätszahl für Polyäthylene: + Paraffine nach Meyer und van der Wyk (in  $CCl_4$  bei  $25^\circ C$ ), □ Polymethylen (in Xylol bei  $95^\circ C$ ), ○ Polyäthylenwachse, × ICI Polyäthylene, ● ICI Alkathene (in Xylol bei  $75^\circ C$ ) nach Harris.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den sehr genau gemessenen Polymethylmethacrylaten<sup>8</sup> und Polystyrolen<sup>9</sup>. Hier ist die Viskositätskurve am Anfang wesentlich flacher als im asymptotischen Bereich, in ausgesprochenem Gegensatz zu dem von der Theorie für lineare Ketten verlangten Verlauf.

### Verzweigte Ketten

Schon bei der Berechnung der Viskosität nach dem Modell des völlig durchspülten statistischen Knäuels hat Kramers<sup>10</sup> die Proportionalität von  $[\eta]$  mit dem mittleren Quadrat des Trägheitsradius  $\varrho$  des Fadenmoleküls gefunden. Bei linearen Fäden kann man in der Regel wegen der für völlig frei beweglichen Kettenglieder und großer Gliederzahl gültigen Beziehung  $d^2 = 6\varrho^2$  die etwas umständlichere Berechnung von  $\varrho$  ganz umgehen und sich mit der Bestimmung von  $d$  allein begnügen, wie das z.B. auch bei der Floryschen Formulierung Gl. (1) der Fall ist. Bei verzweigten Molekülen ist das nicht mehr erlaubt, und man hat die Gl. (1) durch

$$[\eta] = \Phi \cdot 6^{3/2} \cdot \frac{\varrho^3}{M} = 14,7 \Phi \frac{\varrho^3}{M} \quad (7)$$

<sup>8</sup> K. G. Schön u. G. V. Schulz, Z. phys. Chem. 2, 197 [1954]. — G. Meyerhoff, Vortrag auf dem Int. Makromol. Kongreß, Turin 1954.

<sup>9</sup> H. Marzolph u. G. V. Schulz, Makromol. Chem. 13, 120 [1954].

<sup>10</sup> H. A. Kramers, Physica 11, 1 [1943]; J. Chem. Phys. 14, 415 [1946].

zu ersetzen. Brini und Benoit<sup>4</sup> gehen da noch weiter und setzen  $\varrho$  gleich dem Radius einer äquivalenten undurchlässigen Kugel und erhalten mit dem Einsteinschen Wert 2,5 für die Viskositätszahl

$$[\eta] = 2,5 \frac{4\pi \varrho^3}{3} \cdot \frac{N_L}{M} = 16,8 \cdot 10^{23} \frac{\varrho^3}{M}. \quad (8)$$

Da sie bei der Abstandsstatistik nur die Einschränkung durch den Valenzwinkel berücksichtigen, was natürlich zu kleine Molekülabmessungen liefert, erhalten sie aus der gemessenen Viskositätszahl um den Faktor 1,38 (in  $\text{CCl}_4$ ) bzw. 1,34 (in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) zu große Werte für  $\varrho$ . Ohne gleich auf diese von vornherein zu erwartende Unstimmigkeit einzugehen, sei jedoch die Güte der Wiedergabe des Verlaufes der Viskositätszahl in Abhängigkeit von der Länge der Seitenkette hervorgehoben.

Der Trägheitsradius ist definiert als

$$\sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle r_{jk}^2 \rangle = b^2 \left\{ \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{(N-1)N(N+1)}{3} - \frac{2 \cos \alpha}{(1 - \cos \alpha)^4} \cdot [N(N-1) - 2(N-1)(N+1) \cos \alpha + N(N+1) \cos^2 \alpha - 2 \cos^{N+1} \alpha] \right\} = R_{N-1} \quad (11)$$

bzw.

$$\frac{R_N}{b^2} = \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \cdot \frac{N(N+1)(N+2)}{3} - \frac{2 \cos \alpha}{(1 - \cos \alpha)^4} \cdot [N(N+1) - 2N(N+2) \cos \alpha + (N+1)(N+2) \cos^2 \alpha - 2 \cos^{N+2} \alpha]. \quad (11 \text{ a})$$

Bei verzweigter Kette hat man diese in so viele lineare Teilketten ( $\Sigma R$ ) zu zerlegen, daß jedes Glied mit jedem anderen wenigstens einmal verbunden wird. Dadurch wird die Kette an fast allen Stellen mehrfach belegt, und man hat nun so viele lineare Teilketten ( $\Sigma R'$ ) abzuziehen, daß jede doppelte oder sogar mehrfache Verbindung zweier Kettenglieder vermieden wird. Man erhält dann

$$\varrho^2 = \frac{1}{2N^2} (\Sigma R - \Sigma R'). \quad (12)$$

Es läßt sich so der Trägheitsradius für beliebig verzweigte Ketten verhältnismäßig einfach berechnen, wenn nur für alle Teilketten dieselbe Gl. (11 a) benutzt werden kann, d. h. wenn der Abstand  $b$  und der Winkel  $\alpha$  für alle Teile des verzweigten Moleküls den gleichen Wert besitzt.

Für das Molekül des Polymethylmethacrylates kann nun folgendes vereinfachte Modell aufgestellt

$$\varrho^2 = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^N m_j \langle r_{0j}^2 \rangle, \quad (9)$$

wo  $r_{0j}$  den Vektor vom Schwerpunkt zum  $j$ -ten Massenpunkt,  $N$  die Zahl der Massenpunkte und die eckige Klammer  $\langle \rangle$  den Mittelwert über alle möglichen Molekülfürfigurationen bedeutet. Sind alle Massen gleich, dann läßt sich Gl. (9) in eine für die Rechnung viel bequemere Form überführen

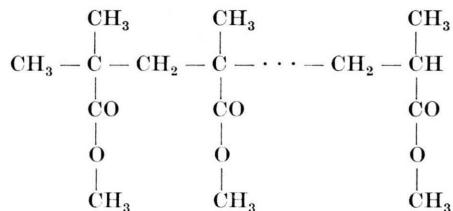
$$\varrho^2 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle r_{0j}^2 \rangle = \frac{1}{2N^2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle r_{jk}^2 \rangle, \quad (10)$$

wo  $r_{jk}$  den Abstand zwischen der  $j$ -ten und der  $k$ -ten Masse bedeutet. Bei einer linearen Kette mit  $N$  gleichen Kettenpunkten, d. h. mit ( $N-1$ ) Gliedern, ist die doppelte Summe leicht auszurechnen. Nach Benoit<sup>4</sup> ergibt sich bei Berücksichtigung des Valenzwinkels

$$\sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle r_{jk}^2 \rangle = b^2 \left\{ \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{(N-1)N(N+1)}{3} - \frac{2 \cos \alpha}{(1 - \cos \alpha)^4} \cdot [N(N-1) - 2(N-1)(N+1) \cos \alpha + N(N+1) \cos^2 \alpha - 2 \cos^{N+1} \alpha] \right\} = R_{N-1} \quad (11)$$

$$\frac{R_N}{b^2} = \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \cdot \frac{N(N+1)(N+2)}{3} - \frac{2 \cos \alpha}{(1 - \cos \alpha)^4} \cdot [N(N+1) - 2N(N+2) \cos \alpha + (N+1)(N+2) \cos^2 \alpha - 2 \cos^{N+2} \alpha]. \quad (11 \text{ a})$$

werden. Es soll nur der Kopf-zu-Schwanz-Typus



vorliegen. Alle Kettenpunkte seien völlig gleichwertig, d. h. ihre Masse sei

$$100/6 \text{ ME}^{11},$$

der Abstand zwischen den Kettenatomen  $b = 1,54 \text{ \AA}^{12}$  und der Valenzwinkel  $\cos \alpha = 1/3^{13}$ . Ferner sollen auch Rotationsbehinderung und Raumerfüllungseffekt vernachlässigt werden, so daß für den quadratischen Mittelwert  $\langle r_{jk}^2 \rangle$  die Gl. (2) gilt. Für die Quadratsumme der Teilkette berechnet man nach Gl. (11 a)

<sup>11</sup> Man hat folgende Massenzahlen: C = 12,  $\text{CH}_2$  = 14

$\text{CH}_3$  = 15, O = 16, CO = 28.

<sup>12</sup> Man hat  $\text{CC} = 1,543 \text{ \AA}$ ,  $\text{CO} = 1,43 \text{ \AA}$ .

<sup>13</sup> Man hat  $\cos \alpha_c = 1/3$ ,  $\cos \alpha_0 = 0,39$ .

$$\frac{R_N}{b^2} = \frac{2}{3} N(N+1)(N+2) - \frac{27}{3} \left[ N(N+1) - \frac{2}{3} N(N+2) + \frac{1}{9} (N+1)(N+2) - 2 \left( \frac{1}{3} \right)^{N+2} \right]. \quad (13)$$

Es sind nun nur noch die Teilsummen nach Gl. (12) zu bestimmen.

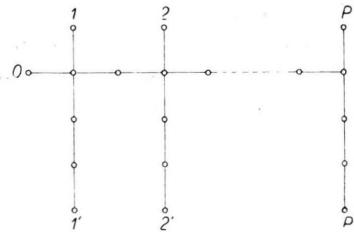


Abb. 4. Modell des Polymethylmethacrylat-Moleküls.

Wie man dabei vorzugehen hat, soll an den Teilstrecken vom Endpunkt 0 (Abb. 4) gezeigt werden. Die erste Teilstrecke 01 gibt  $R_2$ , die zweite 01'  $R_4$ , doch ist der Teil von 0 bis zur Verbindungsstrecke 11' doppelt belegt, so daß man  $R_1$  abzuziehen hat.

$$R_2 + R_4 - R_1.$$

Die Verbindung von 0 mit 2 und 2' liefert  $R_4 + R_6$ . Wegen der doppelten Belegung hat man noch  $R_1$  und  $R_3$  abzuziehen:

$$R_4 + R_6 - R_1 - R_3.$$

Man erhält so

$$-2R_1 + R_2 - 2R_3 + 2R_4 - \dots - R_{2P-1} + 2R_{2P} + R_{2P+2}.$$

Ähnlich sind die Teilstrecken von den übrigen Endpunkten 1, 1', 2, ..., P zu behandeln. Doch ist

dabei zu berücksichtigen, daß es jetzt keine unbelegten Teile mehr gibt. So hat man z.B. beim Endpunkt 1 schon bei der Teilstrecke 11' mit dem Beitrag  $R_4$  die beiden Teilstrecken  $R_1$  und  $R_3$  zu subtrahieren. Das gleiche gilt für 12, so daß man von beiden als Endbeitrag

$$2R_4 - 2R_1 - 2R_3$$

erhält. Die Strecke 12' liefert  $R_6$ . Abzuziehen hat man nun  $R_3$  und  $R_5$  weniger  $R_2$ , damit wirklich nur die neuen Punktpaare, die bisher noch nicht aufgetreten sind, berücksichtigt werden. Zusammen mit der Strecke 13 hat man dann den Beitrag

$$2R_6 - 2R_3 - 2R_5 + 2R_2.$$

So geht es weiter bis zur letzten Strecke 1P' mit

$$R_{2P+2} - R_{2P-1} - R_{2P+1} + R_{2P-2}.$$

Der gesamte Beitrag der Teilstrecken aus dem Endpunkten 1 lautet daher

$$\begin{aligned} &-2R_1 + 2R_2 - 4R_3 + 4R_4 - \dots \\ &\quad - 4R_{2P-3} + 3R_{2P-2} - 3R_{2P-1} \\ &\quad + 2R_{2P} - R_{2P+1} + R_{2P+2}. \end{aligned}$$

Durch Summation der Beiträge aller Endpunkte erhält man dann nach einfacher Rechnung die Trägheitsradien für die einzelnen Glieder der polymeren Reihe.

Für das Monomer mit sechs Kettenpunkten und fünf Kettengliedern hat man

$$\varrho_1^2 = \frac{b^2}{72} (-2R_1 + R_2 - R_3 + 2R_4),$$

$$\text{für das Dimer } \varrho_2^2 = \frac{b^2}{72 \cdot 4} \cdot (-5R_1 + 3R_2 - 7R_3 + 5R_4 - 3R_5 + 3R_6 + R_8),$$

$$\text{für das Trimer } \varrho_3^2 = \frac{b^2}{72 \cdot 9} \cdot (-7R_1 + 7R_2 - 14R_3 + 9R_4 - 11R_5 + 7R_6 - 3R_7 + 5R_8 + R_{10}),$$

für das Tetramer

$$\varrho_4^2 = \frac{b^2}{72 \cdot 16} \cdot (-9R_1 + 11R_2 - 20R_3 + 15R_4 - 20R_5 + 12R_6 - 11R_7 + 10R_8 - 3R_9 + 5R_{10} + R_{12})$$

bzw. für das P-mer ( $P \geq 5$ )

$$\begin{aligned} \varrho_P^2 = \frac{b^2}{72 \cdot P^2} &[-(2P+1)R_1 + (4P-5)R_2 - (6P-4)R_3 + (6P-9)R_4 - (8P-12)R_5 + (7P-16)R_6 \\ &\quad - (8P-20)R_7 + (8P-24)R_8 - \dots - 20R_{2P-3} + 16R_{2P-2} - 11R_{2P-1} + 10R_{2P} \\ &\quad - 3R_{2P+1} + 5R_{2P+2} + R_{2P+4}]. \end{aligned} \quad (14)$$

Für großes  $P$  kann die Summe von  $R_5$  bis  $R_{2P}$  durch ein Integral ersetzt werden. Vernachlässigt man noch den Summanden  $\cos^{N+2}\alpha$  in Gl. 13, dann hat man

$$\varrho P^2 = \frac{b^2}{72} \left( 48 P + 124,67 + \frac{135,92}{P} - \frac{849}{P^2} \right). \quad (15)$$

Schon bei  $P = 10$  stimmt der Trägheitsradius nach Gl. (11) bis auf wenige Prozent mit dem genauen Wert nach Gl. (14) überein.

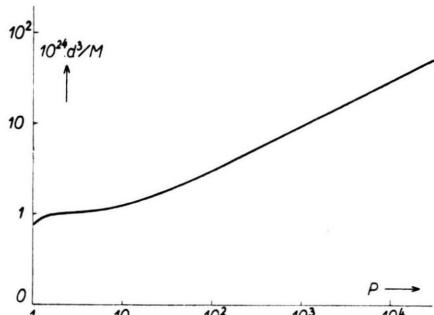


Abb. 5. Nach dem Modell (Abb. 4) für PMMA berechnete Viskositätszahl  $[\eta]$ :  $0,21 = 10^{24} \cdot d^3/M$ .

Setzt man die so berechneten  $\varrho$  in die Gl. (7) ein, so erhält man den in Abb. 5 dargestellten Verlauf der Viskositätszahl als Funktion des Molekulargewichtes. Die Kurve hat sehr viel Ähnlichkeit mit der von Schön, Schulz und Meyerhoff<sup>8</sup> gemessenen Kurve (Abb. 6). In beiden Fällen hat man einen steilen Anstieg vom Monomer zum Oligomer, dann ein verhältnismäßig flaches Stück,

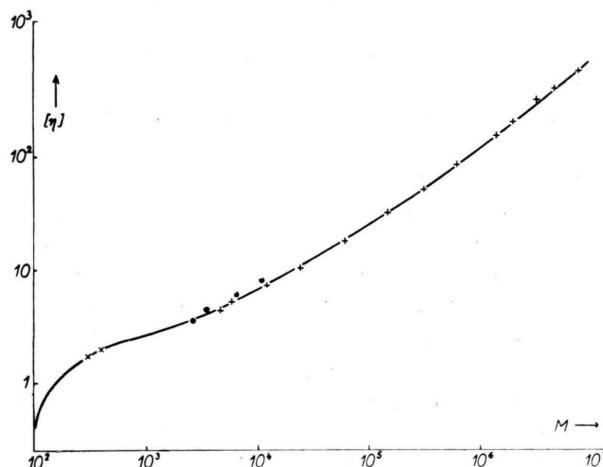


Abb. 6. Experimentelle Werte der Viskositätszahl für PMMA in Aceton nach Schön, Schulz und Meyerhoff. Das Monomer ist Methylisobutyryl (Peterlin). Auf der Ordinate bei der Einmündung der Kurve befindet sich noch ein + - Meßpunkt.

das mit steigendem Molekulargewicht in den steilen asymptotischen Teil (Potenzgesetz mit konstanten Exponenten) übergeht. Doch ist die Neigung der experimentellen Kurve 0,73, der errechneten nur 0,5, was auf die einfache Irrflugsstatistik ohne Berücksichtigung der Raumerfüllung und der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zurückzuführen ist.

Ganz grob könnte man versuchen, die ganze Kurve um den Beitrag  $M^{0,23} = M^{3\varepsilon/2}$  zu heben (Abb. 7). Man erhält dann eine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen der experimentellen und „theoretischen“ Kurve. Doch ist dieses Verfahren nicht gut begründet und soll hier nur der Vollständigkeit wegen erwähnt werden.

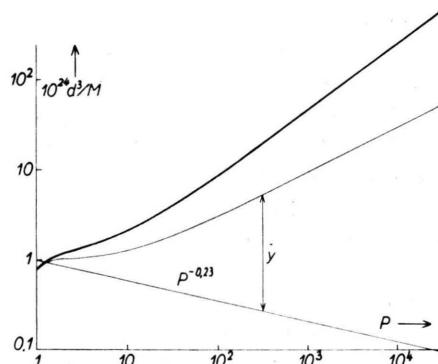


Abb. 7. Viskositätskurve aus Abb. 5 nach vertikaler Verschiebung um  $P^{3\varepsilon/2} = P^{0,23}$ .

Weiter erfolgt der Übergang zum asymptotischen Teil bei der gemessenen Kurve später als bei der theoretischen, auch die Neigung im Anfangsteil ist bei der ersten größer als bei der zweiten.

Besonders groß ist der Unterschied beider Kurven beim Übergang vom Monomer zum Dimer. Nun ist man in diesem Falle schon außerhalb der zu erwartenden Gültigkeit der Hydrodynamik. Bei einer Lösung des PMMA im Monomer hätte man für  $P = 1$  auch  $[\eta] = 0$ , was durch Gl. (1) nicht wiederzugeben ist. Beim Benzol als Lösungsmittel erhält man sogar  $[\eta] = -0,668 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Dieses Verhalten könnte man durch eine Erweiterung von Gl. (1) zu

$$[\eta] = \Phi \frac{d^3 - V_0}{M} \quad (16)$$

beschreiben, wo  $V_0$  gerade das effektive  $d_0^3$  des Lösungsmittelmoleküls darstellt. Nach Gl. (16) verschwindet die Viskositätszahl des reinen Lösungsmittels, und das Auftreten negativer Werte wird verständlich. Der Verlauf von  $[\eta]$  in Abb. 5 wird

bei kleinem  $M$  wesentlich steiler, insbesondere der Übergang vom Monomer wird ähnlicher der gemessenen Kurve. Doch werden die Absolutwerte noch kleiner, was ein größeres  $\Phi$  verlangen würde. Bei großem  $M$  ist dagegen der Einfluß des Gliedes  $-V_0$  sehr bald verschwindend klein.

Eine bessere Einsicht in die Gründe für den Unterschied zwischen der gemessenen und der berechneten Kurve erhält man bei Betrachtung der Moleküldurchmesser. Einerseits hat man nach Gl. (1)

$$d_\eta^3 = \frac{[\eta] \cdot M}{\Phi}, \quad (17)$$

woraus der viskosimetrische Durchmesser  $d$  unter der Annahme<sup>3</sup>  $\Phi = 1,68 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  berechnet wurde. Andererseits wurde Gl. (7) die Beziehung  $d_\varrho = \varrho / 6$  zugrunde gelegt. Der Verlauf von  $d_\eta$  und  $d_\varrho$  ist in Abb. 8 eingezeichnet. Der Abstand zwischen beiden Kurven ist ziemlich konstant gleich 0,3. Das könnte man in der Weise deuten, daß der experimentelle Durchmesser des Moleküls ungefähr doppelt so groß ist wie der berechnete, bei dem die gewiß vorhandene Rotationsbehinderung völlig unberücksichtigt geblieben ist. Doch kann dieser Schluß bei den ersten Gliedern einer genauen Kritik nicht standhalten. Vergleicht man nämlich die berechneten effektiven Durchmesser mit der größten Länge  $l_{\max}$  im Molekül, so sieht man, daß bis zu  $P=5$  eine so große Aufweitung nicht möglich ist (Tab. 1).

$P$	$d_\varrho$ [Å]	$l_{\max}$ [Å]	$d_\eta$ [Å]	$d_v$ [Å]	$d_\varrho + \delta$ [Å]
1	4,18	5,03	5,41	6,42	13,27
2				8,34	
3	6,80	10,06	14,59	9,22	15,89
4				10,15	
5	8,19	15,09	18,45	10,93	17,28
10	10,77	27,67	24,95	13,77	19,86

Tab. 1. Dimensionen der Oligomere.

Doch ist das Molekül außerordentlich dicht gepackt. Berechnet man seinen Durchmesser aus der Dichte des Monomers (Methylisobutyryat) unter der Annahme der dichtesten Kugelpackung, so bekommt man die Werte  $d_v$ , die durchaus beträchtlich über den  $d_\varrho$ -Werten aus dem Trägheitsradius liegen. Man hat den Eindruck, daß die Oligomere wirklich undurchdringliche Kugeln darstellen, an denen das Lösungsmittel haftet. In diesem Falle wäre es aber angebracht, als effektiven Durchmes-

ser des gelösten Moleküls den Durchmesser der Wirkungssphäre zu nehmen, also

$$d_{\text{eff}} = d_\varrho + \delta, \quad (18)$$

wo  $\delta$  die Summe aus dem Durchmesser der  $\text{CH}_3$ -Gruppe und des Lösungsmittelmoleküls bedeutet. Bei Aceton hätte man dann

$$\delta = 3,53 + 5,56 = 9,09 \text{ Å}.$$

Die Werte von  $d_{\text{eff}}$  sind in Abb. 8 eingetragen.

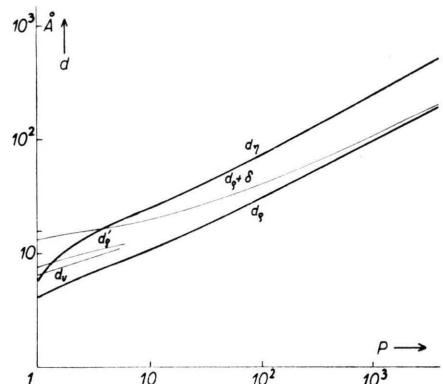


Abb. 8. Der Durchmesser des PMMA-Moleküls:  $d_\eta$  bestimmt aus  $[\eta]_{\text{exp}}$ ,  $d_\varrho$  aus  $\varrho$ ,  $d_v$  aus dem Volumen des Moleküls,  $d' = d_\varrho + d_{\text{CH}_3}$ .

Der Unterschied zwischen  $d_\eta$  und  $d_{\text{eff}}$  ist nun höchstwahrscheinlich nur der Aufweitung des Makromoleküls wegen der Rotationsbehinderung und des Platzmangels zuzuschreiben. Es besteht leider keine allgemein gültige Formel, die diese Einflüsse einwandfrei und allgemein berücksichtigen würde. Deshalb soll eine weitere Betrachtung hier ausbleiben.

Bei der Berechnung ist ein Modell mit reiner Kopf-zu-Schwanz-Struktur zugrunde gelegt worden. Tatsächlich hat man immer eine Mischung von beiden Typen Kopf-zu-Schwanz und Kopf-zu-Kopf mit Schwanz-zu-Schwanz. Das dürfte bei den Oligomeren die Verhältnisse beträchtlich beeinflussen, während es bei längeren Ketten sicher nicht viel ausmacht. Der allgemeine Charakter der Viskositätskurve wird jedoch dadurch nicht geändert. Deshalb ist dieser „gemischte“ Fall hier ganz unberücksichtigt geblieben.

Ziemlich ähnliche Verhältnisse liegen bei Polystyrol<sup>9</sup> und bei Polyisobutylen<sup>14, 8</sup> vor, wo die Seitenketten den Verlauf der Viskositätszahl bei klei-

<sup>14</sup> W. R. Krigbaum u. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1775 [1953]. T. G. Fox u. P. J. Flory, J. Phys. Coll. Chem. **53**, 197 [1947].

nem Polymerisationsgrad wesentlich beeinflussen. Die Experimente liefern eine Kurve, die ungefähr so wie die von PMMA aussieht, nur der Übergang zum asymptotischen Verhalten tritt schon bei kleinerem PG auf, was aus der Kleinheit der Seitenkette leicht zu verstehen ist. So setzt das Potenzgesetz bei PMMA, Polystyrol und Polyisobutylen bei ungefähr  $M = 10^5$ ,  $10^4$  und  $6 \cdot 10^3$  ein.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Florysche Gl. (1) mit den Erweiterungen Gl. (7) und (18) den gesamten Verlauf der Viskositätskurve einer polymeren Reihe im Falle linearer und

verzweigter Ketten wiederzugeben gestattet, wenn man die richtige Abstandsstatistik in der Kette bei der Berechnung des Trägheitsradius verwendet.

Charakteristisch für lineare Ketten ist der monotone Abfall der Neigung der Viskositätskurve mit dem PG, während verzweigte Ketten, wenn man vom Verhalten des Monomers und der niedrigsten Oligomere absieht, einen stetigen Anstieg zeigen. Durch Berücksichtigung eines geeigneten Eigenvolumens der Lösungsmittelmoleküle könnte man vielleicht nach Gl. (16) sogar eine Extrapolation bis zum Monomer erreichen.

## NOTIZEN

### Zur Berechnung der statischen Coulomb-Einflüsse auf $\beta$ -Spektren

Von S. Flügge und W. Jekeli

Institut für Struktur der Materie, Marburg (Lahn)  
(Z. Naturforsch. **10a**, 419—420 [1955]; eingegangen am 18. April 1955)

Die Fermische Theorie des  $\beta$ -Zerfalls<sup>1</sup> führt bekanntlich zu einer Formel für die Zerfallswahrscheinlichkeit, welche konventionell geschrieben wird

$$P(W) dW = g^2/2 \pi^3 F(Z, W) (W_0 - W)^2 \sqrt{W^2 - 1} W dW.$$

Hierin wird die Fermi-Funktion  $F \equiv 1$  für  $Z=0$ .  $W$  ist die Energie des Elektrons unter Einschluß der Ruhenergie in Einheiten der letzteren, und  $W_0$  die obere Grenzenergie des  $\beta$ -Spektrums in der gleichen Normierung.

Die Funktion  $F$  ist bereits von Fermi<sup>1</sup> roh berechnet worden; dabei wurde der Mittelwert der Diracschen Wellenfunktion des Elektrons über das Kerninnere durch deren Wert an der Kernoberfläche ersetzt und für die Wellenfunktion die Dirac-Lösung im Felde eines nicht abgeschirmten punktförmigen Kernes verwendet. Da beide Voraussetzungen nicht exakt erfüllt sind und insbesondere bei schweren Kernen und kleinen Energien merklich falsch sein können, sind bereits mehrfach Korrekturen in der Literatur berechnet worden: Die Frage der endlichen Kernausdehnung ist dabei bisher im Hintergrunde geblieben, während die Abschirmung des Kernfeldes durch die Elektronenhülle zuerst von Ch. und S. Flügge<sup>2</sup> und später von Reitz<sup>3</sup> untersucht worden ist. Entsprechend dem Interesse der damaligen Epoche wurden die Rechnungen vornehmlich oberhalb von 25 keV Elektron-Energie angestellt.

Das Thema wurde von uns wieder aufgegriffen. Die Abschirmung wurde unter Verwendung eines Tho-

mas-Fermi-Feldes durch numerische Integration der Dirac-Gleichungen für den  $S_{1/2}$ - und  $P_{1/2}$ -Zustand behandelt. Die Rechnungen wurden für  $Z=83$  ausgeführt im Hinblick auf neuere Messungen<sup>4</sup> an dem sehr weichen  $\beta$ -Strahler RaD. In Abb. 1 ist das Ergebnis im Vergleich zu den von Reitz berechneten Werten aufgetragen.  $F_C(Z, W)$  bedeutet die konventionelle Fermi-Funktion für das nicht abgeschirmte Coulomb-Feld,  $F_{TF}$  die entsprechende, im Thomas-Fermi-Feld berechnete Funktion. Man sieht, daß selbst für die kleinste Energie von 2 keV der Effekt nur 7% beträgt ( $F_{TF}/F_C=0,930$ ), so daß von dieser Seite her kaum sehr entscheidende Verzerrungen in der Form des Spektrums, auch bei weichen  $\beta$ -Strahlern, zu erwarten sind, wenn diese auch für genauere Diskussionen berücksichtigt werden sollten.

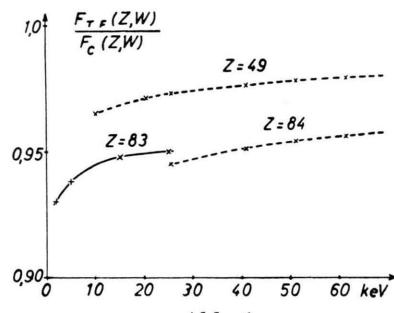


Abb. 1.

Geprüft wurde ferner der Einfluß der endlichen Ausdehnung des Atomkernes auf die Fermi-Funktion. Das Fermische Verfahren der Verwendung der Werte der Coulomb-Feld-Lösung an der Kernoberfläche schien besonders im Hinblick auf die logarithmische Singularität dieser Lösung für  $r=0$  bedenklich. Es wurde daher die Lösung der Dirac-Gleichungen für ein Po-

<sup>1</sup> E. Fermi, Z. Phys. **88**, 161 [1934].

<sup>2</sup> Ch. u. S. Flügge, Z. Naturforsch. **2a**, 6 [1947].

<sup>3</sup> J. R. Reitz, Phys. Rev. **77**, 10 [1950].

<sup>4</sup> E. Huster, Z. Phys. **136**, 303 [1953].