

## Steifheit von Fadenmolekülen und deren Bestimmung aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung verdünnter Lösungen

VON WERNER KUHN und HANS KUHN

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

### 1. Qualitatives über Gestalt und Gestaltänderung der Fadenmoleküle in Lösung

Es ist bekannt, daß eine große Anzahl hochmolekularer Stoffe aus Fadenmolekülen besteht. Es sind dies Moleküle, bei denen eine große Anzahl von Atomen oder Atomgruppen linear miteinander zu einer Kette verbunden sind. Beispiele hierfür sind Kautschuk, Polystyrol, Cellulose und deren Derivate sowie viele Eiweißverbindungen. In sehr vielen Fällen ist die Gestalt, welche solche Moleküle annehmen, wenn sie in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden, die sogenannte statistische Knäuelgestalt<sup>1</sup>. Es ist dies die Gestalt eines sehr lose gebauten Knäuels, wie sie beispielsweise durch Abb. 1 veranschaulicht wird. Wir werden sehen, daß außer der Gesamtlänge des Fadens der Abstand zwischen den beiden Fadenenden, welchen wir mit  $h$  bezeichnen werden, eine wichtige Größe ist, durch welche die verschiedensten Eigenschaften des Fadens bzw. der Suspension bestimmt werden.

Man hat sich dabei vorzustellen, daß die von einem Fadenmolekül verwirklichte Knäuelgestalt und damit auch der Abstand  $h$  dauernden Veränderungen unterworfen ist; es rührt dies daher, daß ein Teil des Moleküls um eine gegebene Valenzrichtung als Achse mehr oder weniger frei gegenüber dem Rest des Moleküls drehbar ist. Durch solche nach Art der Brownschen Bewegungen erfolgende Drehungen um die über den Molekülfaden verteilten Drehachsen wird die Gestalt des Fadens geändert, und zwar, wie ersichtlich, um so rascher, je höher die Temperatur und je vollkommener die freie Drehbarkeit um die Valenzrichtungen als Achsen ist.

Da aber die Temperatur endlich und die Drehbarkeit unvollkommen ist und da sich der Faden außerdem in einem Lösungsmittel befindet, welches raschen Bewegungen der Fadenteile eine äußere Viskosität entgegengesetzt, ist es naheliegend, die

Frage zu stellen, wie rasch die Konstellationsänderungen eines gegebenen Fadenmoleküls erfolgen werden. Es zeigt sich, daß solche Fragen auf Grund von Beobachtungen über die Viskosität einerseits, die Strömungsdoppelbrechung verdünnter Lösungen andererseits beantwortet werden können<sup>2,13</sup>. Wir werden beispielsweise sehen, daß ein Molekül von Polystyrol vom Polymerisationsgrad 1500 in Cyclohexanon als Lösungsmittel ungefähr  $10^{-4}$  sek benötigt, um seine Konstellation vollständig zu ändern. Diese Zeit, die wir als Makrokonstellationswechselzeit bezeichnen werden, hängt ihrerseits mit der sogenannten Formzähigkeit des Fadenmoleküls zusammen, d. h. mit dem Widerstand, den der Faden einer raschen Konstellationsänderung entgegengesetzt.

Um diese Größen richtig definieren und ihre Bestimmung aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung verstehen zu können, ist es notwendig, über die Kennzeichnung der Fadenmoleküle und über deren Gestalt in ruhender Lösung einige bestimmte Angaben vorzuschicken.

### 2. Polymerisationsgrad; statistisches Fadenelement

Um die Molekülgröße eines hochpolymeren Stoffes zu kennzeichnen, gibt man gewöhnlich den Polymerisationsgrad  $Z$  an, d. h. die Anzahl von monomeren Resten, welche linear zu einem Faden verknüpft sind. Anstatt dessen gibt man oft auch das Molekulargewicht  $M$  an, wobei

$$M = M_g \cdot Z \quad (1)$$

ist, wenn  $M_g$  das Molgewicht des Grundmoleküls bedeutet. Für Kautschuk ist beispielsweise  $M_g = 68$ , so daß das Molgewicht für den Fall  $Z = 1500$  gleich 100 000 wird. Eng verwandt mit  $Z$  ist auch die Länge  $L$  der ohne Verzerrung von Valenzwinkeln oder Atomabständen zu einer geraden Zickzackkette ausgerichteten Kette. Da sie für das hydrodynamische Verhalten in Lösung von ausschlaggebender Bedeutung ist, haben wir sie als die

<sup>1</sup> W. KUHN, Koll.-Z. 68, 2 (1934); Z. angew. Chem. 49, 858 (1936); vgl. auch E. GUTH und H. MARK, Mh. Chem. 65, 93 (1934). Eine Zusammenfassung siehe z. B. W. KUHN, Experientia 1, 6 (1945).

<sup>2</sup> W. KUHN und H. KUHN, Helv. Chim. Acta 28, 1533 (1945); 29, 71 (1946).

hydrodynamische Länge des Fadenmoleküls bezeichnet. Es ist offenbar

$$L = Z \cdot b \quad (2)$$

wenn  $b$  die hydrodynamische Länge des Grundmoleküls, d.h. die in der Kettenrichtung gemessene Länge des ohne Verzerrung zu einer Zickzackkette ausgerichteten Grundmoleküls ist.

Dieses Teilstück soll die Eigenschaft haben, daß es nicht möglich ist, wenn wir der Kette entlanggehen, die Fortschreitungsrichtung in einem gegebenen Teilstück (d. h. in einem gegebenen statistischen Fadenelement) auf Grund der im vorangehenden statistischen Fadenelement vorhandenen Fortschreitungsrichtung anzugeben. Die Größe der dem statistischen Fadenelement zuzuordnenden mittleren

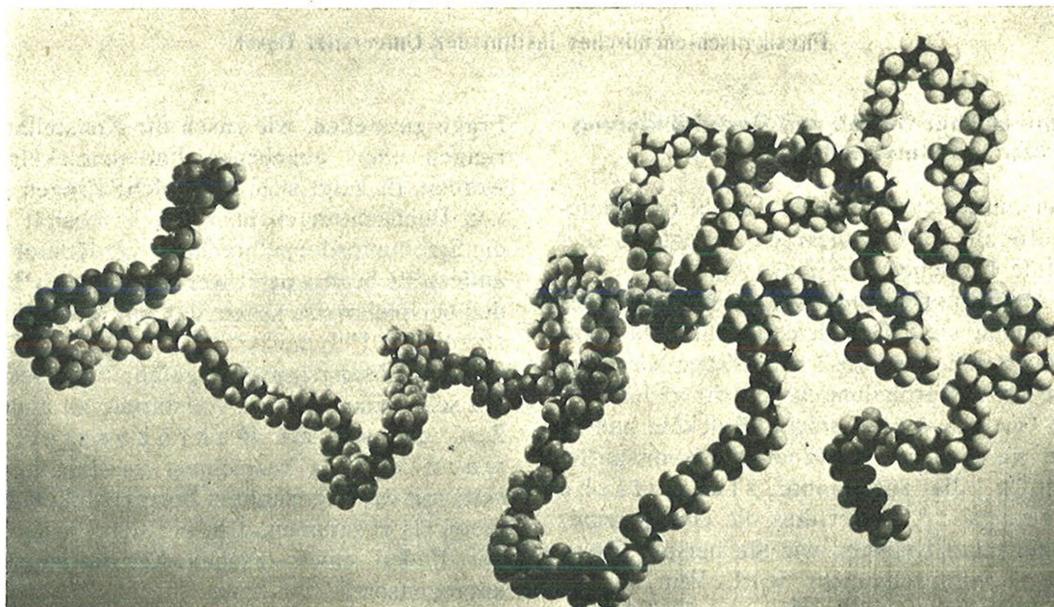


Abb. 1. Molekülgestalt in Benzinlösung oder benzolischer Lösung für einen hochmolekularen normalen Paraffinkohlenwasserstoff von der Formel  $C_{500}H_{1002}$

Aus Röntgendaten ergibt sich z. B. für das Grundmolekül des Kautschuks (für Isopren)  $b = 5,0 \cdot 10^{-8}$  cm, so daß für ein Molekül vom Polymerisationsgrad  $Z = 1500$  die Größe  $L = 7,5 \cdot 10^{-5}$  cm wird.

Wir haben schon darauf hingewiesen, daß außer der hydrodynamischen Länge  $L$  für das praktische Verhalten eines Moleküls der in gerader Linie gemessene Abstand  $h$  zwischen den Fadenenden von größter Bedeutung ist. Dabei kommen in einer Lösung von Fadenmolekülen nebeneinander verschiedene  $h$ -Werte vor und in einem gegebenen Fadenmolekül ist  $h$  dauernden Veränderungen unterworfen.

Wenn wir zunächst die Häufigkeit, mit der verschiedene Werte von  $h$  durchschnittlich in einer ruhenden Lösung von Fadenmolekülen vorkommen, finden wollen, ist es notwendig oder zweckmäßig, zu den bisher benützten Begriffen hinzu den Begriff des statistischen Fadenelementes einzuführen<sup>3</sup>. Es ist ein statistisches Fadenelement ein z. B. aus  $s$  monomeren Resten bestehendes Teilstück des Fadens mit einer mittleren Länge  $A$ .

Länge  $A$  hängt von der in gewissen Grenzen willkürlichen Wahl von  $s$  ab. Man kann dabei zeigen, daß für die Größe  $s$  ein Vorzugswert  $s_m$  gefunden werden kann<sup>4</sup> in solcher Weise, daß der zugehörige  $A$ -Wert gleich  $A_m$  gleich

$$A_m = s_m \cdot b \quad (3)$$

wird. Da jedes statistische Vorzugselement aus  $s_m$  monomeren Resten, der ganze Faden aus  $Z$  monomeren Resten besteht, ist in solchem Falle der Gesamtfaden in

$$N_m = \frac{Z}{s_m} \quad (4)$$

statistische Vorzugselemente eingeteilt, wobei jedes Vorzugselement die Länge (3) besitzt. Bei Wahl dieser statistischen Vorzugselemente ist wegen (3), (4) und (2)

$$N_m A_m = L \quad (5)$$

Für den Fall von Kautschuk ist  $s_m$  ungefähr <sup>4</sup> gleich 2,8 und  $A_m = 13 \cdot 10^{-8}$  cm zu setzen. Ein Kautschukmolekül vom Polymerisationsgrad  $Z = 1500$  (Mol-

<sup>3</sup> W. KUHN, Koll.-Z. 68, 2 (1934).

<sup>4</sup> W. KUHN und H. KUHN, Helv. Chim. Acta 26, 1394 (1943).

gewicht 100 000) besteht somit aus etwa  $N_m = \frac{1500}{2.8} = 525$  statistischen Fadenelementen, von denen jedes eine Länge von  $13 \cdot 10^{-8}$  cm besitzt.

Im allgemeinen wird  $A_m$  um so größer sein, je näher der Winkel, den zwei aufeinanderfolgende Kettenvalenzrichtungen miteinander bilden, an  $180^\circ$  liegt. In diesem Falle müssen wir ja um eine große Strecke der Kette entlanggehen, bevor die Richtung des Weiterschreitens von der Fortschreitungsrichtung, welche an einem bestimmten Punkte des Fadens verwirklicht war, praktisch unabhängig geworden ist.  $A_m$  ist um so größer, je sperriger das Molekül gebaut ist. Dagegen besteht kein notwendiger Zusammenhang zwischen der Größe von  $A_m$  und der weiter unten zu definierenden Formzähigkeit des Moleküls, bzw. kein Zusammenhang zwischen der Länge  $A_m$  und der Zeit, welche das Molekül benötigt, um Konstellationswechsel (durch Drehung um Valenzrichtungen als Achse) vorzunehmen.

### 3. Relative Häufigkeit verschiedener Abstände $h$ in ruhender Lösung

Legen wir den Molekülanfangspunkt in den Nullpunkt eines Koordinatensystems und gehen dem Faden entlang, so müssen wir offenbar je nach Durchlaufung eines statistischen Fadenelementes der Länge  $A_m$  beispielsweise durch Würfeln feststellen, in welcher Richtung der nächste Schritt (das nächste statistische Fadenelement der Länge  $A_m$ ) führen wird. Tatsächlich soll ja die Fortschreitung in jedem statistischen Fadenelement von der Fortschreitungsrichtung im vorangehenden Element unabhängig sein. Die Lage des Endpunktes, relativ zum Anfangspunkt, kann daher, da der Faden  $N_m$  statistische Fadenelemente enthält, gewissermaßen durch  $N_m$ -maliges Würfeln gefunden werden. Es kann somit, wenn  $N_m$  und  $A_m$  festgelegt sind, die Wahrscheinlichkeit  $W(h)$  für das Auftreten eines Betrages  $h$  zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt durch eine statistische Betrachtung ermittelt werden.

Das Ergebnis lautet<sup>3,4</sup>: Es ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einem beliebig herausgegriffenen Fadenmolekül der Betrag des Abstandes zwischen Anfangs- und Endpunkt zwischen  $h$  und  $h + dh$  liegt, gleich

$$W(h) dh = \text{const } e^{-\frac{3h^2}{2N_m A_m^2}} \frac{3h}{2N_m A_m^2} dh \quad (6)$$

oder auch: Es ist die Wahrscheinlichkeit  $\varrho(x, y, z)$   $dx dy dz$  dafür, daß der Fadenendpunkt in einem Volumenelement  $dx dy dz$  liegt, wenn der Anfangspunkt in den Nullpunkt des Koordinatensystems gelegt ist:

$$\begin{aligned} \varrho(x, y, z) dx dy dz &= \text{const } e^{-\frac{3(x^2 + y^2 + z^2)}{2N_m A_m^2}} dx dy dz \\ &= \text{const } e^{-\frac{3h^2}{2N_m A_m^2}} dx dy dz \quad (7) \end{aligned}$$

(6) und (7) sind Näherungen; genauere Verteilungsfunktionen können angegeben werden<sup>4,5</sup>; ihre Verwendung ist aber für die weiteren Betrachtungen dieser Übersicht nicht notwendig. Die Funktion  $\varrho(x, y, z)$  gemäß (7), d. h. die mittlere Verteilungsdichte, mit der die Fadenendpunkte in einem Abstände  $h$  vom Fadenanfangspunkt zu treffen sind, ist in Abb. 2 wiedergegeben. Man sieht, daß diese Verteilungsdichte für  $h = 0$  am größten ist; wenn wir also Volumenelemente gleicher Größe  $dx dy dz$  herausgreifen, so ist die Wahrscheinlichkeit, den Fadenendpunkt in einem bestimmten Volumenelement zu treffen, am größten, wenn jenes Volumenelement bei  $h = 0$ , also in der Nähe des Fadenanfangspunktes, liegt. Der Mittelwert des Quadrates des Abstandes zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt ergibt sich aus (6) oder (7) zu:

$$\overline{h^2} = N_m A_m^2 \quad (7a)$$

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß ein herausgegriffenes Fadenmolekül den Wert von  $h$  dauernd ändert. Die Verteilung Abb. 2 kann sowohl aufgefaßt werden als Angabe der relativen Dauer, während welcher ein gegebenes Molekül den Abstand  $h$  besitzt, als auch als relative Häufigkeit, mit welcher in einer Gesamtheit sehr vieler gleichartiger Fadenmoleküle ein Abstand  $h$  in einem bestimmten Zeitpunkt anzutreffen ist.

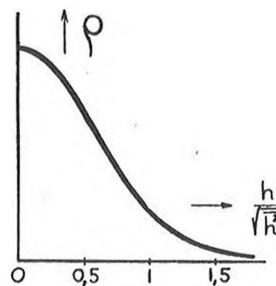


Abb. 2. Mittlere Verteilungsdichte  $\varrho$  als Funktion des Abstandes  $h$  zwischen Molekülanfangs- und -endpunkt

### 4. Kinetische Deutung der Verteilungsfunktion in ruhender Lösung

Bei Betrachtung einer Gesamtheit vieler Fadenmoleküle können wir demgemäß die Verteilung (6) oder (7) in folgender Weise kinetisch deuten<sup>4</sup>: Wir erhalten diese Verteilung in ruhender Lösung, wenn wir uns vorstellen,

<sup>5</sup> Siehe insbesondere W. KUHN und F. GRÜN, Koll.-Z. 101, 248 (1942).

1. daß die Fadenendpunkte infolge Temperaturbewegung (Diffusion) eine gleichmäßige Häufigkeitsverteilung anstreben, und
2. daß eine Kraft der Größe

$$\mathfrak{R}_1 = \frac{3h}{N_m A_m^2} kT \quad (8)$$

an den Fadenenden in Richtung des Vektors  $h$  wirkt, welche eine Zusammenziehung des Fadens auf kleinere (gemäß Abb. 2 wahrscheinlichere) Werte von  $h$  anstrebt.

Es zeigt sich, nebenbei bemerkt, daß die Kraft (8) nicht nur für das Verhalten der Fadenmoleküle in ruhender und in strömender Lösung von Bedeutung ist, sondern daß auch die Rückstellkraft im elastisch festen, gedehnten Kautschuk quantitativ auf diese auf Wahrscheinlichkeitsgründen beruhenden Kräfte zurückgeführt werden kann<sup>6</sup>. Man braucht sich, um dies qualitativ einzusehen, nur zu überlegen, daß die Vektoren  $h$  der zwischen Vulkanisierungspunkten liegenden Fadenteile beim Dehnen des Kautschuks orientiert und in ihrer Länge geändert werden.

Für die Eigenschaften der strömenden Lösung wird die Diffusionstendenz, sowie die Kraft (8), wesentlich sein, weil sie neben den in der strömenden Lösung neu hinzukommenden Kräften die Gestalt und Orientierung der Moleküle in Lösung bestimmen wird.

Es ist qualitativ einzusehen, daß das mechanische Verhalten der Lösung, insbesondere die Viskosität, von Größe und Gestalt der gelösten Moleküle sehr abhängen muß.

##### 5. Optische Anisotropie von Fadenmolekülen in Abhängigkeit vom Abstand $h$ zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt

Da wir uns im nachfolgenden auch mit der Strömungsdoppelbrechung befassen werden, sei angedeutet, wie auch das optische Verhalten eines einzelnen Fadenmoleküls festgelegt ist, wenn der Abstand  $h$  zwischen Fadenanfangs- und -endpunkt gegeben ist.

Zu diesem Zwecke haben wir zuerst das einzelne statistische Fadenelement zu betrachten, d. h. den Baustein, aus welchem der Gesamtfaden zusammengesetzt ist. Das statistische Fadenelement besitzt als längliches Gebilde (Länge  $A_m$ ) eine optische Anisotropie (Eigendoppelbrechung oder Stäbchendoppelbrechung oder beides); wir können dessen optische Polarisierbarkeit durch ein Rotationsellipsoid mit den Achsen  $\alpha_1$  in Richtung des statistischen Fadenelementes und  $\alpha_2$ , senkrecht dazu, beschreiben<sup>5</sup> (Abb. 3). Für Kautschuk ist beispielsweise  $\alpha_1 - \alpha_2 = 75 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ .

Wäre der Gesamtfaden mit seinen  $N_m$  statistischen Fadenelementen zu einer geraden Kette aus-

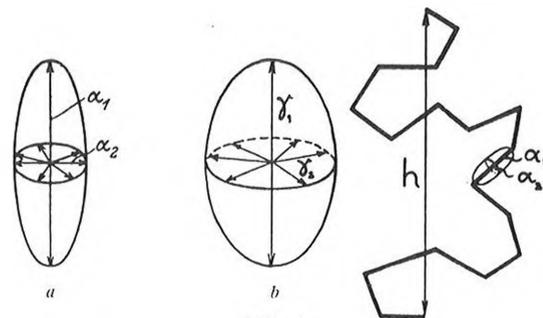


Abb. 3

a) Die optische Polarisierbarkeit eines statistischen Fadenelementes wird durch ein Rotationsellipsoid mit den Achsen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  dargestellt

b) Die optische Polarisierbarkeit eines aus  $N_m$  statistischen Fadenelementen der Länge  $A_m$  bestehenden Fadenmoleküls, dessen Enden im Abstande  $h$  voneinander festgehalten werden, wird durch ein Rotationsellipsoid mit den Achsen  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  dargestellt, wobei  $\gamma_1 - \gamma_2$  durch Gleichung (9) gegeben ist

gestreckt, so wäre die optische Polarisierbarkeit offenbar gleich  $N_m \alpha_1$  in der Fadenrichtung und  $N_m \alpha_2$  senkrecht dazu. Ist in Wirklichkeit der Abstand  $h$  zwischen den Fadenenden nicht gleich  $L$ , sondern gleich  $h$  und legen wir die Richtung des Vektors  $h$  etwa in die  $z$ -Achse, so sehen wir, daß auch dann, wenn  $h$  viel kleiner als  $L$  ist, doch eine gewisse Bevorzugung der Orientierung der statistischen Fadenelemente nach der  $h$ -Richtung vorliegen muß. Das entsprechende statistische Problem ist von W. KUHN und F. GRÜN<sup>5</sup> quantitativ behandelt worden und liefert das Ergebnis, daß die Polarisierbarkeit des Gesamtmoleküls, dessen Enden den Abstand  $h$  voneinander besitzen, wiederum durch ein Rotationsellipsoid dargestellt werden kann mit den Achsen  $\gamma_1$  in Richtung des Vektors  $h$ , und  $\gamma_2$  senkrecht dazu, wobei

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{h^2}{N_m A_m^2} \quad (9)$$

ist. Die Anisotropie der optischen Polarisierbarkeit eines Fadens, bei welchem der Betrag von  $h$  gegeben ist, kann also angegeben werden. Infolgedessen kann auch der Betrag, den ein Fadenmolekül, bei welchem der Abstand  $h$  einen vorgegebenen Betrag und eine bestimmte Orientierung besitzt, zur optischen Polarisierbarkeit des Gesamtmediums angegeben werden. Es kann infolgedessen die Brechung oder Doppelbrechung einer Suspension angegeben werden, sobald die Verteilung der Vektoren  $h$  hinsichtlich Richtung und Betrag gegeben ist.

Das ganze Problem der Strömungsdoppelbrechung und der Viskosität einer Fadenmolekülsuspension ist zurückgeführt auf die Fragen nach der Häufigkeit, mit welcher die verschiedenen Richtungen und Beträge der Vektoren  $h$  in der strömenden Lösung zu treffen sind.

<sup>6</sup> W. KUHN, Koll.-Z. 76, 258 (1936); Z. angew. Chem. 51, 640 (1938); Kautschuk 14, 182 (1938).

## 6. Elastische Spannungen und deren Relaxation bei Bewegung von Körpern in viskosen Flüssigkeiten

Bevor wir jetzt den Übergang zur Formviskosität der Fadenmoleküle vornehmen, sei über den Zusammenhang der gewöhnlichen Viskosität mit der Relaxation mechanischer Spannungen in einer viskosen Flüssigkeit folgendes in Erinnerung gebracht:

Wenn wir beispielsweise einen Stab durch eine hochviskose Flüssigkeit, etwa durch zähflüssiges Glas, hindurchbewegen wollen, haben wir dauernd eine Kraft in der Bewegungsrichtung auf den Stab auszuüben. Unter Wirkung dieser Kraft entstehen mechanische Spannungen in der zähflüssigen Substanz, indem die Atomabstände unter Wirkung von Kompression oder Schubspannungen kleine Änderungen erleiden. Diese Spannungen gleichen sich indessen durch Neuordnung der Moleküle im Laufe der Zeit aus, insbesondere etwa dann, wenn die Lage des Stabes von einem gewissen Zeitpunkt an konstant gehalten wird. Die bei stetiger Bewegung des Stabes aufzuwendende Kraft entspricht einem stationären Zustande, welcher sich einstellt infolge Relaxation der Spannungen einerseits und Erzeugung neuer Spannungen infolge Weiterbewegung des Stabes andererseits<sup>7</sup>. Infolge dieses Wechselspiels von Relaxation und Neuerzeugung von Spannungen ist die Kraft, welche wir aufwenden müssen, um den Stab durch die Flüssigkeit zu bewegen, proportional der Geschwindigkeit, welche wir dem Stabe geben wollen. Der Proportionalitätsfaktor hängt von der Größe und geometrischen Form des Stabes ab und ist im wesentlichen selber proportional der Viskosität der Flüssigkeit.

## 7. Definition der Formviskosität von Fadenmolekülen

Anschließend an diese Feststellungen über die Natur der Viskosität einerseits und an die voranstehenden Betrachtungen, durch welche die Bedeutung von Richtung und Größe der Vektoren  $h$  für die Fadenmoleküle unterstrichen wurde, gehen wir jetzt zur genaueren Definition der Formviskosität von Fadenmolekülen<sup>2</sup> über.

Wir betrachten ein Fadenmolekül, dessen Enden zunächst einen Abstand  $h$  besitzen, und stellen uns vor, daß wir diesen Abstand recht rasch um einen Betrag  $\Delta h$  ändern. Bei der Länge  $h$  waren die Abstände zwischen benachbarten Atomen sowie die Valenzwinkel so verteilt, daß die potentielle Energie hinsichtlich dieser Abstände und Winkel (abgesehen von thermischen Schwingungen) einem Minimum

entsprach. Wenn die Änderung von  $h$  auf  $h + \Delta h$  genügend rasch erfolgt, ist diese Minimumsbedingung für das auf  $h + \Delta h$  gebrachte Molekül zunächst nicht mehr erfüllt; es sind dann vielmehr Atomabstände und Valenzwinkel etwas verzerrt. Entsprechend dem Auftreten einer potentiellen Energie, welche mit der plötzlichen Verzerrung  $\Delta h$  verbunden ist, tritt im verzerrten Faden eine von der energetischen Änderung herrührende Rückstellkraft auf, welche mit  $\Delta h$  proportional ist (und welche zur statistischen Rückstellkraft (8) hinzutritt). Wenn anschließend an die Verzerrung  $\Delta h$  der Abstand zwischen den Molekülen auf  $h + \Delta h$  konstant gehalten wird, werden aber die der Verzerrung entsprechenden Änderungen von Valenzwinkeln und Atomabständen rasch verschwinden und damit auch die entsprechende potentielle Energie und die damit verbundene, durch  $\Delta h$  erzeugte besondere Rückstellkraft. Das Verschwinden dieser energieelastischen Spannung im Faden erfolgt (ähnlich wie das entsprechende Verschwinden der mechanischen Spannungen in einer viskosen Flüssigkeit) durch Neuordnung der Verteilung der Valenzwinkel im Molekül unter Benützung der teilweisen freien Drehbarkeit um die in der Kette vorkommenden Valenzrichtungen als Achsen. Ändern wir den Abstand  $h$  zwischen den Fadenendpunkten kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit  $dh/dt$  (Abb.4), so ergibt sich, ähnlich wie bei der Bewegung des Stabes durch eine viskose Flüssigkeit, ein stationärer Zustand; er resultiert aus einer Zunahme der energieelastischen Spannung infolge Deformation einerseits und einer Abnahme infolge Spannungsrelaxation andererseits. Die Kraft  $\mathfrak{R}_2$ , welche notwendig ist, um den Fadenendpunkt mit der Geschwindigkeit  $dh/dt$  zu bewegen, wird infolgedessen proportional der Geschwindigkeit  $dh/dt$ , also

$$\mathfrak{R}_2 = -B \frac{dh}{dt} \quad (10)$$

Die Proportionalitätskonstante  $B$  entspricht der Viskosität im Falle der Bewegung eines Stabes durch eine viskose Flüssigkeit.  $B$  ist also ein Maß für das Widerstreben des Fadens, Formänderungen (Änderung des Abstandes  $h$ ) rasch vorzunehmen. Wir kön-



Abb.4. Ein Fadenmolekül, dessen Enden mit einer Geschwindigkeit  $\frac{dh}{dt}$  relativ zueinander bewegt werden, setzt dieser Änderung auf Grund der Formviskosität eine der Änderungsgeschwindigkeit  $\frac{dh}{dt}$  proportionale Kraft  $\mathfrak{R}_2$  entgegen

<sup>7</sup> J. C. MAXWELL, Phil. Mag [4] 35, 134 (1867); für die Übertragung auf hochpolymere Stoffe siehe W. KUHN, Z. physik. Chem. 42 B, 1 (1939); Z. angew. Chem. 52, 289 (1939).

nen daher die Größe  $B$  als die Formviskosität des Fadenmoleküls bezeichnen. (10) ist die Kraft, welche zu (8) hinzu aufgewendet werden muß, um den Faden mit der Geschwindigkeit  $\frac{dh}{dt}$  zu deformieren; der Anteil (10) wird ausschließlich dazu verwendet, um die innere Viskosität des Fadens zu überwinden. Ist der Faden in einer zähen Flüssigkeit eingebettet, so kommt zu den genannten Kräften hinzu noch ein Anteil, welcher zur Überwindung der äußeren Viskosität des Einbettungsmediums aufzuwenden ist. Alle diese Kräfte werden bei Besprechung des Verhaltens der Moleküle in strömender Lösung zu berücksichtigen sein.

### 8. Orientierung und Deformation der Fadenmoleküle in strömender Lösung

Wir betrachten jetzt eine zunächst ruhende Lösung, welche Fadenmoleküle in Knäuelgestalt enthält. Die Verteilung der Vektoren  $h$  hinsichtlich des Betrages von  $h$  ist durch Gleichung (6) gegeben, während die Richtungen dieser Vektoren im Raume gleichmäßig verteilt sind.

Wird eine solche Flüssigkeit in Strömung versetzt, so sehen wir sofort, daß nur das in der Lösung vorhandene Strömungsgefälle, also die Ungleichmäßigkeit der Strömung, eine Messung von Viskosität und gegebenenfalls der Strömungsdoppelbrechung ermöglichen wird, denn dadurch, daß ich den Behälter mit Flüssigkeit mit konstanter Geschwindigkeit durch das Zimmer trage, werden ja die genannten Erscheinungen einer Messung nicht zugänglich gemacht. Wir betrachten also eine Flüssigkeit mit Strömungsgefälle. Die Richtung der Strömung möge nach der  $z$ -Richtung der Abb. 5a erfolgen; das Geschwindigkeitsgefälle liege in der  $x$ -Richtung. Der Einfachheit halber betrachten wir die Verteilung der Vektoren  $h$  unserer Moleküle nach Größe und Richtung in der  $x$ - $z$ -Ebene.

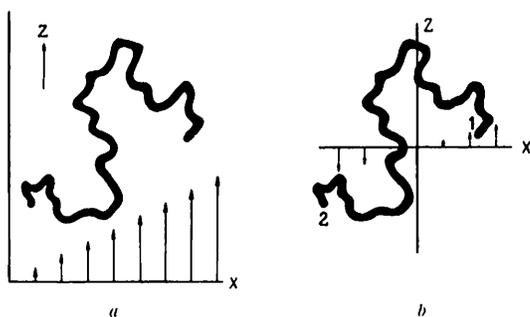


Abb. 5

a) Fadenmolekül in Flüssigkeit mit Strömungsgefälle. Der Schwerpunkt nimmt die Geschwindigkeit der ihm umgebenden Flüssigkeitsteile an

b) Bewegung der umgebenden Flüssigkeitsteile, beobachtet von einem Koordinatensystem, welches die Translation des Fadenschwerpunktes mitmacht

Wir sehen sofort, daß ein in der Flüssigkeit suspendiertes Molekül zunächst bestrebt sein wird, die Geschwindigkeit der es umgebenden Flüssigkeit so gut als möglich anzunehmen, d. h. es wird der Schwerpunkt des Fadens die Translationsgeschwindigkeit der ihn umgebenden Flüssigkeit annehmen. Damit erfährt das Molekül als Ganzes zunächst eine gleichförmige Translation.

Für die weitere Beschreibung begeben wir uns auf ein Koordinatensystem, welches die Translation des Molekülschwerpunktes mitmacht, also ein System, in welchem der Molekülschwerpunkt ruht (Abb. 5b). Da in der Flüssigkeit ein Strömungsgefälle herrscht, sehen wir, daß Molekülteile, welche sich rechts vom Molekülschwerpunkt der Abb. 5b befinden (z. B. Endpunkt 1) von Flüssigkeit umgeben sind, welche nach oben strömt, Molekülteile links vom Koordinatennullpunkt (z. B. Endpunkt 2) von Flüssigkeitsteilen, welche sich nach unten bewegen. Es werden jetzt die dem Punkte 1 bzw. 2 des Fadens benachbarten Molekülteile wiederum bestrebt sein, so gut wie möglich die Geschwindigkeit der sie umgebenden Flüssigkeitsteile anzunehmen.

Wenn wir zunächst die Formviskosität des Moleküls sowie andere Kräfte, wie die Kraft (8), vernachlässigen, so wird das Ergebnis sein, daß sich Punkt 1 in der positiven, Punkt 2 in der negativen  $z$ -Richtung bewegen wird. Das Molekül wird sich nach einiger Zeit aus der Lage 1,2 (Abb. 6) in die Lage 1',2' (Abb. 6) begeben haben, d. h. es wird die Richtung des Vektors  $h$  geändert, die Molekülachse wird gedreht und gleichzeitig wird der Betrag des Vektors  $h$  (Abstand zwischen Molekülanfangs- und -endpunkt) geändert, im Falle von Abb. 6 vergrößert. Im Fall von Abb. 7 würde beim Übergang von der Stellung 1,2 in die Stellung 1',2', wie sie durch die Strömung hervorgebracht wird, die Größe des Vektors  $h$  verringert und seine Richtung gedreht und zwar, wie man sofort sieht, in derselben Richtung wie im Falle der Abb. 6.

Indem wir das bisher über das Verhalten des Fadenmoleküls in der strömenden Lösung Gesagte zusammenfassen, stellen wir fest:

Das Molekül macht als Ganzes die Translation der es umgebenden Flüssigkeit mit; dieser Translation überlagert sich eine stets in derselben Richtung erfolgende Rotation (Wirbelbewegung) des Vektors  $h$ , wobei diese Wirbelbewegung selbst wieder überlagert ist von einer periodisch erfolgenden Dilatation und Kompression der Länge des Vektors  $h$ .<sup>4</sup> Man überlegt sich weiter, daß die Geschwindigkeit, mit der sich der Vektor  $h$  dreht, besonders rasch ist, wenn  $h$  senkrecht zur Bewegungsrichtung der Flüssigkeit

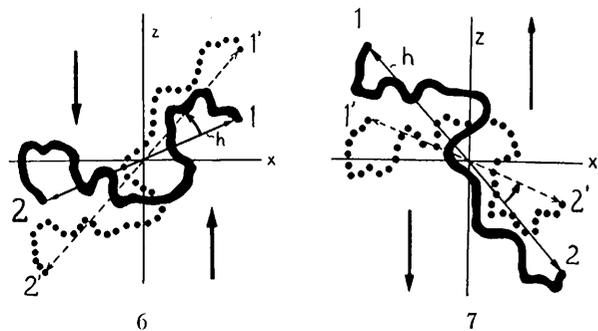


Abb. 6. Da die Fadenendpunkte die Geschwindigkeit der sie umgebenden Flüssigkeitsteile mitmachen möchten, wird das Molekül durch die Wirkung der Flüssigkeitsströmung aus der Lage 1,2 in die Lage 1',2' übergeführt. Es erfolgt gleichzeitig eine Richtungsänderung und eine Längenänderung des Vektors  $h$  (Überführung des Abstandes  $1 \rightarrow 2$  in  $1' \rightarrow 2'$ )

Abb. 7. Bei Überführung des Moleküls aus der Lage 1,2 in die Lage 1',2' erfolgt neben einer Richtungsänderung eine Verkürzung des Vektors  $h$

(senkrecht zur  $z$ -Richtung der Abb. 5 bis 7) steht, klein dagegen dann, wenn  $h$  nahezu parallel zu  $z$  orientiert ist. Es heißt dies, daß das Molekül in verschiedener Orientierung ungleich lange Zeit zubringt, und dies wiederum heißt, daß mit der periodischen Dilatation und Kompression des Parameters  $h$  eine Vorzugsorientierung der Molekülachse verbunden ist.

Hierzu ist zu sagen, daß diese Orientierung der Vektoren  $h$  durch die Wärmebewegung, welche eine gleichförmige Richtungsverteilung der Molekülachsen erzeugen würde, teilweise zerstört wird; ebenso wird die Längenänderung, d. h. die Kompression und Dilatation der Vektoren  $h$ , etwas geändert, nämlich erstens durch die auch in Richtung des Vektors  $h$  getätigte Wärmebewegung, zweitens durch die Kraft (8), mit welcher sich die Fadenenden aus statistischen Gründen gegenseitig anziehen, und drittens infolge der Formviskosität des Fadens, d. h. wegen des Widerstandes (10), welcher der Faden einer mit der Geschwindigkeit  $\frac{dh}{dt}$  erfolgenden Längenänderung des Vektors  $h$  entgegensetzt. Es ist plausibel, daß die in der bewegten Lösung vorkommenden Änderungsgeschwindigkeiten  $\frac{dh}{dt}$  um so größer sind, je größer das Geschwindigkeitsgefälle in der Lösung ist, und daß sich daher die Formviskosität namentlich im Bereiche großer Strömungsgeschwindigkeiten bemerkbar macht.

Man erkennt leicht, daß das in der strömenden Flüssigkeit suspendierte Fadenmolekül ohne weiteres die Richtungsänderung der Vektoren  $h$  mitmachen kann, daß es aber die Längenänderung nicht ganz in dem durch die Stellungen 1,2 und 1',2' der Abb. 6 geforderten Ausmaße verwirklicht. Dies wird durch die Kräfte (8) und (10) teilweise verhindert. Als Folge dieser nur teilweise verwirklichten Längenänderung erhalten die Moleküle (Punkte

1 und 2 der Abb. 6) in der strömenden Flüssigkeit endliche Geschwindigkeiten relativ zu den sie unmittelbar umgebenden Flüssigkeitsteilen. (Die Flüssigkeit bewegt sich ja z. B. von 1 nach 1' unbekümmert darum, ob das Molekülende dieser Bewegung im vollen Umfange folgen kann oder nur teilweise.) Die Folge dieser relativen Geschwindigkeit sind Reibungskräfte. Wir können sie dadurch erfassen, daß wir uns, was die Reibung zwischen Faden und Flüssigkeit betrifft, je ein Viertel des Gesamfadens in den Punkten 1 und 2 des Moleküls Abb. 6 lokalisiert denken. Hat dann z. B. das Fadenende 1 relativ zu der es umgebenden Flüssigkeit eine relative Geschwindigkeit  $w$ , so ist die infolge Reibung mit der umgebenden Flüssigkeit auf das Fadenende wirkende zusätzliche Kraft  $\mathfrak{R}_3$  gleich

$$\mathfrak{R}_3 = w \lambda \frac{l}{4} \eta_0 \quad (11)$$

Hierbei ist  $\eta_0$  die Viskosität des Lösungsmittels und  $\lambda$  ein Zahlenfaktor, welcher je nach dem Knäuelungsgrade des Fadens etwas verschieden ausfällt.

Im Bereiche relativ kleiner Molgewichte, bei welchen die Gestalt der Fäden verhältnismäßig einfach und das Knäuel locker ist, sind die Fadenteile bei der Bewegung in der Flüssigkeit gleichmäßig von der umgebenden Flüssigkeit bespült. In diesem Falle ist ungefähr (nach einer von W. KUHN im Jahre 1932 gegebenen Abschätzung<sup>8)</sup>:

$$\lambda = \frac{3\pi}{2} \quad (12a)$$

(niedriges Molgewicht, völlig durchspültes Knäuel)

Wenn mit steigendem Molgewicht die Zahl der im Knäuel vorhandenen Maschen zunimmt, werden größere Teile des im Knäuel eingeschlossenen Lösungsmittels immobilisiert, was eine Erniedrigung von  $\lambda$  gegenüber dem Werte (12a) zur Folge hat. Es führt dies, worauf von W. KUHN und H. KUHN im Jahre 1943 hingewiesen wurde<sup>4,9)</sup>, zu der Erwartung, daß im Bereiche größerer Molgewichte

$$\lambda = \frac{1}{a_1 + a_2 \sqrt{Z}} \quad (12b)$$

und somit für sehr große Molgewichte (Fall des undurchspülten Knäuels)

$$\lambda \sim \frac{1}{\sqrt{Z}} \quad (12c)$$

(große Werte von  $Z$ , undurchspültes Knäuel)

wird.

<sup>8</sup> W. KUHN, Z. physik. Chem. **161 A**, 1 (1932); Koll.-Z. **62**, 269 (1933).

<sup>9</sup> Der Fall des undurchspülten Knäuels für sich (also der Fall 12c) wurde bereits im Jahre 1934 von W. KUHN quantitativ behandelt (zit. <sup>3)</sup>, allerdings ohne Betrachtung des Übergangs (12a) in (12b).

Die Bestätigung dieser Erwartung, einschließlich der Festlegung der in (12 b) vorkommenden Konstanten  $a_1$  und  $a_2$ , ist vor einiger Zeit von H. KUHN durch Modellversuche unter Benützung makroskopischer Modelle und unter Anwendung eines hydrodynamischen Ähnlichkeitsprinzips durchgeführt worden. Die Konstanten sind für eine reine Translation und eine Rotation des Modells etwas verschieden. Für den für das folgende wichtigen Fall der Rotation des Modells in der Flüssigkeit gilt<sup>10</sup>

$$\lambda = \frac{1}{-0,05 + 0,12 \log \frac{10^4 A_m}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{bZ}{A_m}}} \quad (12 d)$$

wobei  $A_m$  die Länge,  $d_h$  die Dicke der statistischen Fadenelemente bedeutet. Für das folgende genügt es zu wissen, daß  $\lambda$  ein für ein gegebenes Molekül konstanter Zahlenfaktor ist.

Genau so wie sich in der ruhenden Lösung unter Wirkung des Diffusionsbestrebens der Fadenenden (Anstreben einer Gleichverteilung der Abstände  $h$  nach Größe und Richtung) einerseits, der Kraft (8) andererseits die Verteilung (6) herausbildete, so bildet sich in der strömenden Lösung auf Grund des Diffusionsbestrebens der Fadenenden und der Kräfte (8), (10) und (11) eine vom Strömungsgefälle abhängige Verteilungsfunktion des Betrages und der Orientierung der Vektoren  $h$  heraus.

Die Berechnung zeigt, wie zu erwarten war, daß wir die Vektoren  $h$  in gewissen Winkelstellungen besonders häufig antreffen und daß dabei der Betrag von  $h$  in gewissen Orientierungen auseinandergezogen, in andern Orientierungen zusammengestaucht angetroffen wird (Abb. 8).

### 9. Strömungsdoppelbrechung und Viskosität in Abhängigkeit vom Strömungsgefälle für Lösungen von Fadenmolekülen mit kleiner bzw. mit großer innerer Viskosität

Ebenso wie die Verteilungshäufigkeit können wir als Ergebnis solcher Rechnungen auch die Geschwindigkeit angeben, mit welcher sich die Vektoren  $h$  drehen oder mit der sie ihre Länge ändern. Damit wiederum ist die relative Geschwindigkeit der Fadenteile gegen die umgebende Flüssigkeit gegeben. Von jenen relativen Geschwindigkeiten hängt aber im wesentlichen die pro Sekunde in der strömenden Lösung infolge Gegenwart des Fadenmoleküls in Wärme verwandelte mechanische Energie ab und durch diese Wärmeentwicklung ist die Viskosität der Suspension bestimmt.

Die Kenntnis der Verteilungsfunktion der Vektoren

<sup>10</sup> H. KUHN, Habilitationsschrift, Basel (1946); W. KUHN und H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1233 (1947); Gl. (12 d) wurde bereits verwendet in W. KUHN und H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* **28**, 1533 (1945), insbesondere S. 1573 und 1577, und *Helv. Chim. Acta* **29**, 71 (1946), insbesondere S. 85 u. 92.



Abb. 8. Verteilung der Fadenendpunkte in strömender Lösung für Moleküle mit großer innerer Viskosität. Die Anfangspunkte der sämtlichen pro Kubikzentimeter vorhandenen Fadenmoleküle denken wir uns in den Nullpunkt des Koordinatensystems gelegt; die Strömungsrichtung fällt mit der z-Achse zusammen, die Richtung des Strömungsgefälles mit der x-Achse. Moleküle, deren  $h$ -Wert groß ist, werden in der strömenden Flüssigkeit besonders gut orientiert

Aus *Helv. Chim. Acta* **28**, 1557 (1945)

ren  $h$  in der strömenden Lösung gestattet somit eine Berechnung der Viskosität.

Andererseits ist auch das optische Verhalten der Lösung, sobald die Verteilungsfunktion bekannt ist, sofort angebar. Wir haben ja gesehen, daß ein Fadenmolekül, dessen Enden den Abstand  $h$  besitzen, hinsichtlich der optischen Polarisierbarkeit als ein Rotationsellipsoid mit den Polarisierbarkeiten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  (Gleichung 9) zu betrachten ist. Kennen wir die Häufigkeit, mit welcher die  $h$ -Werte nach Größe und Orientierung in der Lösung zu finden sind, so können wir auch sofort die Gesamtpolarisierbarkeit in vorgegebener Richtung, also den Brechungsindex der Lösung in Abhängigkeit von der Polarisations- und Fortpflanzungsrichtung des Lichtstrahles, also die Größe und Orientierung der Doppelbrechung  $n_1 - n_2$  angeben. Ein Teil der so erhaltenen Ergebnisse<sup>2</sup> ist in den Abb. 9 und 10 anschaulich gemacht.

#### a) Strömungsdoppelbrechung

In Abb. 9 ist die Abhängigkeit des Betrages  $n_1 - n_2$  der Strömungsdoppelbrechung (Ordinate) vom Strömungsgefälle  $\gamma$  (Abszisse) dargestellt, und zwar im Falle von Kurve 1 für den Fall kleiner Formviskosität ( $B$  von Gleichung (10) gleich Null), in Kurve 2 für den Fall großer Formviskosität der Fadenmoleküle (für  $B = \infty$ ).

Wir sehen, daß die Kurven 1 und 2 für kleines Strömungsgefälle (kleine Werte von  $\gamma$ ) zusammenfallen, daß also der Betrag der Strömungsdoppelbrechung bei kleinem Strömungsgefälle unabhängig

davon ist, ob die Fadenmoleküle eine große oder kleine Formviskosität besitzen.

Es gilt in diesem Bereich:

$$\left[ \frac{n_1 - n_2}{\gamma \eta_o c} \right] = \frac{(n_o^{2-1} 2)^2}{6 n_o} \frac{4 \pi}{3} \frac{2}{5} \frac{A_m b^2}{48} \frac{N_L}{10^3 kT}$$

limes  $\gamma \eta_o = 0$

$$\times \frac{Z(\alpha_1 - \alpha_2)}{-0,05 + 0,12 \log \frac{A_m}{d_h} + 0,037 \cdot \sqrt{\frac{bZ}{A_m}}} \quad (12 e)$$

wobei der Nenner im letzten Faktor rechts mit dem in (12 d) beschriebenen, der teilweisen Durchspülung Rechnung tragenden Zahlenfaktor  $\lambda$  identisch ist. Im weiteren bedeutet  $n_o$  den Brechungsindex des Einbettungsmediums,  $c$  die Konzentration in Grundmol pro Liter,  $N_L$  die LOSCHMIDTSche Zahl,  $k$  die BOLTZMANNsche Konstante und  $T$  die absolute Temperatur.

Die Tatsache, daß der Betrag der Strömungsdoppelbrechung bei kleinem Strömungsgefälle von der Formzähigkeit der Moleküle nicht abhängt, kommt formelmäßig darin zum Ausdruck, daß die Formzähigkeitskonstante  $B$  in Gleichung (12 e) nicht vorkommt. Wir haben bereits in einem voranstehenden Abschnitt darauf hingewiesen, daß wir ein derartiges Verhalten deswegen erwarten müssen, weil die von der Formviskosität herrührende, auf die Fadenenden wirkende besondere Kraft (10) nur im Falle von großem Strömungsgefälle beträchtlich werden kann, weil nur bei großem Strömungsgefälle beträchtliche Werte von  $\frac{dh}{dt}$  zu erwarten sind. Moleküle großer und kleiner Formviskosität sind also zumindest auf Grund des Betrages der Strömungsdoppelbrechung bei kleinem Strömungsgefälle nicht voneinander zu unterscheiden.

Dagegen entnehmen wir der Abb. 9, daß bei großem Strömungsgefälle ein sehr deutlicher Unterschied auftritt. Für die genauen Formeln sei auf die zitierte ausführliche Arbeit verwiesen. Bei Fadenmolekülen mit kleiner innerer Viskosität nimmt der Betrag  $n_1 - n_2$  der Doppelbrechung stärker als proportional mit dem Strömungsgefälle  $\gamma$  zu, bei Molekülen mit großer innerer Viskosität, also bei steifen Molekülen, weniger als proportional mit  $\gamma$ . Wir können auch dieses Verhalten auf Grund der qualitativen Beschreibung der in der Lösung sich abspielenden Vorgänge leicht verstehen.

Bei Molekülen mit kleiner innerer Viskosität kann der Übergang von der Stellung 1,2 in Abb. 6 nach der Stellung 1',2', welcher mit einer starken Vergrößerung des Vektors  $h$  verbunden ist, leicht stattfinden; ein Molekül mit großer Formviskosität dagegen wird nur die Änderung der Orientierung des Vektors  $h$ , nicht aber die Längenänderung von  $h$  mitmachen. Bei Molekülen mit großer innerer Viskosität (bei steifen

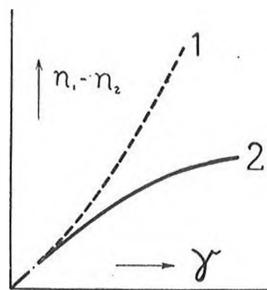


Abb. 9. Abhängigkeit des Betrages ( $n_1 - n_2$ ) der Strömungsdoppelbrechung vom Strömungsgefälle  $\gamma$

Kurve 1: Fehlende Formviskosität ( $B = 0$ )

Kurve 2: Große Formviskosität ( $B \geq \frac{Z b \lambda \eta_o}{8}$ )

Molekülen) wird also die Längenverteilung der Vektoren  $h$ , wie sie in der ruhenden Lösung verwirklicht war (Gleichung 6) ganz oder nahezu auch in der strömenden Lösung erhalten bleiben; diese Moleküle werden sich hauptsächlich drehen, ihre Länge aber im Laufe einer Umdrehung praktisch nicht und höchstens im Laufe sehr vieler Umdrehungen ein wenig verändern. (In der strömenden Lösung überwiegen im Mittel die dehrenden Kräfte ein wenig über die den Vektor  $h$  zusammenstauenden Kräfte.)

Bei einer Suspension mit Molekülen kleiner innerer Viskosität werden wir also — z. B. in der in Abb. 6 angedeuteten Orientierung 1',2' — Moleküle mit stark vergrößerten  $h$ -Werten, d. h. gemäß Gleichung (9) mit sehr großer optischer Anisotropie vorfinden, nicht aber in einer sonst gleichen Lösung mit Molekülen großer innerer Viskosität. Wir verstehen also tatsächlich: stärkeres Ansteigen des Betrages der Doppelbrechung bei Suspensionen mit Molekülen fehlender Formviskosität verglichen mit dem Anstieg bei Molekülen großer Formviskosität.

b) Viskosität

In Abb. 10 ist die Abhängigkeit der spezifischen Viskosität (als Ordinate) einer Lösung von Fadenmolekülen gegebenen Molekulargewichtes in Abhängigkeit vom Strömungsgefälle  $\gamma$  (als Abszisse) dargestellt. Auch hier entspricht Kurve 1 dem Falle kleiner, Kurve 2 dem Falle großer Steifheit der suspendierten Moleküle. Wir sehen auch hier, wie im

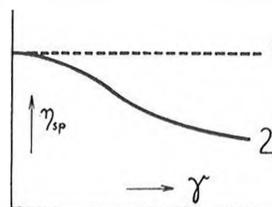


Abb. 10. Abhängigkeit der spezifischen Viskosität  $\eta_{sp}$  vom Strömungsgefälle  $\gamma$

Kurve 1: Fehlende Formviskosität der Fadenmoleküle ( $B = 0$ )

Kurve 2: Große Formviskosität ( $B \geq \frac{Z b \lambda \eta_o}{8}$ )

Bereiche kleiner Strömungsgefälle  $\gamma$  die spezifische Viskosität der Lösung unabhängig davon ist, ob die Moleküle große oder kleine Formviskosität besitzen. Der in diesem Bereiche gültige Ausdruck für  $\eta_{sp}/c$  lautet<sup>10</sup>:

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{\text{times } \eta_0 \gamma = 0} = \frac{A_m b^2}{48} \frac{N_L}{10^3} \frac{Z}{-0,05 + 0,12 \log \frac{A_m}{d_h} + 0,037 \sqrt{\frac{bZ}{A_m}}} \quad (12f)$$

wobei wiederum der im letzten Faktor rechts im Nenner stehende Ausdruck gemäß (12 d) dem Durchspülungsgrade, der vom Polymerisationsgrad  $Z$ , der Dicke  $d_h$  und der Länge  $A_m$  der statistischen Faden-elemente abhängt (Reibungsfaktor  $\lambda$  gemäß 12 d), Rechnung trägt<sup>11</sup>. Wir sehen, daß dieser in der Grenze von kleinem Strömungsgefälle gültige Ausdruck verschiedene, für die Knäuelabmessungen und den Durchspülungsgrad kennzeichnende Konstanten enthält, daß jedoch die Formzähigkeit in (12 f) nicht vorkommt.

Die Erklärung hierfür entspricht der Deutung, die wir für das Zusammenfallen der Kurven 1 und 2 in Abb. 9 bei kleinem Werte von  $\gamma$  gegeben haben.

Wir entnehmen der Abb. 10 im einzelnen, daß die spezifische Viskosität der Lösung im Falle kleiner Steifheit der Fäden vom Betrage des Strömungsgefälles  $\gamma$  unabhängig ist, bis hinauf zu hohen Werten von  $\gamma$ , daß hingegen die spezifische Viskosität im Falle großer Formviskosität, also bei steifen Fadenmolekülen, im Bereiche großer Werte des Strömungsgefälles  $\gamma$  absinkt. Auch diesen Unterschied verstehen wir qualitativ deswegen, weil die Moleküle

<sup>11</sup> In neuerer Zeit haben sich verschiedene Autoren, insbesondere P. DEBYE [Phys. Rev. 71, 486 (1947)] und H. C. BRINKMANN (Appl. Sci. Res. A 1, 27, 1947; Kon. Nederl. Akad. van Wetenschappen 50, Nr. 6, 1947), anscheinend in Unkenntnis dieser teilweise weit zurückliegenden Untersuchungen (vgl. die Zitate bei Besprechung von 12 d), mit dem Einfluß des Durchspülungsgrades auf die Viskosität von Fadenmoleküllösungen befaßt, wobei sich die Betrachtungen, soweit sie uns bisher zur Kenntnis gelangt sind, mit den von uns vor längerer Zeit veröffentlichten Überlegungen zu einem großen Teil decken. So wird z. B. von P. DEBYE an Stelle unseres von der Durchspülung abhängigen Widerstandsfaktors  $\lambda$  eine vom Durchspülungsgrad abhängige «shielding ratio» eingeführt. Die von diesen Autoren gefundenen Ergebnisse stellen entsprechend ebenfalls eine neue Formulierung unserer Ergebnisse dar, beispielsweise in der Aussage, daß  $\eta_{sp}/c$  im Gebiete kleiner Werte von  $Z$  proportional  $Z^1$ , im Gebiete großer Werte von  $Z$  dagegen proportional  $Z^{0,5}$  ansteigt, eine Feststellung, die ja aus (12 f) sofort herausgelesen werden kann. In gewisser Beziehung jedoch gehen unsere Ergebnisse über die von diesen Autoren gefundenen Ergebnisse hinaus, insofern nämlich, als der Widerstandsfaktor  $\lambda$  (gemäß 12 d) oder der Ausdruck für die spezifische Viskosität (12 f) in Funktion der tatsächlichen, am Modell angebbaren Parameter  $A_m$ ,  $b$ ,  $d_h$  und  $Z$  angegeben werden kann, während die von den genannten Autoren gegebenen Ausdrücke, soweit sie uns bekannt sind, frei wählbare, vorläufig nicht explizite bestimmte Konstanten (Durchspülungswiderstand) enthalten.

mit kleiner Formviskosität beim Übergang von der Stellung 1,2 nach der Stellung 1',2' in Abb. 6 stark auseinandergezogen werden, nicht aber die Moleküle mit großer Formviskosität. Je größer die in der Lösung vorkommenden  $h$ -Werte werden, desto größer werden die in jenen Stellungen auftretenden relativen Geschwindigkeiten zwischen den Enden des Fadenmoleküls und der sie umgebenden Flüssigkeit, desto größer also die Wärmeentwicklung in der Lösung und desto größer die Viskosität.

### 10. Vergleich mit der Erfahrung; Abhängigkeit der Formviskositätskonstante $B$ vom Polymerisationsgrade

Beim Vergleich mit der Erfahrung zeigt sich, daß sowohl bei der Strömungsdoppelbrechung als auch bei der Viskosität von Fadenmoleküllösungen das Verhalten, wie es in den Kurven 1 und 2 der Abb. 9 und 10 beschrieben wurde, beobachtet wird<sup>12</sup>. Man findet daher sowohl Fälle, welche eine große, als auch solche, welche eine kleine Formviskosität der Fadenmoleküle anzeigen.

In charakteristischer Weise ist es dabei so, daß diejenigen Lösungen, bei denen auf Grund der Doppelbrechung auf eine kleine Formviskosität geschlossen werden muß, ein analoges Verhalten bei der Viskosität zeigen, also in dem Sinne, daß eine Lösung, deren Doppelbrechung gemäß Kurve 1 der Abb. 9 verläuft, auch eine Viskosität zeigt, welche sich wie Kurve 1 der Abb. 10 verhält, und umgekehrt.

Es zeigt sich weiter, daß in einer polymerhomologen Reihe die niedrigen Glieder dem Falle großer, die hohen Glieder dem Falle kleiner  $B$ -Werte in Gleichung (10) entsprechen. Theoretisch kann man zeigen, daß mit steigendem Polymerisationsgrad in einer homologen Reihe eine Abnahme von  $B$  proportional mit  $1/Z$  zu erwarten ist, also

$$B = \frac{\beta}{Z} \quad (13)$$

wobei  $\beta$  eine für eine homologe Reihe konstante Größe bedeutet.

Durch Auswertung von Fällen, bei denen die Kurven für Viskosität und Doppelbrechung irgendwo zwischen den in den Abb. 9 und 10 für die Extremfälle gezeichneten Kurven verlaufen, ist es möglich, die Werte von  $B$  (Gleichung 10) bzw. von  $\beta$  (Gleichung 13) zahlenmäßig zu bestimmen. So erhaltene  $\beta$ -Werte sind in Tab. 1, Kolonne 3, zusammengestellt.

### 11. Anregungsenergie $q$ für Drehung um Achsen beschränkt freier Drehbarkeit

Wir haben in Abschnitt 7 weiter gezeigt, daß die Formviskosität des Fadens oder sein Widerstand

<sup>12</sup> Arbeiten von STAUDINGER und SORKIN, H. MOSIMANN, R. SIGNER und H. GROSS, A. WISSLER; genaue Literaturzitate siehe <sup>2</sup>.

gegen rasche Konstellationsänderungen mit der Unvollkommenheit der Drehbarkeit um die in der Kette vorkommenden Valenzrichtungen als Achsen zusammenhängt. Genauer gesagt: es wird die Formviskosität um so größer sein, je größer die Anregungsenergie  $q$  ist, welche angewandt werden muß, um den einen Molekülteil um eine solche Valenzrichtung als Achse gegen den andern Molekülteil aus einer Stellung minimaler potentieller Energie in eine benachbarte Stellung minimaler potentieller Energie zu drehen. Bei Äthan beträgt diese Energie  $q$  (um die eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe um die  $\text{C}-\text{C}$ -Bindung als Achse um  $60^\circ$  aus einer Lage minimaler potentieller Energie herauszudrehen) etwa 3000 cal/Mol, bei Dichloräthan etwa 6000 cal/Mol.

Da die Konstante  $\beta$  vom Grade der Unfreiheit der Drehbarkeit und damit von der Anregungsenergie  $q$  abhängt, ist es möglich, aus den für  $\beta$  (Gleichung 13) experimentell gefundenen Zahlwerten auch die Anregungsenergie  $q$  zu berechnen. Die so gefundenen Werte sind in Tab. 1, Kolonne 4, angegeben. Wir sehen, daß die Zahlwerte sämtlich größer sind als bei Äthan oder Dichloräthan, jedoch nicht sehr viel größer. Die Werte für Polystyrol z. B. können angesichts der durch die voluminöse Phenylgruppe bewirkten sterischen Behinderung der Drehbarkeit als recht plausibel angesehen werden. Der Vergleich der in der Tabelle angegebenen Zahlwerte scheint auch darauf hinzudeuten, daß  $q$  für eine gegebene Substanz noch in gewissen Grenzen vom Lösungsmittel abhängen kann. Auch dies erscheint plausibel, wenn man bedenkt, daß sich bei einer solchen Drehung die sterischen Einflüsse der an das Fadenmolekül angelagerten Lösungsmittelmoleküle mit bemerkbar machen werden.

## 12. Zeitbedarf freiwilliger Konstellationsänderungen des Fadenmoleküls; Diffusionskonstante des Fadenendpunktes; Makrokonstellationswechselzeit<sup>13</sup>

Wir haben zu Beginn der Betrachtung auf die in einer Lösung durch BROWNSche Bewegung freiwillig erfolgenden Konstellationsänderungen der Fadenmoleküle hingewiesen und gezeigt, daß die Zeit, welche das Fadenmolekül für eine solche freiwillige Änderung benötigt, von der Güte der freien Drehbarkeit abhängen wird. In der Folge haben wir dann als Konstante der Formzähigkeit die Größe  $B$  (Gleichung 10) eingeführt. Auch diese Formzähigkeitskonstante hängt, wie wir eben sahen, von der Beschränktheit der Drehbarkeit ab. Es bleibt zu zeigen, daß wir, sobald die Formzähigkeitskonstante  $B$  gegeben ist, auch die vom Molekül für eine freiwillige Konstellationsänderung benötigte Zeit angeben können.

<sup>13</sup> W. KUHN und H. KUHN, Helv. Chim. Acta 29, 609, 830 (1946).

Tabelle 1

Substanz	Lösungsmittel	$\beta$	Anregungsenergie $q$ cal/Mol	Makrokonstellationswechselzeit ( $\theta$ ) sek
Nitrocellulose	Butylacetat	$2,3 \cdot 10^{-4}$	11 000	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Nitrocellulose	Cyclohexanon	$10^{-5}$	8 500	$4,7 \cdot 10^{-5}$
Methylcellulose	Wasser	$2 \cdot 10^{-6}$	7 600	$6,4 \cdot 10^{-6}$
Polystyrol	Cyclohexanon	$10^{-3}$	11 400	$1,6 \cdot 10^{-4}$

Zu diesem Zwecke erinnern wir daran, daß zwischen der Beweglichkeit  $\mu$  eines Teilchens, d. h. zwischen der Geschwindigkeit, die das Teilchen unter Wirkung der Kraft 1 Dyn annimmt, und der Diffusionskonstante  $D$  des Teilchens die allgemeine Beziehung besteht:

$$D = \mu k T \quad (14)$$

Der Beweis dafür besteht (nach EINSTEIN und SMOLUCHOWSKI) in der folgenden Bemerkung:

Wir bringen eine Anzahl Teilchen in ein etwa in der  $z$ -Richtung wirkendes Potentialfeld, so daß die potentielle Energie eines einzelnen an der Stelle  $z$  befindlichen Teilchens gleich  $U = U(z)$  ist. Die Anzahl  $n$  von Teilchen, welche sich pro Kubikzentimeter in einem an der Stelle  $z$  herausgegriffenen Volumenelement befinden, ist dann auf Grund des MAXWELL-BOLTZMANNschen Prinzips gleich

$$n = n_0 e^{-\frac{U(z)}{kT}} \quad (14a)$$

und

$$\frac{dn}{dz} = -n_0 e^{-\frac{U(z)}{kT}} \frac{\delta U}{\delta z} \cdot \frac{1}{kT} = -n \frac{1}{kT} \frac{\delta U}{\delta z} \quad (14b)$$

Nun ist  $-\frac{\delta U}{\delta z}$  die Kraft, welche auf das einzelne Teilchen zufolge des Vorhandenseins des Potentialfeldes wirkt. Ist  $\mu$  die Beweglichkeit des Teilchens, so treten pro Sekunde unter Wirkung der Kraft  $-\frac{\delta U}{\delta z}$  genau  $-\frac{\delta U}{\delta z} \cdot \mu \cdot n$  Teilchen in der positiven  $z$ -Richtung durch einen bei  $z$  gelegten Einheitsquerschnitt.

Ist andererseits  $D$  die Diffusionskonstante der Teilchen und  $\frac{dn}{dz}$  das an der Stelle  $z$  vorhandene Konzentrationsgefälle, so ist die Anzahl von Teilchen, die infolge Diffusion pro Sekunde durch einen bei  $z$  gelegten Einheitsquerschnitt in der positiven  $z$ -Richtung hindurchtreten, gleich  $-D \frac{dn}{dz}$ . Im stationären Zustande muß die Summe der beiden Anteile, also

$$-\frac{\delta U}{\delta z} \mu n - D \frac{dn}{dz} = 0 \quad (14c)$$

sein. Dies gibt, unter Berücksichtigung von (14b) sofort die Beziehung (14).

Der skizzierte Beweis ist unabhängig davon, um welche Art von Teilchen es sich handelt. Nun ist nach (10) die Beweglichkeit des Fadenendpunktes, d. h. die Geschwindigkeit  $\frac{dh}{dt}$ , welche wir beobachten, wenn wir auf die Fadenendpunkte in Richtung des Vektors  $h$  die Kraft 1 Dyn wirken lassen, gleich

$$\mu = 1/B$$

Infolge von (14) können wir daher dem Fadenendpunkt für die freiwillige Bewegung in Richtung  $h$  die Diffusionskonstante

$$D = \frac{kT}{B} \quad (15)$$

zuordnen. Kennen wir aber die Diffusionskonstante eines Teilchens oder Punktes, so können wir auch das in einer Zeit  $t$  zu erwartende Verschiebungsquadrat des Teilchens oder Punktes sofort angeben. Es ist nämlich das mittlere Verschiebungsquadrat, in unserem Falle das Quadrat der durch freiwillige Diffusion des Fadenendpunktes in Richtung des Vektors  $h$  zurückgelegten Strecke  $\Delta h$ , gleich

$$(\Delta h)^2 = 2D \cdot t$$

oder, unter Berücksichtigung von (15) und (13)

$$(\Delta h)^2 = \frac{2kT}{\beta} Z \cdot t \quad (16)$$

Setzen wir jetzt in (16) für die verlangte Verschiebung  $\Delta h$  die Größe  $2\sqrt{h^2}$  aus (7a) ein, so ist offenbar die zugehörige, aus (16) zu berechnende Zeit, welche wir mit  $\Theta$  bezeichnen wollen, diejenige Zeit, welche das Fadenmolekül im Mittel benötigt, um in der Lösung freiwillig durch BROWNSCHE Bewegung unter Benützung der unvollkommenen Drehbarkeiten den Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt zu verdoppeln oder auf die Hälfte zu reduzieren. Wir können diese Zeit als die Makrokonstellationswechselzeit der Fadenmoleküle in Lösung bezeichnen. Es ist dies die Zeit, innerhalb welcher sich die Konstellation des Fadenmoleküls freiwillig und «vollständig» ändert.

Für  $\Theta$  erhalten wir in der beschriebenen Weise unter Berücksichtigung der Gleichungen (3) und (4) sofort die Beziehung

$$\Theta = 2A_m b \frac{\beta}{kT} \quad (17)$$

d. h. es wird die Makrokonstellationswechselzeit  $\Theta$  unabhängig vom Polymerisationsgrade. Die Beziehung ist deswegen plausibel, weil mit steigendem Polymerisationsgrade zwar die Größe des Weges  $2\sqrt{h^2}$  nach (7a), den der Fadenendpunkt zwecks vollständiger Änderung der Konstellation des Moleküls zurückzulegen hat, vergrößert wird, wobei aber mit steigen-

dem Polymerisationsgrade auch die Anzahl von Drehachsen, durch deren Betätigung diese Verschiebung des Endpunktes erzeugt werden kann, zunimmt. Es sei hierzu noch bemerkt, daß diese Unabhängigkeit der Makrokonstellationswechselzeit  $\Theta$  vom Polymerisationsgrade  $Z$  nur so lange gilt, als für die Kraft, welche notwendig ist, um die Fadenendpunkte relativ zueinander mit der Geschwindigkeit  $\frac{dh}{dt}$  zu bewegen, die Beziehung (10) gilt. Wir haben schon darauf aufmerksam gemacht, daß diese Kraft, wenn sich das Fadenmolekül in einem hochviskosen Suspensionsmittel befindet, um einen additiven Betrag, welcher dem äußeren Widerstand des Einbettungsmediums Rechnung trägt, zu vergrößern ist.

### 13. Berücksichtigung des viskosen Widerstandes des Einbettungsmediums

Bei Berücksichtigung des Widerstandes des Einbettungsmediums wird die Makrokonstellationswechselzeit anstatt (17) gleich

$$\Theta = 2A_m b \frac{\beta}{kT} + L^2 \lambda \eta_0 A_m \frac{1}{4kT} \quad (18)$$

wobei  $L$  die hydrodynamische Länge des Fadens,  $b$  die des monomeren Restes,  $A_m$  die Länge des statistischen Vorzugselementes,  $\eta_0$  die Viskosität des Einbettungsmediums und  $\lambda$  den in Gleichung (12d) angegebenen Widerstandsfaktor bedeutet. Es zeigt sich indessen, daß das hinzukommende, mit  $Z^2$  (bzw. mit  $L^2$ ) proportionale Glied in Lösungsmitteln wie Cyclohexanon oder Aceton und für Substanzen wie Polystyrol oder Nitrocellulose bis zu Werten des Polymerisationsgrades  $Z$  von einigen Tausend gegenüber dem ersten Glied in (18) vernachlässigbar ist. In diesen Grenzen ist also die Makrokonstellationswechselzeit der genannten Stoffe vom Polymerisationsgrade unabhängig. Die Zahlenwerte sind in Tab. 1, Kolonne 5, eingetragen. Wir sehen, daß diese Makrokonstellationswechselzeit trotz der erheblichen Werte der für die Konstellationswechsel benötigten Anregungsenergie  $q$  (Tab. 1, Kolonne 4) sehr kurz, von der Größenordnung von  $10^{-4}$  Sekunden, ist.

Es ist immerhin bemerkenswert, daß die Makrokonstellationswechselzeit  $\Theta$  wenn auch kleine, so doch durchaus endliche Beträge besitzt und daß sie gemäß (18) für sehr große Werte des Polymerisationsgrades beinahe proportional mit  $Z^2$  (bzw.  $L^2$ ) ansteigen wird. Große Deformationen, welche in einer Zeit, welche kürzer als  $\Theta$  ist, erfolgen, können so behandelt werden, als ob das Molekül in der genannten Zeit keine Formänderung durch BROWNSCHE Bewegung seiner Teile erfahren würde. Hingegen wird die zufällige Gestaltänderung des Moleküls bei allen Vorgängen, deren Dauer größer als  $\Theta$  ist, wesentlich sein.

#### 14. Spannungsrelaxationszeit $\tau$

Abschließend sei noch auf eine andere Größe, welche mit der Beschränktheit der Drehbarkeit ebenfalls zusammenhängt, hingewiesen. Es ist dies die Spannungsrelaxationszeit, welche wir mit  $\tau$  bezeichnen wollen. Die Frage nach der Spannungsrelaxationszeit ergibt sich aus der anlässlich der Definition der Formviskositätskonstante  $B$  gemachten Feststellung, daß bei rascher Änderung des Abstandes der Moleküle von  $h$  auf  $h + \Delta h$  Änderungen von Atomabständen und Winkeln und damit energieelastische Spannungen im Faden erzeugt werden, daß aber diese Spannungen durch Neuordnung der Abstände und der Winkelverteilung (BROWNSCHE BEWEGUNG) im Laufe der Zeit ausgeglichen werden. Unter der Spannungsrelaxationszeit  $\tau$  verstehen wir die Zeit, innerhalb deren eine solche im Faden erzeugte energieelastische Spannung auf den  $e^{\text{ten}}$  Teil des Anfangswertes absinkt. Eine theoretische Betrachtung, auf die nur kurz hingewiesen sei, zeigt, daß die Spannungsrelaxationszeit  $\tau$  mit der Makrokonstellationswechselzeit zwar verwandt, aber keineswegs identisch ist. Für den einfachen Fall, wie er etwa in einem Paraffinkohlenwasserstoff vorliegt, wäre

$$\tau = \frac{\pi^2 kT \cdot Z}{864 q} \theta \quad (19)$$

wobei  $k$  die BOLTZMANNsche Konstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $Z$  der Polymerisationsgrad,  $q$  die Anregungsenergie für einen Konstellationswechsel durch Rotation um eine Achse beschränkt freier Drehbarkeit ist. Für Polymerisationsgrade in der Gegend von  $Z = 10^3$  ist  $\tau$  von  $\theta$  nicht sehr verschieden; es gilt also für die Größenordnung von  $\tau$  dasselbe, was aus Tab. 1 für  $\theta$  zu entnehmen ist.

Bei mechanischen Beanspruchungen des Fadenmoleküls, deren Dauer größer als  $\tau$  ist, ist das Fadenmolekül als völlig weich zu betrachten; es steht ihm in solchem Falle genügend Zeit zur Verfügung, um die durch die Deformation zunächst entstehenden Spannungen durch Neuordnung der Valenzwinkelverteilung auszugleichen; bei mechanischen Beanspruchungen, deren Dauer dagegen wesentlich kür-

zer als  $\tau$  ist, bleibt für eine Beseitigung der entstandenen energieelastischen Spannungen durch Ausnützung der beschränkt freien Drehbarkeiten ungenügend Zeit. Solchen Beanspruchungen gegenüber ist das Molekül als energieelastisch starr und entsprechend als spröde zu betrachten.

Das Molekül wird also durch die Wirkung einer solchen kurz dauernden Kraft zerrissen oder zerbrochen, ohne daß es vorgängig des Zerreißen zu einer wesentlichen Änderung der statistischen Knäuelgestalt kommen würde. Es ist wahrscheinlich, daß die Möglichkeit eines Zerreißen von Fadenmolekülen durch Ultraschall sowie durch großes Strömungsgefälle in einer die Fadenmoleküle enthaltenden Lösung mit dieser bei kurzzeitiger Beanspruchung zu erwartenden Sprödigkeit der Fadenmoleküle zusammenhängt.

Ebenso sei darauf hingewiesen, daß von J. FERRY<sup>14</sup> vor einiger Zeit an Polystyrollösungen in Toluol die Abhängigkeit des Schubmoduls von der Frequenz untersucht wurde mit dem Ergebnis, daß ein starker Anstieg des Schubmoduls eintritt, wenn die Schwingungsdauer unter  $10^{-4}$  sek erniedrigt wird. Es stimmt dies überein mit der gemäß Tab. 1 aus Strömungsdoppelbrechung und Viskosität ermittelten Makrokonstellationswechselzeit  $\theta$ .

Die Spannungsrelaxationszeit  $\tau$  wird voraussichtlich auch für das Verhalten des Kautschuks und ähnlicher Stoffe im Falle kurz dauernder Beanspruchung von großer Bedeutung sein; nach dem Gesagten muß bei kurz dauernder bzw. hochfrequenter Beanspruchung des Kautschuks neben die Wahrscheinlichkeitselastizität ein zeitabhängiger energetischer Spannungsanteil hinzutreten, entsprechend der unvollkommen werden den Relaxation der bei rascher Dehnung zunächst entstehenden energieelastischen Beanspruchung von Atomabständen und Valenzwinkeln.

Es ist also zu vermuten, daß die Definition und Feststellung einer Formviskosität der Fadenmoleküle sowohl für das Verhalten der Lösungen als auch für die Eigenschaften des hochelastisch festen Zustandes von Interesse sein wird.

<sup>14</sup> J. FERRY, Ann. N. Y. Acad. Sci. 44, 313 (1943).