

549
525

519

G. NATTA, M. PEGORARO, P. CREMONESI, A. PAVAN

Studio termodinamico e meccanico della transizione di primo ordine solido-solido del polibutadiene 1,4 transtattico orientato

Nota I

Si esamina il comportamento di una fibra ideale di polibutadiene 1,4 trans, supposta completamente cristallina e con catene macromolecolari perfettamente orientate nella direzione dell'asse della fibra nel campo di temperatura nel quale si verifica la transizione di primo ordine solido-solido.

Si considera la variazione della temperatura di trasformazione dalla fase I alla fase II (accompagnata da una contrazione dell'asse della catena) per applicazione di uno sforzo meccanico puramente assiale; la variazione isoterma di lunghezza della fibra sottoposta a trazione; la variazione isodinamica di lunghezza della fibra in funzione della temperatura.

Nella nota II i dati ideali verranno confrontati con quelli determinati sperimentalmente.

Considerazioni teoriche.

L'interessante comportamento termico e meccanico del polibutadiene 1,4 transtattico che è stato sintetizzato con alto peso molecolare e alta purezza stereica (> 99%) per la prima volta in questo Istituto nel 1955 (1), ci ha suggerito uno studio approfondito delle sue proprietà termodinamiche. In particolare era stato trovato che il polibutadiene 1,4 transtattico ha una temperatura di fusione di 145°C e presenta un'altra transizione del primo ordine a 76°C (2).

Quest'ultima transizione è dovuta al polimorfismo del polibutadiene 1,4 trans; infatti al disotto dei 76°C è stabile una forma cristallina chiamata forma I; al di sopra dei 76°C e fino alla temperatura di fusione è stabile un'altra forma cristallina chiamata forma II.

Analogamente alle transizioni di primo ordine solido liquido che sono accompagnate da una variazione di conformazione della catena principale, che risulta regolare soltanto allo stato cristallino, la trasformazione a 76°C del polibutadiene 1,4 trans è causata da una particolare variazione di conformazione della catena principale. Il periodo di identità della forma II lungo l'asse della catena è di 4,68 Å, e cioè minore del 4,9% di quello della forma I (4,92 Å) mentre la sezione occupata da ogni singola catena che cristallizza nella forma II (20,64 Å²), risulta del 15,6% maggiore di quella della forma I (17,84 Å²).

Lo studio della struttura della forma I (3) ha consentito di assegnare alle catene in forma I la conformazione indicata nella fig. 1. Lo studio accurato della struttura della forma II (3b) sarà oggetto di un lavoro separato con la collaborazione di G. ALLEGRA.

Accenniamo qui soltanto ad alcuni risultati significativi: nella modificazione I la conformazione della catena è caratterizzata da una configurazione trans e da angoli di rotazione interna tra i piani dei legami successivi, corrispondenti a due terne equivalenti α e β . La terna α ha i valori $\sigma_2 = 120^\circ$; $\sigma_4 = 180^\circ$, $\sigma_1 = 240^\circ$, la terna β ha i valori $\sigma_3 = 240^\circ$,

$\sigma_4 = 180^\circ$; $\sigma_1 = 120^\circ$; ogni singola catena corrisponde ad una o all'altra delle due sequenze .. $\{\alpha\}\{\alpha\}$ oppure .. $\{\beta\}\{\beta\}$.. Nel caso della modificazione alla conformazione della catena viene attribuita una successione statistica delle conformazioni locali α e β ; infatti la scarsa nettezza delle riflessioni di I e II strato degli spettri di fibra, è conciliabile solo con una non perfetta regolarità della configurazione della catena, mentre giustifica l'accorciamento periodo di identità.

Le conformazioni locali su indicate α e β , strettamente succedentisi, sono compatibili con una conformazione complessiva della catena a relati-

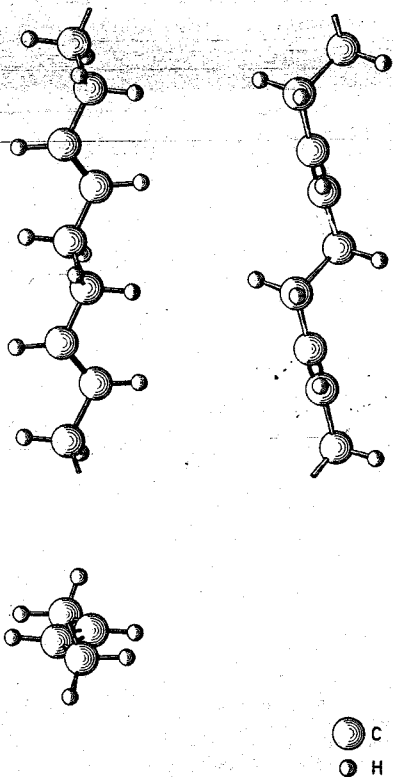


Fig. 1 - Conformazione della catena del polibutadiene 1,4 trans nella modificazione I.

TABELLA 1

Principali dati termodinamici relativi alle transizioni del primo ordine del polibutadiene 1,4 trans.

Fusione forma I			Fusione forma II			Transizione forma I → forma II			Bibl.
ΔH	ΔS	T	ΔH	ΔS	T	ΔH	ΔS	T	
cal/u.m.	cal/u.m., °K	°C	cal/u.m.	cal/u.m., °K	°C	cal/u.m.	cal/u.m., °K	°C	
2400 ± 1000	6,4 ± 3,5	100	1100 ± 50	2,7	145	1300 ± 1000	3,7	76	(4)
n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	816 ± 78	2,58 ± 0,03	44	(9)
3300	8,9	96	1100	2,7	145	2200	6,3	76	(7)

mente basso contenuto di energia e con accettabili distanze di VAN DER WAALS tra gli atomi di ogni singola catena.

Verosimilmente la trasformazione a 76 °C, connessa con una contrazione del periodo di identità lungo l'asse c e accompagnata da un allargamento della sezione equatoriale, ha luogo senza un elevato spostamento reciproco, di carattere diffusivo, delle singole catene e cioè ha luogo con una semplice deformazione dei singoli cristalli preesistenti, senza che si verifichi una distruzione dei cristalli della forma I e una successiva formazione di altri cristalli indipendenti in forma II.

La reversibilità della trasformazione risulterebbe così anche morfologica, avendo verosimilmente luogo nella trasformazione dalla modificazione II alla I, la riproduzione delle stesse cristalliti preesistenti nella forma I, o per lo meno di quelle che erano già ben sviluppate.

Le variazioni di entalpia e di entropia che accompagnano le trasformazioni solido liquido della forma I e della forma II sono state misurate (4) con il metodo dell'abbassamento del punto di fusione provocato dalla presenza di solventi come indicato da FLORY (5).

Ricerche sperimentali sulle proprietà termodinamiche del polimero sono state eseguite anche per via calorimetrica (6). Recenti esperienze sono state eseguite con il metodo dell'analisi termica differenziale (7). La tabella 1 riporta i dati termodinamici sino ad ora noti che interessano il nostro argomento.

Nel presente lavoro abbiamo affrontato lo studio termodinamico della trasformazione forma I → forma II cercando di valutarne il ΔH e il ΔS per mezzo di misure meccaniche tenendo conto del fatto che in una fibra in cui sono presenti due fasi in equilibrio la temperatura alla quale può avvenire la transizione è funzione della forza applicata secondo un'equazione analoga a quella di CLAPEYRON (8,9) valida per i passaggi di stato.

Negli ultimi anni interessanti esempi di applicazione della precedente equazione sono stati pubblicati. Citiamo in particolare gli studi relativi alle trasformazioni stato solido cristallino → stato amorfo eseguiti sulle proteine fibrose cristalline per es. sul collagene (10), che presentano forti contrazioni alla fusione; gli studi (11) sulla gomma stirata con alto grado di orientamento e quindi cristallina, che per riscaldamento si accorcia nella direzione di stiro diventando amorfa; gli studi relativi alle trasformazioni enantiotropiche fra fasi solide come la trasformazione $\alpha \rightarrow \beta$ delle fibre di cheratina trattate con alcali (12).

In tutti i casi precedentemente citati la variazione di conformazione delle macromolecole costituenti il polimero è responsabile della variazione di lunghezza delle fibre stirate che si verifica in corrispondenza delle transizioni.

Così avviene nel caso della transizione fase I → fase II del polibutadiene 1,4 trans: la variazione rilevata ai raggi X del periodo di identità lungo la direzione dell'asse della catena corrisponde, nel caso di fibra orientata, a una variazione di lunghezza dell'intero campione; così avviene nel caso della α cheratina che passa da una conformazione α ad elica ad una conformazione β essenzialmente planare, e così avviene nel caso dei polimeri cristallini orientati che fondono accorciandosi a causa del riarrangiamento conformazionale delle catene orientate che passano a « random coils ».

Un buon orientamento e conseguente parallelizzazione delle macromolecole nel senso dell'asse della fibra è indispensabile per poter rilevare in modo ben apprezzabile l'accorciamento della fibra di polibutadiene 1,4 trans. Nel caso infatti che l'orientamento delle varie zone cristalline determinanti la cristallinità del campione, fosse statistico, si osserverebbe in ogni direzione dopo la transizione un aumento delle dimensioni della fibra dovuto all'aumento di volume che accompagna la transizione stessa (fig. 2).

In questa prima Nota viene illustrato lo studio termodinamico della transizione enantiotropica solido solido di una fibra omogenea ideale di polibutadiene 1,4 trans; in una seconda nota (13) si riferirà sul comportamento di una fibra reale.

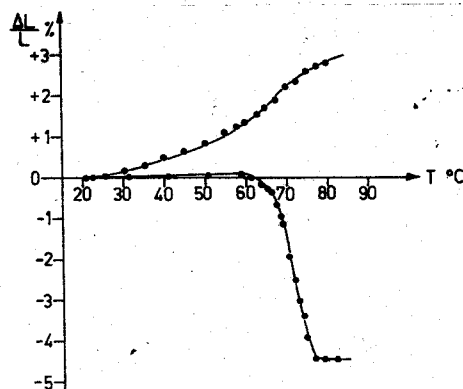


Fig. 2 - Variazione percentuale della lunghezza di una fibra non orientata di polibutadiene 1,4 trans, in funzione della temperatura (curva superiore), in confronto con la variazione percentuale di lunghezza di una fibra orientata (curva inferiore).

Studio termodinamico della transizione.

Per fibra si intende un campione di materiale di forma per lo più cilindrica, di lunghezza almeno diecine di volte superiore alle dimensioni trasversali; per un alto polimero lineare allo stato stirato nel senso della lunghezza del campione, essa è costituita da molecole orientate nella direzione di stirato. Una fibra è considerata omogenea quando presenta identiche proprietà in tutti i suoi punti. Si supponga inoltre che sia cristallina al 100% e che la direzione dell'asse e dei cristalli coincida esattamente con la direzione dell'asse della fibra. Qualunque trasformazione di carattere fisico che interviene sulla fibra viene considerata, nel caso ideale, termodinamicamente reversibile.

Il sistema da noi studiato è costituito dalla fibra considerata a cui è applicata una forza esterna f diretta secondo l'asse. Tenuto conto che le variabili fisiche agenti sul sistema sono la pressione, la temperatura e la forza esterna applicata, che la pressione è costante e che il sistema è costituito da un solo componente, la nota regola delle fasi di GIBBS indica l'esistenza di due gradi di libertà nel caso che nel sistema sia presente una sola fase, e di un solo grado di libertà nel caso che siano presenti due fasi.

Durante la transizione fase I \rightarrow fase II da noi considerata, essendo presenti due fasi, il sistema è monovariante e cioè la temperatura del passaggio di stato è funzione univoca della forza applicata al sistema. In accordo con il principio di LE CHATELIER un aumento della forza applicata provoca un aumento della temperatura di transizione, quando la transizione è accompagnata nel senso delle temperature crescenti da un accorciamento della fibra. L'equazione termodinamica fondamentale di GEE e FLORY (^{4,5}) che interpreta quantitativamente l'equi-

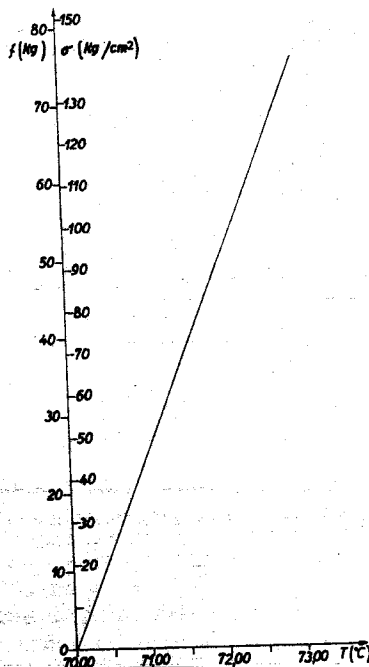


Fig. 3 - Retta di equilibrio calcolata per la fibra della tabella 2. f) Forza di equilibrio; σ) Sforzo di equilibrio; T) Temperatura.

librio di fase considerato è espressa dalla formula:

$$[1] \quad \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p, eq} = - \frac{\Delta S}{\Delta L}$$

ove f , T , p , S , L sono rispettivamente i simboli di forza, temperatura, pressione, entropia, lunghezza pertinenti al sistema, l'indice eq è simbolo di esistenza di equilibrio fra le due fasi e Δ si riferisce alla variazione finita della grandezza considerata

TABELLA 2

Dati assunti per il calcolo del comportamento termodinamico di una fibra ideale di polibutadiene 1.4 trans avente peso di 54,1 g e lunghezza 100 cm.

T_0 di transizione a forza zero	$T_0 = 70^\circ\text{C}$
Lunghezza della fibra nella fase I a forza zero e temp. T_0	$L_{0,T_0}^I = 100 \text{ cm}$
Densità della fibra nella fase I a T_0	$d^I = 0,996 \text{ g/cm}^3$
Sezione della fibra nella fase I	$A^I = 0,543 \text{ cm}^2$
Modulo elastico della fibra nella fase I	$E^I = 10.000 \text{ kg/cm}^2$
Coefficiente di dilatazione termica lineare nella direzione dell'asse della fibra nella fase I	$\alpha^I = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$
Lunghezza della fibra nella fase II a forza zero e temp. T_0	$L_{0,T_0}^{II} = 95,13 \text{ cm}$
Densità della fibra nella fase II a T_0	$d^{II} = 0,932 \text{ g/cm}^3$
Sezione della fibra nella fase II	$A^{II} = 0,609 \text{ cm}^2$
Modulo elastico della fibra nella fase II	$E^{II} = 2.000 \text{ kg/cm}^2$
Coefficiente di dilatazione termica lineare nella direzione dell'asse della fibra nella fase II	$\alpha^{II} = 0,4 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$
Variazione di entalpia della transizione di 1° ordine della fibra considerata	$\Delta H = 1000 \text{ cal}$ $= 42,685 \cdot 10^6 \text{ g cm}$

$$a = L_{0,T_0}^{II} (1 - \alpha^{II} T_0) - L_{0,T_0}^I (1 - \alpha^I T_0)$$

$$b = L_{0,T_0}^{II} \alpha^{II} - L_{0,T_0}^I \alpha^I$$

$$c = \frac{L_{0,T_0}^{II}}{E^{II} A^{II}} - \frac{L_{0,T_0}^I}{E^I A^I}$$

$$- 4,459992 \text{ cm}$$

$$- 11,94800 \times 10^{-4} \text{ cm } ^\circ\text{K}^{-1}$$

$$59,62317 \times 10^{-6} \text{ cm g}^{-1}$$

che si verifica al passaggio di stato per una trasformazione completa.

L'equazione [1], tenuto conto dell'equazione valida all'equilibrio $\Delta H - T \Delta S - f \Delta L = 0$ si trasforma nella:

$$[2] \quad \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p, eq} = - \frac{\Delta H - f \Delta L}{T \Delta L} = - \frac{\Delta H}{T \Delta L} + \frac{f}{T}$$

o anche nella

$$[3] \quad \left(\frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{p, eq} = \frac{\Delta H}{\Delta L}$$

Uno studio completo di applicazione dell'equazione [1] a una generica fibra polimerica è stato fatto da CIPERRI e SMITH (¹⁴): esso ci è stato utile come riferimento per lo studio del comportamento termodinamico ideale del polibutadiene 1,4 *trans*. Nel caso di una transizione solido solido, assumendo ΔH e ΔL costanti al variare della temperatura di transizione, l'equazione [3] integrata diventa

$$[4] \quad \frac{f}{T} = \frac{\Delta H}{\Delta L} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

ove T_0 è la temperatura di transizione della fibra a forza zero.

La fig. 3 rappresenta la retta f, T di equilibrio calcolata secondo la [4] per una fibra ideale di polibutadiene 1,4 *trans* del peso di 54,1 grammi (peso molecolare dell'unità monomerica), avente $\Delta H = 1000$ cal/u.m., e $\Delta L/L = -4,87\%$; gli altri dati necessari per il calcolo sono riportati nella tabella 2.

La retta di equilibrio ha pendenza positiva poiché ΔL è negativo; essa è limitata superiormente dall'esistenza del carico di rottura a trazione. A titolo indicativo riportiamo che su provini non stirati abbiamo ottenuto a 60°C , $\sigma_R = 100$ kg/cm² e a 80°C , $\sigma_R = 40$ kg/cm².

$$[9] \quad \ln \frac{T}{T_0} = \frac{1}{2} \left[\ln \frac{\Delta L^2 - a \Delta L - c \Delta H}{\Delta L_0^2 - a \Delta L_0 - c \Delta H} - \frac{a}{\sqrt{a^2 + 4c \Delta H}} \ln \frac{\sqrt{a^2 + 4c \Delta H} - 2 \Delta L_0 + a}{\sqrt{a^2 + 4c \Delta H} + 2 \Delta L_0 - a} + \frac{a}{\sqrt{a^2 + 4c \Delta H}} \ln \frac{\sqrt{a^2 + 4c \Delta H} + 2 \Delta L - a}{\sqrt{a^2 + 4c \Delta H} - 2 \Delta L + a} \right]$$

Nel caso più generale la funzione $f_{eq} = f(T)$ non è esprimibile con l'equazione di una retta ma è deducibile per integrazione dell'equazione [2], nella quale ΔH e ΔL sono da considerare nel caso generale variabili.

Nell'esempio seguente l'equazione [2] viene integrata ammettendo ΔH costante e ΔL espresso da una opportuna equazione qui di seguito indicata. Si consideri una fibra che abbia le stesse caratteristiche ponderali e geometriche di quella precedentemente studiata (tab. 2) e che segua la legge di Hooke con modulo elastico E^I quando si trova totalmente nella fase I, e con modulo elastico E^{II} quando si trova totalmente nella fase II. Essa sia caratterizzata nella direzione dell'asse della fibra da coefficienti di dilatazione termica lineare α^I e α^{II} . In queste condizioni il ΔL relativo al passaggio di stato è dato dall'equazione:

$$[5] \quad \Delta L = L_{I,T}^{II} - L_{I,T}^I$$

ove gli indici inferiori f, T indicano la forza e la temperatura a cui sono valutate le lunghezze L e gli indici superiori I e II indicano le rispettive forme cristalline. Ammesse la normale legge di dilatazione termica lineare e la legge di Hooke si ha

$$L_{I,T}^I = L_{0,T_0}^I \left[1 + \alpha^I (T - T_0) \right] \left(1 + \frac{f}{E^I A^I} \right) \text{ e si ha}$$

$$L_{I,T}^{II} = L_{0,T_0}^{II} \left[1 + \alpha^{II} (T - T_0) \right] \left(1 + \frac{f}{E^{II} A^{II}} \right)$$

L'equazione [5] si trasforma nella equazione approssimata

$$[6] \quad \Delta L = L_{0,T_0}^{II} \left[1 + \alpha^{II} (T - T_0) + \frac{f}{E^{II} A^{II}} \right] - L_{0,T_0}^I \left[1 + \alpha^I (T - T_0) + \frac{f}{E^I A^I} \right]$$

in cui è stato trascurato il termine $\left(-\frac{\alpha^I}{E^I A^I} L_{0,T_0}^I + L_{0,T_0}^{II} \frac{\alpha^{II}}{E^{II} A^{II}} \right) (T - T_0) f$ che ha valore numerico piccolo rispetto agli altri termini.

Si ammetta in prima approssimazione che i moduli elastici e le sezioni della fibra A^I e A^{II} siano costanti al variare di f e di T .

L'equazione [6] è della forma:

$$[7] \quad \Delta L = a + bT + cf$$

ove a, b e c sono costanti la cui espressione e i cui valori numerici sono riportati nella tabella 2 che riassume tutti i dati necessari al calcolo.

Sostituendo l'equazione [7] nella [2] si ottiene:

$$[8] \quad \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p, eq} = - \frac{\Delta H}{T(a + bT + cf)} + \frac{f}{T}$$

che dopo trasformazione e integrazione (vedi appendice) fornisce la [9]:

ove $\Delta L_0 = a + bT_0$.

Per valori arbitrari di ΔL si ottengono dalla [9] altrettanti valori di T e in base alla [7] altrettanti valori di f .

La curva di fig. 4 rappresenta la funzione f, T di equilibrio così calcolata secondo i dati illustrati nella tabella 2; la retta ivi riportata a tratto pieno rappresenta la stessa funzione nel caso che il ΔL della transizione sia assunto costante. La pendenza della curva f, T (vedi equazione [2]) cresce in corrispondenza del decrescere dell'accorciamento ΔL ; raggiunge un valore infinito in corrispondenza di f^* e cambia di segno per valori di ΔL positivi.

Mutando i valori del modulo elastico della forma II e avvicinandone il valore numerico a quello della forma I, si ottiene una famiglia di curve comprese tra la curva e la retta della fig. 4.

Nelle nostre misure sperimentali ΔL non è mai risultato positivo e la curva f_{eq}, T sperimentale non ha mostrato inversione di pendenza come avviene

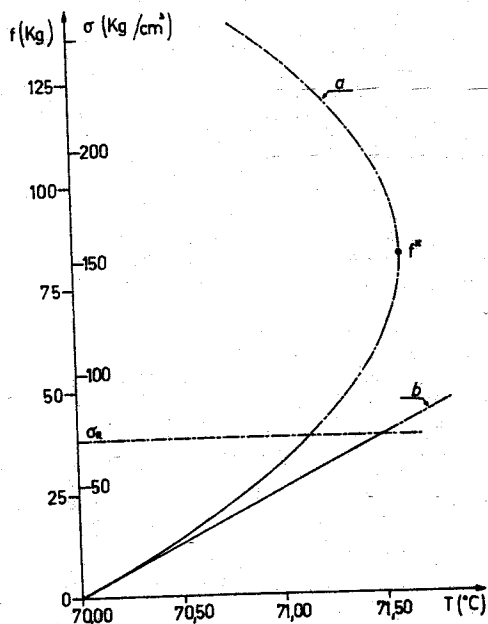


Fig. 4 - Curva di equilibrio (f, T o σ, T) calcolata per la fibra della tabella 2:

- a) Curva di equilibrio per $\Delta L = a + bT + cf$
- b) Retta di equilibrio della fig. 4 ($\Delta H/\Delta L = cost$).

nel caso della fig. 4, in accordo con il fatto che si raggiunge il carico di rottura, prima di poter arrivare al punto di tangenza infinita f^* .

Per generalizzare il diagramma, abbiamo riportato sull'asse delle ordinate, anche i valori degli sforzi σ , ottenuti dividendo le forze per l'area del provino.

E' interessante rilevare che nel sistema ideale quando sono contemporaneamente presenti la fase I e la fase II, essendo il grado di varianza unitario, la forza necessaria per mantenere l'equilibrio è indipendente dalla lunghezza del provino ed è funzione della sola temperatura.

In tal caso a temperatura costante la lunghezza del provino dipende dall'ammontare delle due fasi contemporaneamente presenti e perciò, pur essendo la forza sempre uguale, la lunghezza può variare

da una lunghezza minima che compete alla fibra sottoposta alla forza f quando è presente la sola fase II a una lunghezza massima, che compete alla fibra quando è presente la sola fase I.

Per meglio illustrare questo concetto, nella fig. 5 riportiamo il diagramma isotermo tipico f, L calcolato per la stessa fibra ideale di polibutadiene 1,4 *trans* caratterizzata dai dati della tabella 2, a cinque temperature differenti.

Per es. a 70,2 e a $f=0$ la fibra si trova nella fase II (punto A); applicando in modo isoterma uno sforzo, la fibra si allunga seguendo la retta AB, (monovarianza) secondo l'equazione di Hooke sino a che la forza raggiunge il valore f_w calcolato secondo la [9] e la [7] (vedi fig. 4). Appare allora la fase I, il sistema diventa invariante e tutta la fase II deve essere convertita nella fase I con conseguente allungamento a $f = cost$ (tratto BC) prima che la forza possa tornare a salire (tratto CD: monovarianza) ancora secondo la legge di Hooke.

La fig. 6 illustra le curve lunghezza temperatura a forza costante sempre calcolate secondo i dati della tabella 2. Nel tratto AB si osserva un piccolo allungamento dovuto alla dilatazione termica della forma cristallina I; nel tratto BC la contrazione dovuta al passaggio di stato, nel tratto CD un nuovo piccolo allungamento dovuto alla dilatazione della forma cristallina II. Si osserva che i $|\Delta L|$ del passaggio di stato diminuiscono al crescere della forza applicata: ciò è dovuto ai valori diversi dei moduli E^I ed E^{II} . In corrispondenza di f^* risulta $\Delta L = 0$.

La fig. 7 illustra le curve forza temperatura a lunghezza costante sempre calcolate dai dati della tabella 2. Scelta per es. la lunghezza $L = 96$ cm in un campo di temperatura sufficientemente elevato (tratto AB) l'andamento della forza in funzione della temperatura è decrescente quando è presente la sola fase II cioè come in tutti i corpi cristallini monofasici si nota $\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{L,p} < 0$.

Nel punto B appare la fase I ma la fase II non può trasformarsi completamente nella fase I non essendo consentito, dalla condizione $L = cost$, il relativo accorciamento. Abbassando ancora la T la

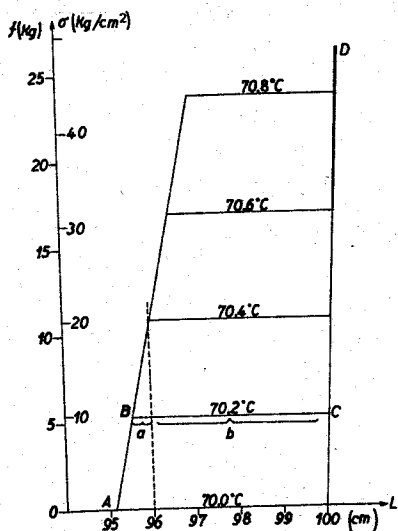


Fig. 5 - Isotherme f, L (σ, L) calcolate per la fibra della tabella 2.

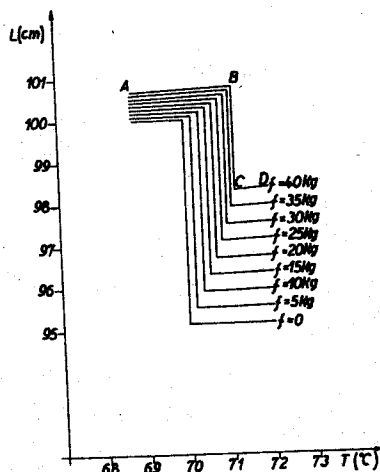


Fig. 6 - Curve lunghezza temperatura (L, T) a forza costante calcolate per la fibra della tabella 2.

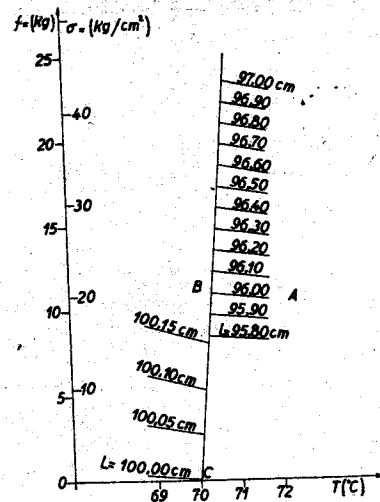


Fig. 7 - Isolunghezze forze temperatura f, T (σ, T) calcolate per la fibra della tabella 2.

curva f, T a $L = \text{cost}$ viene a coincidere con la curva f_{eq}, T che, come è stato già detto, è indipendente dalla lunghezza del campione ed è quindi curva comune della famiglia di curve avente L come parametro.

Abbassatasi la temperatura al valore T_0 , la f si annulla (punto C). A questo punto risulta impossibile rispettare la condizione $L = \text{cost}$, poichè il provino a $f=0$ e $T=T_0$, si allunga sino alla lunghezza $L_{0,r}$; per impedirlo occorrerebbe l'intervento di una forza di compressione che però non sarebbe efficiente per l'intervento del fenomeno del carico di punta.

Durante il raffreddamento a lunghezza costante, illustrato nella fig. 7 dal tratto BC , cambia il rapporto tra le masse delle due fasi presenti, come si può meglio comprendere dalla fig. 5 ove la parallela all'asse delle ordinate caratterizzata dal valore dell'ascissa costante (per es. $L=96$) taglia i tratti orizzontali delle diverse isoterme dividendoli in due segmenti a e b il cui rapporto è uguale al rapporto tra le masse delle fasi I e II, secondo la nota regola della leva. Questo rapporto cresce al diminuire della temperatura.

$$\ln \frac{T}{T_0} = \frac{1}{2} \left[\ln \frac{(z^2 - Az - C)}{z_0^2 - Az_0 - C} - \frac{A}{2\sqrt{A^2 + 4C}} \ln \frac{\sqrt{A^2 + 4C} + 2z - A}{\sqrt{A^2 + 4C} - 2z + A} \frac{\sqrt{A^2 + 4C} - 2z_0 + A}{\sqrt{A^2 + 4C} + 2z_0 - A} \right]$$

Qualora il raffreddamento venisse eseguito su un campione avente una lunghezza costante maggiore della lunghezza $L_{0,r}$ posseduta dal medesimo campione a forza zero e alla temperatura T_0 , la fine

[9]

$$\ln \frac{T}{T_0} = \frac{1}{2} \left[\ln \frac{\Delta L^2 - a \Delta L - c \Delta H}{\Delta L_0^2 - a \Delta L_0 - c \Delta H} - \frac{a}{\sqrt{a^2 + 4c \Delta H}} \ln \frac{\sqrt{a^2 + 4c \Delta H} - 2\Delta L_0 + a}{\sqrt{a^2 + 4c \Delta H} + 2\Delta L_0 - a} \frac{\sqrt{a^2 + 4c \Delta H} + 2\Delta L - a}{\sqrt{a^2 + 4c \Delta H} - 2\Delta L + a} \right]$$

della trasformazione fase II \rightarrow fase I si verificherebbe per $T > T_0$ e la fibra si troverebbe in fase I già sotto sforzo; diminuendo allora la temperatura si osserverebbe a L costante una risalita della forza (vedi fig. 7).

Appendice.

Risoluzione dell'equazione differenziale

$$f' = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p,eq} = - \frac{\Delta H}{T(a + bT + cf)} + \frac{f}{T}$$

ove $\Delta H, a, b, c$ sono costanti.

$$\text{Posto } \frac{a}{\Delta H} = A; \frac{b}{\Delta H} = B; \frac{c}{\Delta H} = C$$

trasformando si ottiene

$$[1] \quad - \frac{1}{A + BT + Cf} + f = Tf'$$

Posto $z = A + BT + Cf$ $\left(= \frac{\Delta L}{\Delta H} \right)$ ne risulta:

$$f = \frac{z - A - BT}{C}$$

ed

$$f' = \frac{z - B}{C}$$

Sostituendo le tre precedenti nella [1] e separando le variabili, si ottiene:

$$\frac{dT}{T} = \frac{z dz}{z^2 - Az - C}$$

Assumendo i valori di a, c e ΔH indicati nella tabella 2 il discriminante del trinomio $(z^2 - Az - C)$ risulta positivo ed allora la soluzione integrale (15) dell'ultima equazione differenziale fornisce:

$$\ln T + \text{cost} = \frac{1}{2} \left[\ln (z^2 - Az - C) - \frac{A}{2\sqrt{A^2 + 4C}} \ln \frac{\sqrt{A^2 + 4C} + 2z - A}{\sqrt{A^2 + 4C} - 2z + A} \right]$$

La costante di integrazione si determina con la condizione $T = T_0; f = 0$ e cioè $z = z_0 = A + BT_0$.

Si ottiene così l'equazione:

Sostituendo a z il suo valore $\frac{\Delta L}{\Delta H}$ e ad A, C i rispetti-

vi valori $\frac{a}{\Delta H}$ e $\frac{c}{\Delta H}$ si ottiene finalmente:

Gli AA. ringraziano l'ing. M. DENTE per i suggerimenti dati per la soluzione dell'equazione differenziale sopra illustrata.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.

G. NATTA, M. PEGORARO,
P. CREMONESI, A. PAVAN

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, G. MAZZANTI, L. PORRI, *Brev. Ital.* n. 536.631.
- (2) G. NATTA, L. PORRI, *Brev. Ital.* n. 553.904.
- (3) G. NATTA, *Rev. Gén. Caoutchouc* 40, 790 (1963).
- (4) G. NATTA, P. CORRADINI, *Suppl. Vol. XV, Serie X Nuovo Cimento* (1960) 33.
- (5) G. NATTA, G. ALLEGRA, in corso di pubblicazione.
- (6) G. NATTA, G. MORAGLIO, *Rubber and Plastics Age* 44, 42 (1963).
- (7) P. J. FLORY: « Principles of Polymer Chemistry ». Cornell Univ. Press, Ithaca, New York 1953, p. 568.
- (8) F. S. DAINTON, D. M. EVANS, F. E. HOARE, T. P. MELIA, *Polymer* 3, 297 (1962).
- (9) G. MORAGLIO, G. POLIZZOTTI, F. DANUSSO, *Eur. Polymer J.* in corso di stampa.
- (10) G. GEE, *Quart. Revs.* 1, 265 (1947).
- (11) P. J. FLORY, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5222 (1956).
- (12) J. F. M. OTH, E. T. DUMITRU, O. K. SPURR, P. J. FLORY, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3288 (1957).
- (13) J. F. M. OTH, P. J. FLORY, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1297 (1958).
- (14) A. CIFERRI, *Trans. Faraday Soc.* 59, 562 (1963).
- (15) G. NATTA, M. PEGORARO, P. CREMONESI, *Chimica e Industria* 47, 722 (1965).
- (16) A. CIFERRI, K. J. SMITH, *J. Polymer Sci.* 42, 731 (1964).
- (17) V. BONCINI, G. CLÒ: « Esercitazioni di calcolo infinitesimale ». Cedam, Padova 1942, p. 109.

Ricevuto il 16 aprile 1965.