

G. NATTA, M. PEGORARO, P. CREMONESI

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

Nota II

Vengono illustrate e discusse le curve isodinamiche lunghezza temperatura, forza temperatura a lunghezza costante, forza lunghezza a temperatura costante ottenute nel campo della transizione enantiotropica di 1° ordine fase I → fase II, di fibre reali orientate di polibutadiene 1,4 trans. I risultati vengono confrontati con quelli teorici presentati nella Nota I.

Vengono presentati e discussi vari metodi sperimentali di calcolo della variazione di entalpia e di entropia della transizione tutte fondate sull'equazione di GEE e FLORY, per applicare la quale è necessaria la conoscenza della curva di equilibrio forza temperatura.

Nel caso di un polimero policristallino reale il miglior metodo sperimentale per la determinazione della curva di equilibrio si è dimostrato quello di misurare diverse isodinamiche lunghezza temperatura. I valori di ΔH e ΔS calcolati seguendo il metodo precedente sono in soddisfacente accordo con i valori già noti misurati per via calorimetrica.

Riteniamo che presenti un certo interesse il confronto tra le previsioni consentite dal modello teorico esaminato nella Nota I apparsa in questa rivista (1) e il comportamento reale di fibre stirate di polibutadiene 1,4 transtattico. Una fibra stirata reale differisce da quella ideale tra l'altro perchè non è totalmente cristallina e perchè non tutte le cristalliti sono perfettamente iso-orientate. La cristallinità dei campioni da noi esaminati era però molto elevata come risulta dai valori delle densità indicate nella tabella 1, che sono molto vicine a quella teorica calcolata in base alle dimensioni della cella elementare (2). Le densità indicate sono quelle sperimentali che risentono anche della presenza delle tracce di catalizzatore residuo (l'ordine di grandezza del contenuto in ceneri era 2%). Le operazioni d'orientamento sono state eseguite con una macchina di trazione secondo le modalità indicate nella parte sperimentale e nella tabella 1.

La maggior parte delle nostre prove venne eseguita collegando i provini stirati a un dinamometro ad asse verticale (fig. 1) avente sensibilità di 0,4 g, e tenendoli immersi in un bagno termostatico al

decimo grado, ad acqua circolante. E' stato così possibile applicare agevolmente sforzi assiali; gli allungamenti potevano essere letti con un catetometro avente la sensibilità di un centesimo di mm.

PARTE SPERIMENTALE

Il polibutadiene 1,4 trans è stato ottenuto per polimerizzazione stereospecifica del monomero distillato di fresco usando come catalizzatore VCl_3 e $Al(Et)_3$ in soluzione di n-eptano (3) con un rapporto molare $Al/V = 1,2$; è stata usata un'autoclave oscillante e la reazione è stata condotta a 25°C per un tempo di 50 ore. Il polimero veniva recuperato trattando il prodotto della reazione con un eccesso di alcool metilico leggermente acidulato con una soluzione acquosa di HCl : si è effettuata successivamente un'estrazione del polimero con etere all'ebollizione per eliminare le frazioni amorfe. L'esame I.R. ha indicato che il polimero ottenuto era almeno per il 99% polibutadiene 1,4 trans.

Dopo essiccamento a pressione ridotta, il polibutadiene veniva stampato in pressa a 155 ÷ 165°C per compressione a 50 kg/cm² per 5 minuti. Le lastre così ottenute servivano per ottenere i provini a mezzo di fu-

TABELLA 1

Caratteristiche dei campioni stirati.

Campione	Densità a T ambiente g/cm ³	Sezioni a T ambiente, mm ²	Condizioni di stiro	
1	0,999	0,78	prestiro a	21 °C
			stiro a	115 °C
2	0,998	0,83	prestiro a	21 °C
			stiro a	130 °C
3	1,03	0,91	stiro a	138 °C
			stiro a	152 °C
4	1,02	1,00		

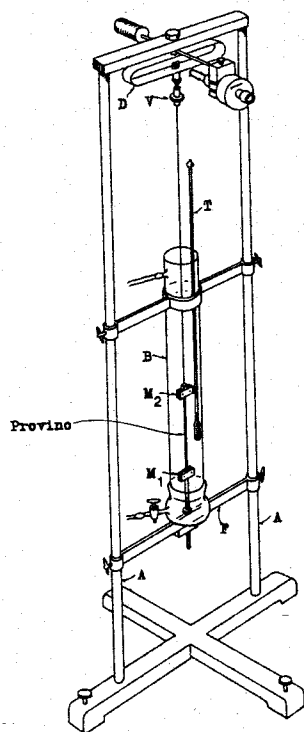


Fig. 1 - Schema del dinamometro usato. D anello dinamometrico; V vite di regolazione; M morsetti; T termometro.

stellatura eseguita a circa 50 °C. I provini vennero orientati applicando, alla temperatura indicata nella tabella 1 uno sforzo assiale con una macchina di trazione avente velocità di allontanamento dei morsetti di 9 mm/minuto; come liquido termostatico si usò glicerina circolante. I campioni prismatici di sezione iniziale necessariamente non troppo ridotta (dell'ordine di 1 mm²), venivano, dopo la trazione e sempre mantenendoli sotto stiro, raffreddati rapidamente togliendo la glicerina, in modo da impedire rilassamenti che avrebbero peggiorato l'orientamento.

Prove di stiro eseguite a temperature differenti, sia sopra che sotto al punto di fusione (145 °C), hanno dato risultati di orientamento, giudicati ai raggi X dopo raffreddamento, praticamente equivalenti. Pur non essendo mai stato possibile superare allungamenti complessivi del 100%, in quanto interveniva prima la rottura, il grado di orientamento apprezzato qualitativamente dagli spettri di fibra ottenuti ai raggi X, era soddisfacente. Ciò è confermato dal fatto che la contrazione del provino, durante il passaggio di stato, è molto vicina a quella teorica.

Lo spettro di fibra, ripetuto dopo una lunga serie di passaggi di stato, fase I \rightleftharpoons fase II è risultato praticamente identico a quello iniziale.

La densità dei campioni alla temperatura ambiente è stata determinata con il picnometro e, per i solidi a densità minore di uno, con il metodo dell'equilibrio indifferente in una soluzione di metanolo in acqua.

Quasi tutte le misure sono state eseguite con l'apparato illustrato nella fig. 1, dotato di un dinamometro ad anello a lettura ottica della casa « Zwick » di Eisingen, sensibile a 0,4 g (sforzo massimo applicabile 1 kg), tarato con pesi di una pesiera analitica, di un bagno termostatico ad acqua circolante in vetro (con termostatazione al decimo di grado), di due morsetti, l'inferiore fisso e il superiore collegato all'anello dinamometrico mediante un sottilissimo filo di acciaio. La posizione di zero della scala delle forze veniva fissata facendo circolare acqua nel termostato con il provino collegato al morsetto M₂ e staccato dal morsetto M₁, in modo da

tener conto (nel fissare la posizione di zero della scala forze) della spinta di ARCHIMEDE.

Le deformazioni potevano essere imposte al provino accorciando il filo di collegamento mediante la vite V mobile su una bussola filettata; esse venivano lette con un catetometro avente la sensibilità di 0,01 mm puntato su un segno di riferimento del morsetto superiore: le dilatazioni del morsetto inferiore vennero determinate a tantum, essendo esse funzione della sola temperatura. La variazione della temperatura col tempo è stata tenuta in tutte le esperienze attorno a 4 °C/h: velocità inferiori si sono dimostrate inutili, essendo la transizione studiata un fenomeno cineticamente veloce. Le prove di trazione sono state eseguite ciascuna a temperatura costante aumentando di volta in volta il carico di 25 g e attendendo 5 minuti, prima di effettuare la lettura della deformazione e della forza; abbiamo constatato che questo periodo di tempo era sufficiente a permettere il raggiungimento di un valore della reazione elastica praticamente costante.

Le misure L, T a forza costante che sono servite per il calcolo del ΔS e del ΔH della transizione, sono state eseguite in un termostato a parete trasparente, ad acqua circolante, termostato al centesimo di grado centigrado, con una velocità di riscaldamento del provino di 2 °C/h. Il provino avente lunghezza di 11,70 cm a 23 °C era fissato a un morsetto superiore fisso e portava collegati al morsetto inferiore libero pesi di ottone opportunamente scelti a seconda dei casi.

Le variazioni di lunghezza del provino in funzione della temperatura venivano lette con un catetometro sensibile al centesimo di millimetro, puntato su un opportuno segno di riferimento del morsetto inferiore: prove preliminari erano state eseguite per conoscere gli spostamenti del morsetto superiore fissato rigidamente al termostato, al variare della temperatura. La temperatura veniva letta al centesimo di grado con una serie di termometri di BECKMANN opportunamente tarati.

Risultati sperimentali.

Nella fig. 2 è riportata una curva tipica lunghezza-temperatura eseguita sul provino n. 1 senza applicare alcuna forza. Si osserva inizialmente al salire della temperatura (fig. 2a) un modesto allungamento del provino in accordo con il fatto che il coeffi-

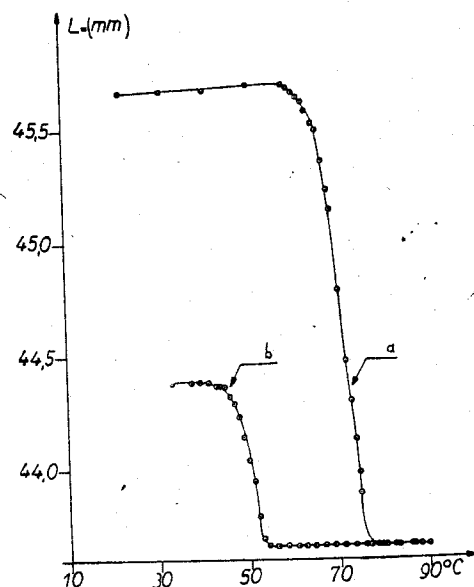


Fig. 2 - Curva tipica lunghezza-temperatura a forza zero (provino n. 1): a) temperature crescenti; b) temperature decrescenti.

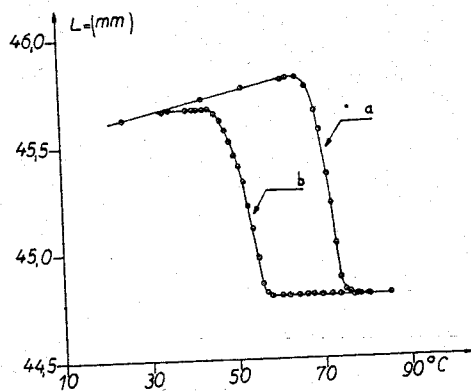


Fig. 3 - Curva tipica lunghezza temperatura a forza diversa da zero ($\sigma = 10,6 \text{ kg/cm}^2$): a) temperature crescenti; b) temperature decrescenti.

coefficiente di dilatazione termica dei polimeri cristallini è positivo; successivamente a partire da circa 60°C , comincia la contrazione dovuta alla transizione enantiotropica dei cristalli dalla forma I alla forma II, che si completa nell'intervallo di una quindicina di gradi circa. L'andamento sigmoide della curva indicherebbe in base alla regola delle fasi, che il numero dei componenti indipendenti debba essere considerato maggiore di uno: infatti se esso fosse uno si avrebbe l'andamento discontinuo di fig. 6 della nota I.

La distribuzione della temperatura di transizione è un fenomeno già ben noto nel caso della fusione dei polimeri, e viene attribuito (*) all'esistenza di regioni cristalline aventi diverso grado d'ordine: le cristalliti meno perfette subiscono la trasformazione a temperature inferiori, quelle più perfette a temperature superiori.

Abbassando successivamente la temperatura si osserva (fig. 2b) che la lunghezza del provino nella forma II resta praticamente costante sino a che, a 55°C circa, interviene di nuovo la transizione dalla forma II alla forma I, sempre di tipo sigmoide. Questa transizione avviene con recupero solo parziale della lunghezza iniziale se tutto il ciclo è effettuato a forza zero (fig. 2), ma con recupero praticamente totale se tutto il ciclo è effettuato sotto sforzo (fig. 3): ciò indica che l'applicazione di uno sforzo è necessaria per mantenere ordinati secondo l'asse di applicazione del carico gli assi c delle molecole in fase II, favorendo nella successiva transizione verso la fase I, il ripristinarsi dello stato cristallino orientato iniziale. In particolari condizioni risulta quindi che la transizione è meccanicamente reversibile. Essa non è però mai termodinamicamente reversibile; ciò risulta dal fatto che la temperatura media in corrispondenza della quale si verifica la transizione di ritorno è notevolmente inferiore (di una ventina di gradi) a quella media di andata; a parità di quantità di calore latente scambiato ai due livelli di temperatura, dall'espressione dell'entropia secondo il secondo principio della termodinamica, risulta che l'entropia totale, dopo un ciclo, è cresciuta.

Nella fig. 4 è riportata una curva tipica forze temperature, ottenuta sul provino n. 2 tenendo la lunghezza costante e uguale a quella posseduta dal provino alla temperatura di 53°C , alla quale si osserva la prima salita della forza; non è praticamente possibile mantenere la lunghezza che ha il pro-

vino a 20°C e a forza zero ($L = 45,80 \text{ mm}$, in questa esperienza) in quanto tra 20 e 53°C sarebbe necessario comprimerlo e interverrebbero i fenomeni del carico di punta. Sopra i 53°C si osserva una salita graduale della forza di trazione sino a che, finita la transizione a 73°C , la forza diminuisce al crescere della temperatura, come è naturale per i sistemi cristallini.

La curva, pur essendo confrontabile con la curva della fig. 7 del modello teorico (vedi Nota I), non può però essere assunta come curva di vero equilibrio termodinamico; infatti non sono assenti fenomeni di rilassamento degli sforzi che sono indice di dissipazione irreversibile dell'energia elastica immagazzinata dal provino (5).

Come abbiamo dimostrato nella nota precedente, ci si distacca dalla curva di equilibrio in corrispondenza di punti B aventi coordinate differenti a seconda della lunghezza consentita al provino durante la prova.

Nel caso di esperienze reali l'aumento delle forze è causa di deformazioni crescenti dell'anello dinamometrico: esse, unite agli allungamenti dovuti alla dilatazione termica del morsetto e di quella parte del filo che è immersa nel bagno termostatico (fig. 1) si traducono in piccole diminuzioni della lunghezza del provino. In tali condizioni, il distacco della curva f, T dalla curva di equilibrio a fine transizione avviene in corrispondenza di punti B aventi coordinate di valore inferiore a quello che si avrebbe qualora la lunghezza fosse tenuta rigorosamente costante.

Ciò è messo in evidenza dalle nostre esperienze anche nel caso reale: si confronti l'andamento del-

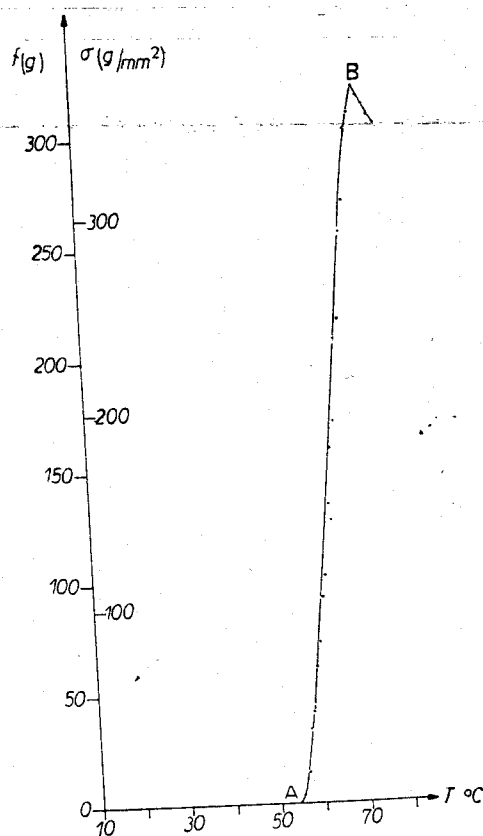


Fig. 4 - Curva tipica forza temperatura a lunghezza costante (provino n. 2).

la curva f, T a lunghezza tenuta costante (fig. 4) mediante l'intervento della vite di regolazione r (fig. 1), con il corrispondente andamento ottenuto sullo stesso provino senza correggere la piccola variazione di lunghezza dovuta al metodo di misura (fig. 5a).

L'intervallo di temperatura ($55 \div 73^\circ\text{C}$) entro cui avviene la transizione è molto più ampio di quello dedotto teoricamente per la fibra monocristallina ideale illustrato nella fig. 7 della Nota I. Ciò è in accordo con l'ipotesi prima fatta dell'esistenza di diverse cristalliti la cui temperatura di transizione è diversa. Raffreddando gradualmente il provino (fig. 5b) si osserva che la transizione fase II \rightarrow fase I avviene a una ventina di gradi centigradi al disotto della transizione fase I \rightarrow fase II. Interessante il tratto della curva f, T a pendenza negativa, che precede, nel senso delle temperature decrescenti, la transizione fase II \rightarrow fase I, che conferma che il sistema in fase II nel campo di temperatura con-

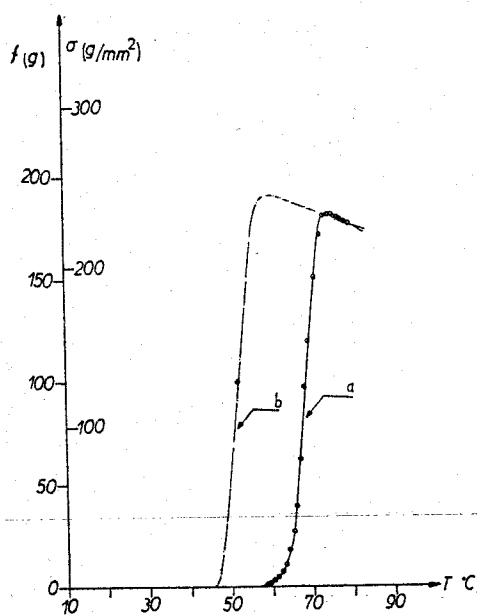


Fig. 5 - Curva tipica forza temperatura a lunghezza circa costante, senza correzioni per le deformazioni dell'anello di dinamometrico e del filo (stesso provino di fig. 4).

siderato non si comporta come una gomma elastica in quanto gli elastomeri sono caratterizzati da

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p, L} > 0.$$

La dimostrazione della non completa reversibilità termodinamica della transizione è stata ottenuta tra l'altro con misure di rilassamento degli sforzi.

Le figg. 6 e 7 illustrano il decadimento, alla temperatura di 55 e 56°C , della forza applicata in funzione del tempo nel caso che nelle regioni cristalline sia presente la sola fase I (fig. 6) o la sola fase II (fig. 7).

Queste curve sono state ottenute durante prove eseguite sullo stesso provino orientato (provino numero 3) sia prima che dopo la transizione, avendo l'accorgimento di operare praticamente alla stessa temperatura nei due casi in modo che gli effetti della parte amorfa inizialmente presente nel polimero fossero gli stessi; ciò è possibile, sfruttando l'isteresi termica della transizione. Applicata la forza f ,

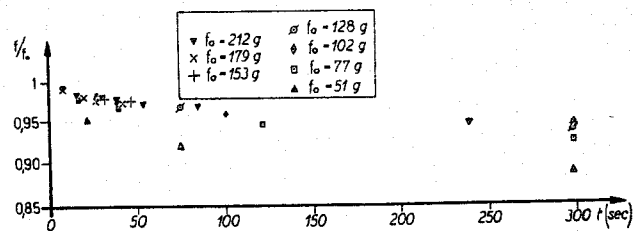


Fig. 6 - Rapporto forze istantanee f /forza iniziale f_0 in funzione del tempo per il provino n. 3 a 55°C (cristallinità in fase I). Ordinate in scala logaritmica.

nel tempo più breve possibile, si sono letti i valori delle forze istantanee f in funzione del tempo t , a lunghezza costante; si osserva che i rilassamenti sono più notevoli in presenza della fase II che in presenza della fase I. Ciò indica l'esistenza di uno stato più disordinato e condizioni di irreversibilità termodinamica peggiori del sistema, quando esso si trova in fase II.

La conferma dell'esistenza e dell'importanza dei fenomeni di rilassamento è data dalla fig. 8 che rappresenta una famiglia di curve f, T a L diverse e praticamente costanti. Queste prove vennero eseguite su una fibra (provino 3) quando essa era appena stata preparata (e quindi praticamente in assenza di reticolazioni favorite dall'invecchiamento) e sottoposta già inizialmente a trazione in modo da raggiungere le lunghezze prefissate. Si osserva addirittura un incrocio delle curve e si notano valori delle ordinate dei punti B di fine transizione più bassi in corrispondenza dei valori più alti delle lunghezze prefissate (e quindi delle forze inizialmente applicate).

Per una più completa caratterizzazione del comportamento meccanico del polimero, abbiamo inoltre eseguito prove di trazione isoterme su provini orientati, con una regola di applicazione del carico indicata nella parte sperimentale e identica per tutte le prove.

La fig. 9 indica due tipiche curve sforzi-allungamenti eseguite sul provino orientato n. 2 con cristallinità in fase I eseguite a due temperature diverse.

La fig. 10 mostra altre due curve di trazione eseguite sullo stesso provino orientato avente cristallinità sicuramente in fase II a due diverse temperature. Da esse si può dedurre che il modulo elastico (pendenza della curva di trazione) decresce in ogni caso al crescere della temperatura. Interessante è osservare il ciclo di isteresi, particolarmente ampio per i provini in fase II. Abbiamo anche eseguito due curve di trazione ad una identica temperatura

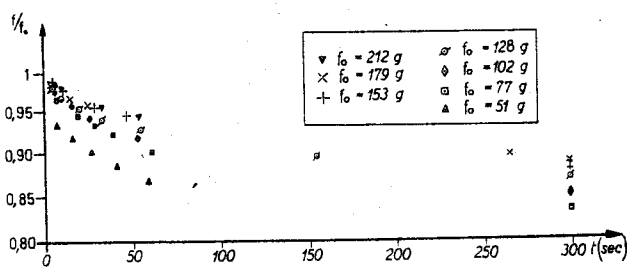


Fig. 7 - Rapporto forze istantanee f /forza iniziale f_0 in funzione del tempo per il provino n. 3 a 56°C (cristallinità in fase II).

(61,4°C) su uno stesso provino orientato (provino n. 4) avente una volta cristallinità totalmente in fase I e una volta cristallinità totalmente in fase II. Ciò è possibile poiché esiste l'isteresi termica della transizione fase II → fase I. Abbiamo osservato che il modulo elastico è nettamente inferiore nel caso di cristallinità totalmente in fase II: ciò è probabilmente dovuto al maggior disordine strutturale del provino in fase II.

Molto interessante è lo studio della curva di trazione di provini orientati aventi cristallinità totalmente in fase II qualora sia eseguito in una zona delle temperature tale che la transizione fase II → fase I sia praticamente possibile, senza che sia necessario raggiungere valori del carico così elevato da provocare la rottura. Se la fibra reale si comportasse idealmente si dovrebbe ottenere un diagramma isoterma del tipo di fig. 5 della nota I, caratterizzato da un gradino in corrispondenza del quale avverrebbe il passaggio di stato.

L'esperienza (fig. 11) indica andamenti reali apparentemente non paragonabili a quello teorico. Prove di trazione eseguite alla temperatura di 56,4°C

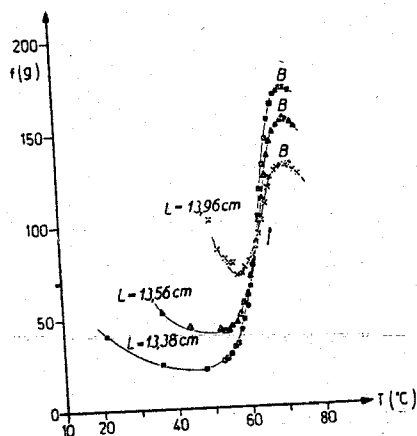


Fig. 8 - Famiglia di curve tipiche f, T a L costante, indicante rilassamenti (provino 3).

(curva d) immediatamente precedente quella di transizione (determinata con misure L, T a forza applicata = 0) hanno indicato l'assenza del gradino, e anche di un qualsiasi flesso nelle curve f, L .

Nel timore che tale scostamento dal caso teorico fosse dovuto al mancato raggiungimento degli elevati valori delle forze necessarie a causare la transizione, abbiamo eseguito alcune prove di trazione anche a temperature (52,8; 48,8; 45,1°C vedi fig. 11 c, b, a) tali che la cristallinità del campione fosse sicuramente distribuita tra le fasi I e II, e abbiamo inoltre raggiunto valori più elevati della forza, confermando l'assenza di gradini o di flessi.

Discussione dei risultati.

L'andamento delle curve sperimentali forze temperature (a L cost.), lunghezze temperature, (a f cost.), forze lunghezze (a T cost.) che come abbiamo visto si discosta in parte da quello prevedibile teoricamente (vedi Nota I), può essere interpretato con l'ausilio di un modello che viene qui proposto. Si ammette che il provino orientato sia costituito da diversi tipi di cristalli 1, 2, i, \dots, n , ciascuno ca-

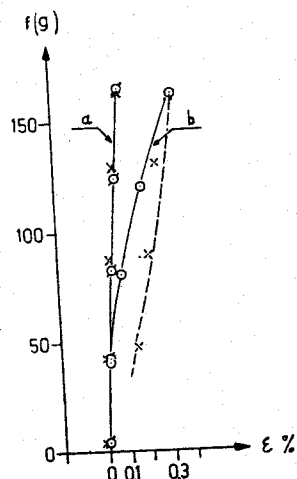


Fig. 9 - Curve di trazione forze/allungamenti percentuali del provino orientato n. 2 avente cristallinità totalmente in fase I, a due temperature a) 41,6°C; b) 57,6°C. Curve di ritorno tratteggiate.

caratterizzato da una propria temperatura $T_{0,i}$ di transizione a forza zero, e da una propria retta di equilibrio f, T .

Il comportamento delle cristalliti all'equilibrio è rappresentabile quindi da un fascio di rette ciascuna avente pendenza $-\frac{\Delta H_i}{\Delta L_i} \frac{1}{T_{0,i}}$ poco diversa per i diversi tipi di cristalli, ammessa la costanza del rapporto $\Delta H/\Delta L_i$ e purchè sia valida l'equazione 4) della Nota I.

Ciascuna retta è caratterizzata dal valore dell'intercetta $T_{0,i}$ sull'asse delle ascisse (vedi fig. 12: in essa allo scopo di rendere più evidente i fenomeni considerati abbiamo ingrandito la scala delle temperature: il diagramma ha quindi solo importanza qualitativa).

a) Il modello proposto interpreta correttamente l'andamento delle curve f, T sperimentali: in una esperienza a lunghezza costante e uguale a quella che ha la fibra alla temperatura $T_{0,1}$ (fig. 12) giunti alla temperatura di transizione $T_{0,1}$ del primo cristallo, esso passa in fase II: la forza sale perciò lungo la curva di equilibrio 0,1 sino a che la transizione del cristallo 1 è terminata. La forza quindi decade come è naturale per i sistemi cristallini, sino a che si giunge alla temperatura T_1 alla quale si taglia la retta appartenente al fascio e passante per $T_{0,1}$: interviene allora la transizione del cristallo 2 e la forza sale lungo il tratto 2-2' per poi decrescere di

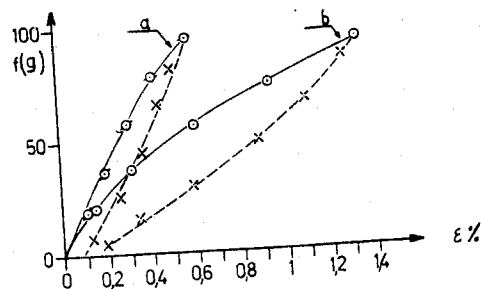


Fig. 10 - Curva di trazione forze/allungamenti percentuali del provino orientato n. 2 avente cristallinità in fase II, a due temperature: a) 57,6°C; b) 76,8°C. Curve di ritorno tratteggiate.

nuovo, terminata la transizione del cristallo 2. Il diagramma procede con andamento a dente di sega. Nel caso di distribuzione continua dei vari tipi di cristalli, il diagramma sarebbe pure continuo e diventerebbe simile a quello reale di fig. 4.

Il modello sarebbe naturalmente più vicino alla realtà se si tenesse conto della presenza di materiale amorfo e dei rilassamenti, nonché delle cristalliti non perfettamente orientate, ma la curva f, T resterebbe almeno qualitativamente dello stesso tipo.

La distribuzione dei segmenti 0,1-2,2' ecc. in tutto il vasto intervallo di temperatura entro cui avviene la transizione (che quindi non risulta ristretta all'intorno di un solo valore della temperatura), i decadimenti della forza che si verificano lungo i segmenti 1-2, 2'-3 ecc., e i rilassamenti fanno sì che il diagramma f, T sperimentale abbia, durante la transizione, pendenza minore di quella che competerebbe a un monocristallo avente lo stesso rapporto $\frac{\Delta H}{\Delta L}$ delle cristalliti costituenti il modello e transitante alla temperatura media $T_{0,m}$.

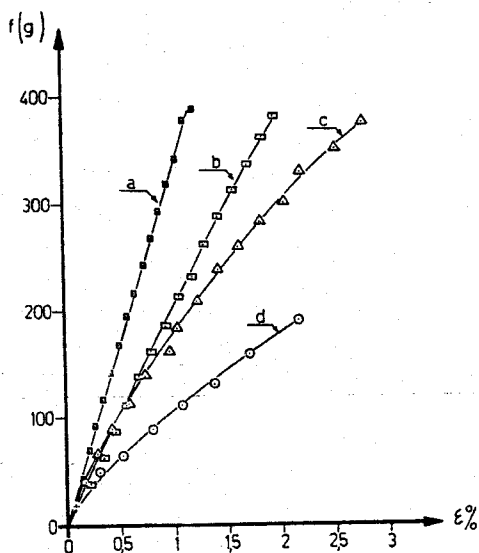


Fig. 11 - Isoterme di trazione nell'intervallo di transizione a 56,4 °C (curva d); 52,8 °C (curva c); 48,8 °C (curva b); 45,1 °C (curva a) eseguite sul provino orientato n. 3.

Il modello proposto si presta anche a interpretare i diagrammi f, T eseguiti a diverse lunghezze costanti.

Nella fig. 13 si osserva che le curve reali (provino 3, dopo invecchiamento naturale) hanno andamento vicino ma non coincidente, nell'intervallo delle temperature di transizione, come sarebbe invece necessario, se il sistema fosse costituito da una fibra monocristallina (vedi Nota I, fig. 7). Nel caso che si consideri il modello policristallino proposto, imponendo ad esso una lunghezza maggiore di quella che gli compete a forza zero prima della transizione, si vede che il fascio delle rette di equilibrio verrebbe attraversato da una spezzata che risulta traslata verso l'alto rispetto alla precedente (curva b fig. 12). Il comportamento reale del provino orientato di fig. 13 risulta sostanzialmente in accordo con quanto prevedibile secondo il modello policristal-

lino, tenuto conto degli inevitabili rilassamenti ad alti carichi e ad elevate temperature.

b) Il modello proposto interpreta correttamente l'andamento sperimentale delle curve L, T a f costante. La fig. 14 indica che una fibra ideale policristallina sottoposta a una forza costante f_1 generica subisce successive contrazioni a gradini, in corrispondenza delle diverse temperature T_1, T_2, T_n di transizione dei diversi cristalli sotto quella forza. La stessa esperienza eseguita con una forza applicata f_2 maggiore della precedente è rappresentata ancora da una spezzata traslata rispetto alla precedente verso valori superiori delle coordinate.

Assumendo una distribuzione continua dei cristalli l'andamento della fig. 14 diventa confrontabile con quello sperimentale (fig. 2, 3, 16). Poiché la pendenza delle rette di equilibrio dei singoli cristalli costituenti il modello è molto elevata, essendo stato assunto per ciascuno di essi $\left| \frac{\Delta H_i}{\Delta L_i} \right| = 8,78 \times 10^6$ g (vedi tabella 2 della Nota I) la traslazione della spezzata L, T al variare della f imposta, avviene con una mol-

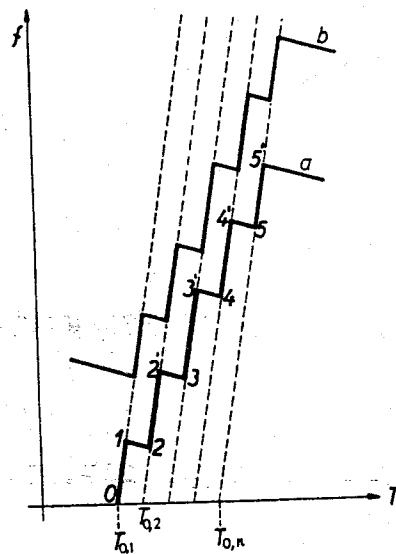


Fig. 12 - Rette di equilibrio f, T di un modello costituito da cristalli caratterizzati da diversa temperatura di transizione.

to piccola variazione del valore delle ascisse. Ciò spiega come nel caso sperimentale non sia possibile apprezzare sensibili spostamenti nel senso delle temperature crescenti delle curve L, T a f cost. al crescere del carico applicato, qualora non si usino sistemi di termostatazione e di misura delle temperature molto sensibili.

c) Il modello proposto interpreta correttamente l'andamento delle curve f, L a T costante. Una isoterma di trazione eseguita sul modello policristallino con cristalli in fase II è rappresentata da una spezzata (parte sinistra della fig. 15) i cui gradini elementari corrispondono al passaggio di stato dei singoli cristalli; la parte destra della figura serve per individuare, alla temperatura prescelta T , le forze che corrispondono al passaggio di stato dei singoli tipi di cristallo. Nel caso di distribuzione continua dei tipi di cristalli, la curva di trazione presentereb-

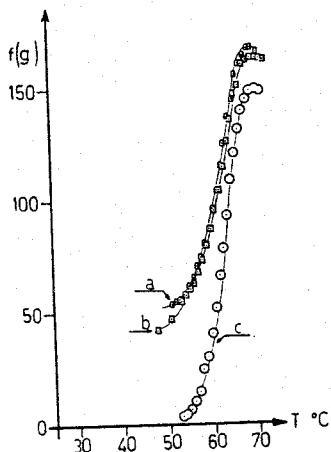


Fig. 13 - Famiglia di curve f, T sperimentali a L costante per ogni prova e decrescente nell'ordine a); b); c).

be non una discontinuità come nel caso di una fibra monocristallina ma eventualmente un flesso.

Se per i cristalli del modello si assume il rapporto

$\left| \frac{\Delta H_i}{\Delta L_i} \right| = 8,78 \times 10^6$ g vicino a quello reale (vedi tabella 2, Nota I) le rette di equilibrio f, T del fascio risultano a pendenza elevatissima, molto maggiore di quella assunta nella fig. 15 usata per dare maggiore evidenza al modello.

Se si considerano due cristalli aventi T_{0i} differenti per un solo °K (per es. 343 e 344 °K) si può calcolare facilmente che un'isoterma di trazione eseguita a 344,1 incontra la retta di equilibrio del secondo cristallo in corrispondenza di $f = 2.550$ g e la retta di equilibrio del primo cristallo in corrispondenza di $f = 28.000$ g.

L'incremento di forza necessario per far transitare dalla forma II alla forma I il cristallo avente $T_{0i} = 343$ °K è quindi elevatissimo.

Nei campioni reali l'intervento della rottura impedirebbe di far transitare in pratica il cristallo primo. Si deve quindi concludere che nel campo delle forze raggiungibili la frazione dei cristalli che nelle esperienze reali transita dalla fase II alla fase I durante una trazione isoterma, è molto piccola e quindi è ragionevole che la curva di trazione sperimentale non presenti un andamento sigmoide con punti di flesso. Nei campioni reali si verificano inoltre dei rilassamenti della parte amorfa sempre presente che sono tanto maggiori quanto maggiore è il valore assoluto della forza applicata; si può così giustificare l'aumento della curvatura del diagramma f, L verso l'asse delle ascisse nel campo degli alti carichi (fig. 11).

Calcolo di ΔH e di ΔS della transizione.

I metodi sperimentali che servono per la determinazione di ΔS e di ΔH della transizione del campione nel caso di una fibra omogenea sono quelli che misurano a una data temperatura T la forza di equilibrio, in corrispondenza della quale esistono le due fasi, e misurano il ΔL relativo al passaggio di stato sotto la medesima forza. Si applicano poi le equazioni [1] e [3] della Nota I o le corrispondenti equazioni ottenute dalla loro integrazione, e si calcola il ΔS e il ΔH del passaggio di stato del campione esaminato.

L'equazione [1] della Nota I integrata fornisce la

$$[1] \quad f = -\Delta S \int_{r_0}^r \frac{dT}{\Delta L} = -(\Delta S) \cdot I$$

e la [3] della Nota I, integrata, fornisce la

$$[2] \quad \frac{f}{T} = \Delta H \int_{r_0}^r \frac{d\frac{1}{T}}{\Delta L} = (\Delta H) \cdot I'$$

ΔH costanti al variare di T , in cui I e I' rappresentano i rispettivi integrali.

La funzione $\Delta L = \Delta L(T)$ e la funzione $f = f(T)$ si possono ricavare da curve $L = L(T)$ a forze diverse e costanti (vedi fig. 6 Nota I) oppure da curve isoterme di trazione $f = f(L)$ eseguite a diverse temperature (vedi fig. 5 Nota I), oppure con il metodo suggerito da OTH e FLORY (*) che misurano sperimentalmente la curva di equilibrio $f = f(T)$ e calcolano il ΔL con l'equazione $\Delta L = (L_{0,r_0}^{II} + \Delta L^u) -$

$(L_{0,r_0}^I + \Delta L^l)$ ove L_{0,r_0}^{II} e L_{0,r_0}^I rappresentano le lunghezze del provino alla temperatura T_0 di transizione a $f = 0$, rispettivamente in fase II (L_{0,r_0}^{II}) e in fase I (L_{0,r_0}^I) e ΔL^u e ΔL^l gli allungamenti dei provini

in fase II e in fase I sotto la forza f generica.

ΔL^u e ΔL^l vengono misurati con due sole curve di trazione eseguite a temperature rispettivamente di poco inferiore e superiore a quella del passaggio di stato a forza zero, e corrette per tener conto della variazione del modulo elastico con la temperatura.

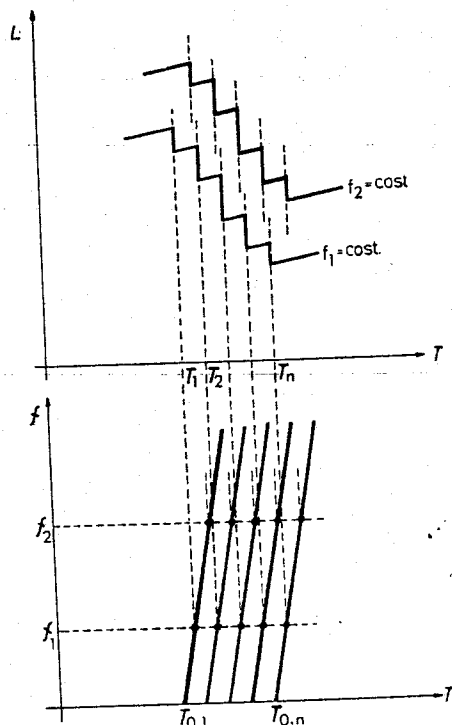


Fig. 14 - Curve L, T di transizione del modello policristallino a f_1 costante e a $f_2 (> f_1)$ costante.

Abbiamo cercato di utilizzare i precedenti metodi nel nostro caso reale e siamo arrivati alle seguenti conclusioni:

a) il metodo delle curve di trazione eseguite su fibre in fase II a diverse temperature è assolutamente inadatto ad eseguire il calcolo termodinamico.

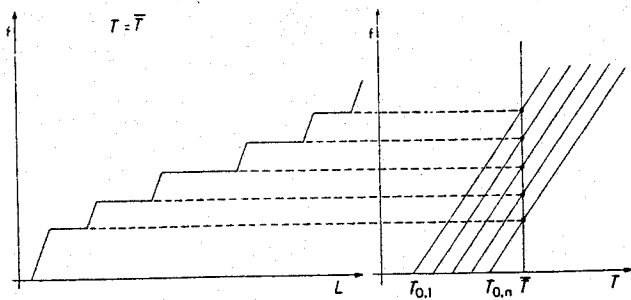


Fig. 15 - Isoterma di trazione f, L eseguita sul modello policristallino citato.

mico, a causa della impossibilità pratica di trovare gradini o punti di flesso per le ragioni sopra indicate;

b) il metodo di OTH e FLORY fornisce andamenti sigmoidi anziché lineari delle funzioni f, I e $f/T, I'$: vedi eqaz. [1] e [2].

Si ottengono inoltre valori medi di ΔH e ΔS troppo bassi ($\frac{1}{20}$ circa del teorico). Ciò è dovuto soprattutto al fatto che le curve f, T sperimentali come quelle della fig. 4, forniscono, a parità di temperatura, forze molto più basse delle teoriche.

Come è stato osservato, ciò è dovuto alla esistenza della serie di transizioni dei diversi tipi di cristalli presenti distribuiti in un vasto intervallo di temperatura e anche ai rilassamenti che sono tanto maggiori quanto maggiore è la forza applicata;

c) il metodo più attendibile per il calcolo delle grandezze termodinamiche ΔS e ΔH , nel caso di fibre reali, secondo le equazioni 1 e 2 della Nota I, è quello di misurare curve L, T a forza applicata costante (isodinamiche) e non troppo elevata. In questo caso intervengono durante le esperienze le deformazioni meccanicamente irreversibili dovute a scorrimento plastico (creep) ma esse non sono molto importanti data la lontananza delle temperature sperimentali dal punto di fusione e data la probabile reticolazione parziale del campione. Possono invece essere importanti le deformazioni meccanicamente e termodinamicamente reversibili e quelle meccanicamente reversibili e termodinamicamente irreversibili dovute all'elasticità susseguente.

Questo metodo non si presta a trovare la funzione $\Delta L = \Delta L(T)$ da introdurre nei calcoli: si ottiene un accorciamento sperimentale che soprattutto alle alte forze risulta molto più piccolo di quello che competerebbe alla sola parte cristallina, che abbiamo calcolato nella Nota I.

Ciò può essere attribuito alla maggiore deformabilità che le zone amorphe acquisterebbero in corrispondenza della transizione forma I \rightarrow forma II. Infatti, ammesso che durante la transizione la cristallinità del campione resti costante (?) e ammesso che non vari il numero dei cristalli essendo la trasformazione locale, è più che ragionevole attribuire gli scostamenti tra ΔL teorico e ΔL sperimentale alla maggiore deformabilità acquisita durante la transizione dalle zone amorphe intercristalline. Allora in un'esperienza $L = L(T)$ ad f costante si verificherebbe contemporaneamente un accorciamento delle zone cristalline orientate ed un allungamento delle zone amorphe: questo allungamento risulta tanto maggiore

quanto maggiore è la percentuale di materiale amorfo che acquista libertà, è cioè quanto maggiore è il numero dei cristalli della forma I che si trasformano. La risultante delle due predette deformazioni rappresenta il ΔL sperimentale. Lo scostamento tra il ΔL teorico e il ΔL sperimentale è tanto minore quanto minore è la forza applicata.

Il metodo della misura delle curve $L = L(T)$ a f cost. si presta con ragionevole approssimazione a determinare la curva di equilibrio $f = f(T)$: per questo basterà leggere la temperatura corrispondente al punto di flesso di ciascuna curva eseguita a forza costante (vedi fig. 16) e correlarla alla forza medesima. La scelta del punto di flesso è sperimentalmente la più opportuna perché in uno stretto intorno delle temperature del flesso transita la maggior parte dei cristalli, rendendo molto evidente il fenomeno di accorciamento.

La temperatura del punto di flesso di una curva $L = L(T)$ isodinamica nel caso di forza applicata non troppo elevata dipende praticamente soltanto dalla transizione della parte cristallina: infatti in base a quanto detto sopra, sia l'accorciamento della parte cristallina orientata del campione che il contemporaneo allungamento delle sue zone amorphe intercristalline, sono proporzionali alla massa dei cristalli transitanti e quindi la massima variazione della lunghezza effettiva del campione (che corri-

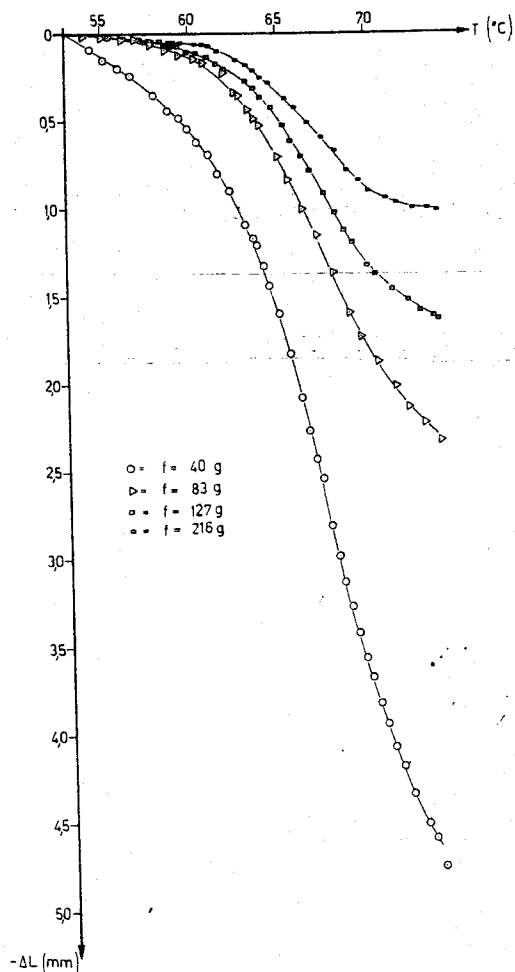


Fig. 16 - Variazioni ΔL della lunghezza del provino orientato n. 3, rispetto alla lunghezza posseduta dal provino a 53°C , sottoposto a 4 diversi carichi, in funzione della temperatura. Lunghezza a 23°C e a forza 0 del provino $= L 11,70$ cm.

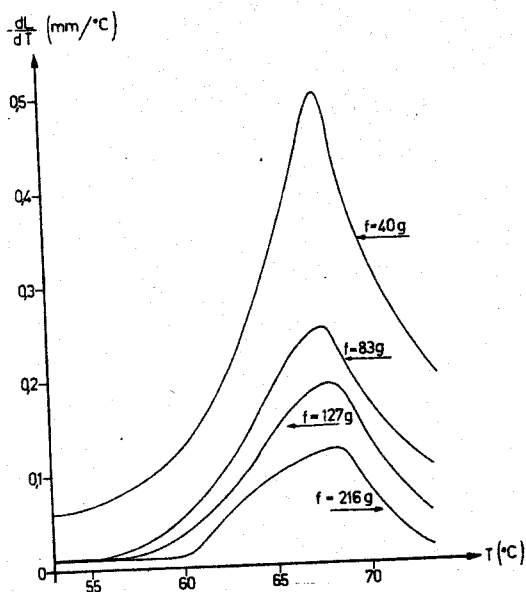


Fig. 17 - Curve derivate delle curve della fig. 16.

sponde al punto di flesso) si verifica in corrispondenza della temperatura alla quale si trasforma il maggior numero di cristalli. E' necessario applicare forze non troppo elevate perchè in tal caso gli allungamenti delle zone amorphe sarebbero troppo grandi e la curva sperimentale $L = L(T)$ potrebbe addirittura perdere la sua fisionomia, dato che si potrebbe annullare ogni contrazione apparente, come abbiamo potuto constatare nelle nostre esperienze.

Data la necessità di scegliere per le prove sperimentali forze basse, tenuto conto dell'elevato valore di ΔH della transizione e quindi dell'elevato valore di $\frac{df}{dT}$, è necessaria una termostatazione accurata con oscillazioni della temperatura molto ristrette e una sensibilità molto elevata nella lettura della temperatura.

Nelle nostre esperienze abbiamo usato un termostato ad acqua al centesimo di grado e una serie di termometri di Beckmann; le forze erano costituite dai pesi di opportune masse di ottone applicate al provino, a cui sono state sottratte per i calcoli le spinte di ARCHIMEDE.

La fig. 16 riassume le esperienze così fatte sul provino n. 3 avente lunghezza a $23^\circ\text{C} = 11,70$ cm; in essa sono riportati gli accorciamenti ΔL , misurati a partire dalle lunghezze possedute dal provino a 53°C sotto i quattro diversi carichi indicati, in base a quattro curve isodinamiche $L = L(T)$ sperimentali corrispondenti ai quattro valori indicati della forza applicata.

In fig. 17 sono riportate le quattro corrispondenti curve $\frac{d(-\Delta L)}{dT} = -\frac{dL}{dT}$ ottenute per derivazione grafica delle precedenti per cogliere meglio il punto di flesso. Ogni punto di flesso consente di individuare una coppia di valori f, T appartenente alla curva di equilibrio. L'operazione di derivazione grafica consente però di assegnare il valore delle temperature della curva di equilibrio, a meno di un certo intervallo. Questi intervalli sono riportati per ogni

forza nella fig. 18 che rappresenta la corrispondenza f_{eq}, T sperimentale, ricavata sul provino 3.

Nonostante l'incertezza dei valori della temperatura, è chiaramente constatabile l'inclinazione positiva della curva d'equilibrio e l'elevato valore della derivata $\frac{df}{dT}$. Sull'asse delle ordinate allo scopo di generalizzare il diagramma, sono state riportate in altra scala nella stessa figura i corrispondenti valori dello sforzo (riferito alla sezione del provino a $23^\circ\text{C} = 0,91$ mm²).

Con riferimento a tale scala è stata riportata per confronto la retta di equilibrio calcolata in base all'equazione 4 della Nota I, assumendo $\Delta H = 1.000$ cal/u.m. e $\frac{\Delta L}{L} = -4,87\%$, cristallinità 100% e grado d'orientamento 100% caratterizzata da una temperatura $T_0 = 67,4^\circ\text{C}$, scelta per l'unico motivo di far cadere la retta nel campo dei punti sperimentali. Si osserva una discreta corrispondenza tra valori teorici e valori sperimentali della curva f_{eq}, T , il che non avveniva nel caso della fig. 4, ottenuta da misure dirette delle forze in funzione della temperatura nell'intervallo di transizione.

La pendenza di tutte le rette possibili tracciabili attraverso i segmenti che rappresentano gli intervalli di temperatura indicati nella fig. 18, varia da 160 a 540 g/°C; ammesso $T_0 = 67,4^\circ\text{C}$, risulta dalla equazione 4 della Nota I $\frac{\Delta H}{-\Delta L} = T_0 \frac{df}{dT} = 54.500 \div 180.000$ g.

Essendo la lunghezza del provino 3) $L = 11,7$ cm il ΔL risulta $= -4,87\% \times 11,7 = -0,57$ cm. Perciò $\Delta H = 31.200 \div 104.900$ g.cm., ed essendo la massa del provino $= 0,112$ g, il ΔH riferito all'unità monomerica risulta $15,1 \div 50,7$ 10⁶ g cm/u.m. e cioè $= 335 \div 1190$ cal/u.m. Si fa notare che tra i due valori è più probabile quello più alto, tenuto conto dei rilassamenti.

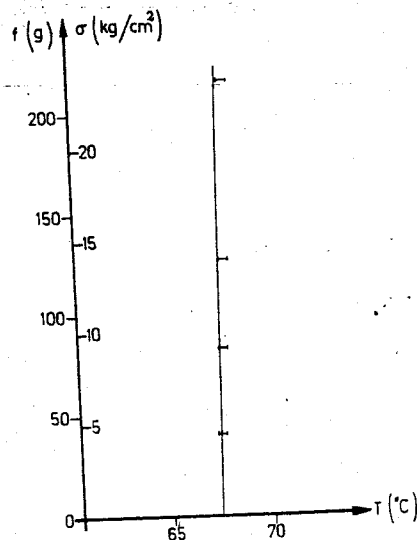


Fig. 18 - Confronto tra retta di equilibrio $f_{eq} = f(T)$ teorica (linea continua) e corrispondenti punti sperimentali.

Si deve concludere che la curva di equilibrio sperimentale di fig. 18 e la retta teorica ivi riportata corrispondono a valori del ΔH dello stesso ordine di grandezza. Si deve far notare che nel metodo da noi seguito si possono verificare errori dovuti,

oltre che all'imprecisione del metodo di misura, a tutti quei fenomeni di irreversibilità termodinamica per cui un provino reale si discosta dal comportamento di una fibra ideale. Inoltre si deve tener presente che in un provino reale non si verifica mai un completo orientamento dei cristalli e che in esso la cristallinità non è mai totale: perciò i nostri dati sperimentali devono essere opportunamente aumentati dividendo i numeri ottenuti per il grado di orientamento medio percentuale e per la cristallinità percentuale se ci si vuole riferire all'unità monomerica monocristallina orientata;

d) un altro metodo approssimato che viene qui proposto anch'esso per la prima volta, per la determinazione della curva $f_{cr} = f(T)$, è quello di eseguire misure $f = f(T)$, mantenendo ciascuna volta lunghezza diversa e costante.

Si ottengono diagrammi del tipo illustrato nella fig. 13.

Ammesso valido il modello sopra illustrato, fondato sull'esistenza di una distribuzione di cristalli aventi temperatura di transizione diversa, si possono congiungere punti delle diverse curve che sono pertinenti allo stesso cristallo. Per es., il punto iniziale della salita delle forze in ciascuna delle curve appartenenti alla famiglia, corrisponde al primo cristallo, il punto di flesso di ciascuna delle curve corrisponde al cristallo che si trasforma a circa metà transizione ecc. Si possono così ottenere rette di equilibrio vevoli per il cristallo considerato. E'

così possibile calcolare $\frac{df}{dT}$ e quindi il rapporto

$\frac{\Delta H}{\Delta L}$ di quel cristallo, in base all'equazione [4] della

Nota I. Ammesso che tutti i cristalli siano caratterizzati dallo stesso rapporto $\frac{\Delta H}{\Delta L}$, è facile calcolare

il ΔH della transizione dell'intero campione e quindi anche dell'unità monomerica. E' peraltro prevedibile che il valore di $\frac{df}{dT}$ così trovato sia più basso di quello ottenuto con il metodo precedente perchè il metodo di misura qui indicato può risentire molto dei fenomeni di rilassamento.

Una volta noto il ΔH della trasformazione è facile calcolarne il ΔS in base all'equazione $\Delta H - T\Delta S - f\Delta L = 0$. Secondo i valori di ΔH precedentemente trovati si trova a $f = 0$ e alla temperatura

di 76 °C indicata dalla letteratura come temperatura di fine transizione, $\Delta S = 1 \div 3,4$ cal/mol °K.

Conclusioni.

Lo studio sperimentale della transizione enantiotropica di fibre orientate di polibutadiene 1,4 *trans*, consente di affermare che esistono notevoli scostamenti tra quanto è prevedibile teoricamente per una fibra monocristallina e quanto si riscontra nel caso di fibre reali parzialmente cristalline.

L'applicazione di una forza esterna innalza la temperatura del passaggio di stato secondo quanto è prevedibile da equazioni termodinamiche tipo CLAPYRON, ma la determinazione delle variazioni di entropia e di entalpia pertinenti alla transizione risulta difficile soprattutto a causa della distribuzione delle temperature di transizione dei cristalli che impedisce una semplice determinazione della curva di equilibrio $f = f(T)$.

La nostra indagine ha dimostrato in modo del tutto generale che i metodi più attendibili per ottenere la curva di equilibrio f, T nel caso di transizioni di sistemi policristallini reali sono quelli che partono dalla conoscenza delle isodinamiche $L = L(T)$ eseguite a basse forze o quelle che partono dalle curve $f = f(T)$ eseguite a lunghezza costante.

I valori di ΔH e di ΔS della transizione del polibutadiene 1,4 *trans* ottenuti in base alla curva di equilibrio così tracciata, sono in ragionevole accordo con quelli determinati per altra via.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.

G. NATTA, M. PEGORARO, P. CREMONESI

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, M. PEGORARO, P. CREMONESI, A. PAVAN, *Chimica e Industria* 47, 716 (1965).
- (2) G. NATTA, P. CORRADINI, *Nuovo Cimento Suppl.* 15, Serie X, 33 (1960).
- (3) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, *Chimica e Industria* 40, 362 (1958).
- (4) P. J. FLORY: «Principles of Polymer Chemistry». Cornell Univ. Press, Ithaca, New York 1953, p. 566.
- (5) H. A. STUART: «Die Physik der Hochpolymeren». Vol. IV Springer Verlag, Berlino 1956, p. 32.
- (6) J. F. M. OTH, P. J. FLORY, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1297 (1958).
- (7) G. MORAGLIO, G. POLIZZOTTI, F. DANUSSO, *European Polymer J.* 1, (1965) in corso di stampa.

Ricevuto il 24 maggio 1965.