

G. NATTA, M. PEGORARO, L. SZILÁGYI

Esame termodinamico della transizione polimorfa del polibutadiene 1,4 *trans*

Nota I - Premesse teoriche

E' noto che fibre orientate di polibutadiene 1,4 trans si accorciano per riscaldamento in corrispondenza del passaggio di stato solido-solido che in fibre ideali avviene in corrispondenza di una temperatura che è funzione univoca della forza applicata.

Viene esaminata, per una fibra ideale, la possibilità di trasformare energia termica in lavoro meccanico in modo ciclico utilizzando la contrazione che ha luogo sotto una prefissata forza assiale alla corrispondente temperatura e il successivo allungamento fatto avvenire, abbassando la temperatura, sotto l'azione di una forza assiale nulla o inferiore alla precedente.

Viene studiato teoricamente un possibile ciclo termodinamico e ne viene calcolato il rendimento.

La possibilità di produrre lavoro dal calore sfruttando la trasformazione polimorfa di una fibra orientata di polibutadiene 1,4 *trans*, è stata qualitativamente indicata in un nostro precedente lavoro (¹).

Il polibutadiene 1,4 *trans* orientato si presta a tale studio a causa della relativamente bassa temperatura di trasformazione e della sensibile variazione di lunghezza che accompagna la trasformazione.

Il polibutadiene 1,4 *trans* ad alto titolo (purezza sterica > 99%) è stato sintetizzato (²) per la prima volta in questo Istituto nel 1955. Esso differisce dal polibutadiene 1,4 *cis*, anch'esso per la prima volta sintetizzato ad alto titolo (> 96%) presso questo Istituto (³), poichè risulta cristallino, mentre il polimero 1,4 *cis* risulta amorfo a temperatura ordinaria e presenta interessanti proprietà elastomeriche a temperature superiori a zero gradi centigradi.

In precedenti lavori (^{4,5}), abbiamo descritto le proprietà meccaniche di fibre orientate di polibutadiene 1,4 *trans* nell'intorno della nota (⁶) temperatura di transizione di primo ordine solido-solido e abbiamo proposto un metodo di calcolo e di misura della variazione di entalpia e della variazione di entropia associata alla transizione stessa.

Il passaggio delle cristalliti del polibutadiene 1,4 *trans* dalla fase I, stabile a temperatura ambiente, alla fase II, stabile a temperature superiori a quella della fine transizione solido-solido (76 °C), è accompagnato (¹) da un accorciamento del periodo di identità lungo l'asse c della catena della macromolecola

del 4,9%, e da un contemporaneo aumento della sezione trasversale di ogni catena del 15,6%. Nel caso che le catene macromolecolari abbiano subito mediante stiro un orientamento che renda il loro asse e quello dei cristalli paralleli alla direzione di stiro, si osserva durante la transizione un accorciamento macroscopico del campione orientato, che è invece assente nel caso che le catene siano statisticamente disorientate.

La possibilità di ottenere lavoro meccanico utilizzando l'accorciamento di un campione di polibutadiene 1,4 *trans* orientato viene qui di seguito sviluppata e illustrata. In questa nota si descrive il comportamento termodinamico e il lavoro ottenibile nel caso di una fibra ideale omogenea totalmente cristallina del predetto polimero, perfettamente orientata con l'asse c dei cristalli coincidente con la direzione dell'asse della fibra; in una nota successiva verrà confrontato il comportamento di una fibra reale con quello del modello teorico.

Si ricorda che il sistema costituito dalla fibra cristallina ideale orientata ha un solo componente, e quando si operi a pressione costante, essendo *T* e *f* (temperatura e forza) le variabili fisiche, esso è monovariante durante i passaggi di stato: cioè risulta che la temperatura del passaggio di stato è funzione univoca della forza applicata. Un aumento di forza provoca (LE CHATELIER) un aumento della temperatura di transizione quando la transizione nel senso delle temperature crescenti è accompa-

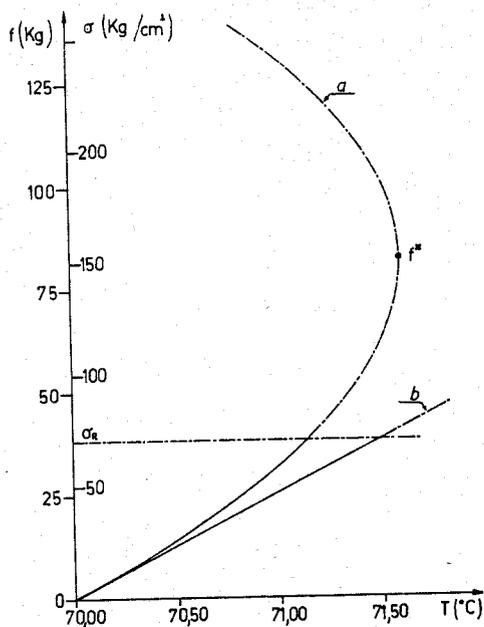


Fig. 1 - Variazione della forza di equilibrio in funzione della temperatura per la fibra ideale indicata nel testo.

gnata, come nel caso considerato, da un accorciamento della fibra. Ciò significa che sotto una forza assiale f la transizione avviene a una temperatura T maggiore della temperatura T_0 alla quale avverrebbe la transizione, qualora la forza applicata fosse nulla. La variazione di f con T , da noi precedentemente calcolata (*) per una fibra ideale avente la massa dell'unità monomerica (54,1 g), densità di 0,996 g/cm³ e lunghezza iniziale di 100 cm alla temperatura di $T_0 = 70$ °C, è riportata a titolo di esempio nella fig. 1. La temperatura 70 °C è stata scelta per avvicinare il modello ideale a quello reale essendosi osservato nel caso pratico che la transizione della maggior parte dei cristalli si verifica nell'intorno di tale temperatura. La curva a) si riferisce a una trasformazione eseguita a variazione di entalpia di transizione ΔH cost. e a variazione di lunghezza ΔL variabile con la forza.

La curva b) si riferisce alla stessa trasformazione nell'ipotesi ΔH e ΔL costanti.

Nel caso delle fibre reali abbiamo misurato (*) andamenti simili della curva di equilibrio forza-temperatura.

Per effettuare ripetutamente e quindi in modo praticamente utile la conversione di energia termica in lavoro meccanico è necessario realizzare un ciclo, cioè una successione di trasformazioni fisiche che facciano ritornare il sistema costituito dalla fibra nello stato iniziale dopo aver scambiato calore con l'ambiente e prodotto lavoro.

Uno dei tipi di ciclo più generale possibile che può usare come mezzo evolvente una fibra ideale di polibutadiene 1,4 *trans*, come sopra definita, è quello illustrato nella fig. 2.

La fibra avente alla temperatura T_0 la lunghezza L_0 sotto forza zero e avente la lunghezza L_1 sotto la forza f_1 viene sottoposta a trazione isoterma e raggiunge la lunghezza L_2 sotto la forza f_2 : segue un riscaldamento, a f_2 costante, in seguito al quale si verifica un allungamento, sino a

che in corrispondenza della temperatura T_c e della lunghezza L_c interviene la transizione fase I-fase II e la fibra, accorciandosi, assume la lunghezza L_d . Terminato il passaggio di stato se la temperatura viene fatta ulteriormente salire, a f_2 costante, la lunghezza aumenta sino a L_e . Si diminuisce poi in modo isoterma il carico sino al valore f_1 e la lunghezza della fibra diventa L_f . Si raffredda a f_1 costante sino a T_b , temperatura alla quale interviene il passaggio di stato fase II - fase I: la lunghezza cresce da L_e a L_h a $f_1 =$ costante. Successivamente la temperatura può tornare a decrescere; la fibra, sempre a f_1 costante, si accorcia sino a raggiungere di nuovo, alla temperatura T_0 , la lunghezza iniziale L_0 chiudendo così il ciclo.

Un caso interessante è quello $f_1 = 0$; T_b allora coincide con T_0 , cioè con la temperatura di transizione termodinamica della fibra a cui non sia applicato alcun carico. In qualsiasi tipo di ciclo quando si torna alla situazione (stato) iniziale risulta $\Delta U = 0$, poichè, come è noto, l'energia interna è funzione di stato: ne consegue $\Delta Q = \Delta W$ cioè il lavoro prodotto in totale uguaglia il calore ricevuto dal sistema, costituito dalla differenza tra il calore entrato e quello uscito dal sistema stesso.

Durante il ciclo considerato entra calore nel sistema (segno positivo) nelle trasformazioni (fig. 2) non isoterme $b-c$ e $d-e$ e nella trasformazione isoterma $c-d$, mentre esce calore dal sistema (segno negativo) nelle trasformazioni non isoterme $f-g$ e $h-a$, e nell'isoterma $g-h$. Si ammette che durante le trazioni isoterme $a-b$ (carico), $e-f$ (scarico) nelle quali non ha luogo cambiamento di stato, non si abbia scambio di calore. Il lavoro prodotto in un ciclo ΔW è uguale alla somma algebrica delle quantità di lavoro dovuto alle forze esterne f associate alle diverse trasformazioni indicate nella fig. 2: esso è positivo quando viene fornito all'ambiente esterno (tratti $c-d$, $e-f$, $f-g$, $h-a$ in corrispondenza dei quali $\Delta L < 0$) ed è negativo quando è ricevuto dal sistema (tratti $a-b$, $b-c$, $d-e$, $g-h$, in corrispondenza dei quali

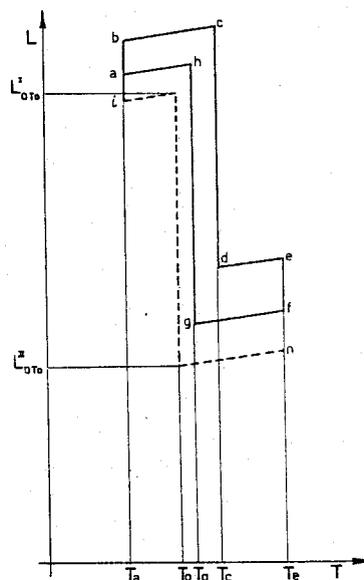


Fig. 2 - Ciclo ideale, possibile per il polibutadiene 1,4 *trans* orientato, nel piano L, T .

$\Delta L > 0$). Il lavoro esterno $\oint p dV$ associato alle variazioni di volume del sistema nel ciclo considerato è nullo perchè la pressione p è costante e il sistema ritorna alla fine del ciclo alle condizioni geometriche iniziali.

Nella tabella 1 vengono indicati i valori delle lunghezze della fibra allorchè si trova in fase I nei punti a, b, c, h , del ciclo espressi in funzione della forza, della temperatura effettiva e della lunghezza L_{o,T_o}^I che la fibra ha quando si trova totalmente in fase I sotto la forza zero, alla temperatura di transizione T_o , e vengono indicati i valori delle lunghezze della fibra quando si trova in fase II nei punti d, e, f, g del ciclo, in funzione della forza, della temperatura effettiva e della lunghezza L_{o,T_o}^{II} che ha la fibra quando si trova totalmente in fase II sotto la forza zero alla temperatura T_o .

Gli indici romani soprascritti si riferiscono alla fase I e alla fase II. Si è costruita la tabella in base alla legge della dilatazione termica lineare $L_{o,T_i} = L_{o,T_o} [1 + \alpha(T_i - T_o)]$ e in base alla legge di HOOKE $L_{i,T} = L_{o,T} \left(1 + \frac{f}{E_T A} \right)$. Gli indici sotto

scritti alla lunghezza rappresentano la forza agente (primo indice) e la temperatura considerata (secondo indice). Il coefficiente di dilatazione termica lineare è stato indicato con α . E è il modulo elastico ed A la sezione della fibra. I moduli elastici del polimero in fase I e del polimero in fase II dipendono dalla temperatura e sono indicati con un indice sottoscritto che è uguale al simbolo della temperatura a cui si trova la fibra. Le sezioni A invece sono state sempre scritte senza indici sottoscritti poichè risulta trascurabile l'effetto della loro variazione termica sul rapporto $f/E A$.

Le espressioni della lunghezza della tabella 1 sono state ottenute in base al principio di sovrapposizione degli effetti: cioè si è ritenuto (7) che l'allungamento percentuale totale ϵ sia la somma di quello termico ϵ_t e di quello elastico ϵ_e .

$$\epsilon = \frac{L_{i,T_i} - L_{o,T_o}}{L_{o,T_o}} = \epsilon_t + \epsilon_e = \alpha(T_i - T_o) + \frac{f}{E_T A}$$

Ciò è equivalente a considerare gli effetti (secondo la legge di HOOKE) di una forza su un provino già deformato dalla sola dilatazione termica purchè si

TABELLA 1

Lunghezza di una fibra ideale nei punti i, n e nei punti a, b, c, d, e, f, g, h , del ciclo della fig. 2.

Punto		Temperatura	Forza
i	$L_i = \frac{L_{o,T_o}^I}{1 + \alpha^I(T_o - T_a)} = L_{o,T_o}^I [1 - \alpha^I(T_o - T_a)]$	T_a	0
n	$L_n = L_{o,T_o}^{II} [1 + \alpha^{II}(T_e - T_o)]$	T_e	0
a	$L_a = L_{o,T_o}^I \left[1 - \alpha^I(T_o - T_a) + \frac{f_1}{E_a^I A^I} \right]$	T_a	f_1
b	$L_b = L_{o,T_o}^I \left[1 - \alpha^I(T_o - T_a) + \frac{f_2}{E_a^I A^I} \right]$	T_a	f_2
c	$L_c = L_{o,T_o}^I \left[1 + \alpha^I(T_c - T_o) + \frac{f_2}{E_c^I A^I} \right]$	T_c	f_2
d	$L_d = L_{o,T_o}^{II} \left[1 + \alpha^{II}(T_c - T_o) + \frac{f_2}{E_c^{II} A^{II}} \right]$	T_c	f_2
e	$L_e = L_{o,T_o}^{II} \left[1 + \alpha^{II}(T_e - T_o) + \frac{f_2}{E_c^{II} A^{II}} \right]$	T_e	f_2
f	$L_f = L_{o,T_o}^{II} \left[1 + \alpha^{II}(T_e - T_o) + \frac{f_1}{E_e^{II} A^{II}} \right]$	T_e	f_1
g	$L_g = L_{o,T_o}^{II} \left[1 + \alpha^{II}(T_g - T_o) + \frac{f_1}{E_g^{II} A^{II}} \right]$	T_g	f_1
h	$L_h = L_{o,T_o}^I \left[1 + \alpha^I(T_g - T_o) + \frac{f_1}{E_g^I A^I} \right]$	T_g	f_1

N.B.: La lunghezza di riferimento per la fase I è quella L_{o,T_o}^I della fibra in fase I alla temperatura di transizione T_o a forza 0; la lunghezza di riferimento per la fase II è quella della fibra L_{o,T_o}^{II} in fase II alla temperatura di transizione T_o a forza 0.

trascuri naturalmente il termine $\frac{\alpha}{E_T} \frac{f}{A} (T_i - T_o)$

che risulta molto più piccolo rispetto agli altri.

Il ciclo da noi ora descritto nel piano L, T appare molto più semplice se considerato nel piano f, L . Nella fig. 3 sono indicate tutte le trasformazioni del ciclo generale sopradescritto e in particolare le trasformazioni $a-b$ ed $e-f$ che corrispondono alle curve di trazione secondo la legge di Hooke (carico e scarico) con i moduli elastici E_a ed E_e ($E_a > E_e$). Le altre trasformazioni $b-c$, $c-d$, $d-e$ eseguite a forza costante f_2 e le trasformazioni $f-g$, $g-h$, $h-a$, eseguite a forza costante f_1 , appaiono rappresentate su orizzontali. E' da notare in modo particolare che i tratti orizzontali $b-c$, $d-e$, $f-g$, $h-a$, vengono percorsi ciascuno durante il ciclo una volta in un senso e una volta nel senso opposto, cosicchè il contributo al lavoro totale ciclico, apportato dal lavoro associato a tali spostamenti, è nullo.

Nella tabella 2 viene indicato per ciascun tratto del ciclo il lavoro associato agli spostamenti del punto di applicazione delle forze esterne, in valore assoluto e segno. Nei tratti $a-b$ ed $e-f$ le forze sono variabili e ad essi corrisponde la ben nota espressione del lavoro che si ottiene applicando la legge di Hooke. Per es. il lavoro (valore assoluto) ricevuto dal provino nel passare dalla lunghezza L_a sotto la forza f_1 , alla lunghezza L_b sotto la forza f_2 risulta

$$\left| \frac{1}{2} \frac{f_2^2 L_i}{E_a A} - \frac{1}{2} \frac{f_1^2 L_i}{E_a A} \right|$$

ove L_i è la lunghezza del provino scarico. Il segno corrispondente a questo lavoro è negativo. Negli altri tratti le forze sono costanti e il lavoro ha l'espressione generale $\Delta W = f \Delta L$.

Le uguaglianze della tabella 2 possono essere facilmente espresse in funzione delle lunghezze fondamentali $L_{o,r}^I$ e $L_{o,r}^{II}$ con l'ausilio della tabella 1.

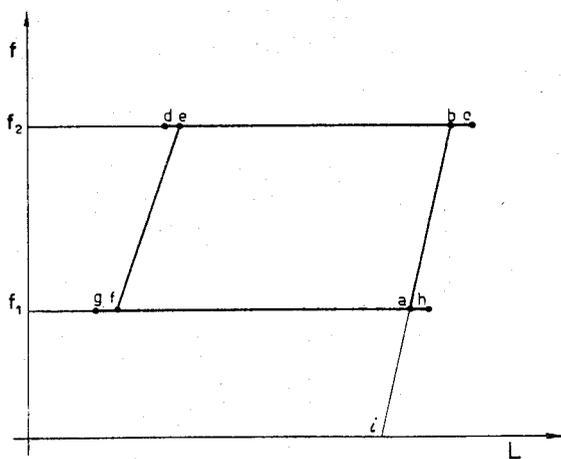


Fig. 3 - Ciclo ideale della fig. 2 rappresentato nel piano f, L .

$$[2] \quad \Delta W = (f_2 - f_1) (L_{o,r}^I - L_{o,r}^{II}) - (f_2 - f_1) \{ \alpha^{II} L_{o,r}^{II} (T_o - T_a) + \alpha^I L_{o,r}^I (T_o - T_a) \} +$$

$$+ \frac{f_2^2 - f_1^2}{2} \left(\frac{L_{o,r}^I}{E_a A^I} - \frac{L_{o,r}^{II}}{E_e A^{II}} \right) = W_1 + W_2 + W_3$$

TABELLA 2

Lavoro dovuto alle forze esterne ricevuto (negativo) o ceduto (positivo) da una fibra che percorre il ciclo della fig. 2.

Tratto del ciclo	Valore assoluto $ \Delta W_i $ del lavoro	Segno assegnato a $ \Delta W_i $
$a-b$	$\frac{1}{2} L_i \frac{f_2^2 - f_1^2}{E_a A^I} = \frac{f_1 + f_2}{2} (L_b - L_a)$	-
$b-c$	$(L_c - L_b) f_2$	-
$c-d$	$(L_c - L_d) f_2$	+
$d-e$	$(L_e - L_d) f_2$	-
$e-f$	$\frac{1}{2} L_{II} \frac{f_2^2 - f_1^2}{E_e A^{II}} = \frac{f_1 + f_2}{2} (L_e - L_f)$	+
$f-g$	$f_1 (L_f - L_g)$	+
$g-h$	$f_1 (L_h - L_g)$	-
$h-a$	$f_1 (L_h - L_a)$	+

Lavoro totale

$$\Delta W = \Sigma \Delta W_i = \frac{f_2 - f_1}{2} (L_b - L_e + L_a - L_f)$$

Calcolo del lavoro meccanico prodotto.

Dall'osservazione del trapezio $abef$ della fig. 3 o anche dalla sommatoria delle espressioni di colonna 2 della tabella 2, tenuto conto del loro segno, si ricava facilmente che il lavoro totale prodotto in un ciclo completo vale

$$[1] \quad \Delta W = \frac{f_2 - f_1}{2} [(L_b - L_e) + (L_a - L_f)]$$

Per eseguire la sommatoria si è tenuto conto del fatto che il lavoro che corrisponde ai tratti $a-b$, $e-f$ può con semplici trasformazioni essere espresso (vedi tabella 2) anzichè come funzione quadratica delle forze, come semiprodotto dell'allungamento e della somma delle due forze applicate prima e dopo l'allungamento. Il lavoro totale scambiato ΔW risulta positivo cioè fornito dalla fibra all'ambiente quando il ciclo viene percorso nella fig. 3 in senso antiorario cioè nel senso $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow \dots \rightarrow a$.

Utilizzando la formula [1] del lavoro totale e sostituendo in essa le lunghezze che ivi appaiono, con le espressioni date dalla tabella 1, con semplici trasformazioni otteniamo:

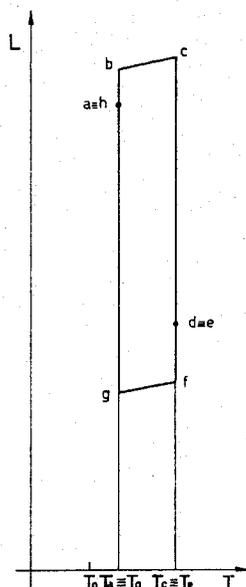


Fig. 4 - Ciclo « ridotto » rappresentato nel piano L, T .

ove W_1, W_2, W_3 indicano il primo, il secondo e il terzo addendo della somma. Come si vede questi addendi sono funzione delle due forze f_2 e f_1 applicate rispettivamente durante i tratti $b c d e$ e $f g h a$ del ciclo, forze che a loro volta sono funzione uni-

voca nel modello ideale delle due temperature in corrispondenza delle quali avvengono le transizioni descritte; W_1 è caratterizzato inoltre dal fatto che è proporzionale (qualunque siano i valori delle for-

temperatura T_c . Il valore minimo possibile di T_c è T_c , cioè la temperatura che corrisponde alla transizione sotto la forza f_2 ; il valore di T_a più vicino possibile a T_c è T_c stesso, che è la temperatura che corrisponde alla transizione sotto la forza $f_1 = 0$.

Qualora il ciclo venga effettuato con una forza di ritorno $f_1 > 0$, T_a può assumere valori maggiori di T_c , ma al massimo uguale a T_c , che rappresenta la temperatura corrispondente alla transizione di ritorno sotto la forza f_1 . In queste condizioni il contributo che il prodotto $\alpha^I L_{o,r}^I (T_c - T_a)$ dà a W_2 , cambia di segno e $|W_2|$ diminuisce sino a che

$$\alpha^I L_{o,r}^I (T_c - T_a) \leq \alpha^{II} L_{o,r}^{II} (T_c - T_c).$$

Quando $T_c \equiv T_c$ e $T_a \equiv T_c$, la fig. 2 si trasforma nella fig. 4 che descrive un ciclo che chiameremo ciclo ridotto. Il ciclo ridotto è più semplice del ciclo generale descritto nella fig. 2, poichè le operazioni di trazione e scarico vengono effettuate alle temperature T_c e T_c considerate per il passaggio di stato. Nel piano f, L il ciclo ridotto è simile al ciclo generale della fig. 3, ma in esso non appaiono i tratti orizzontali $a-h$ e $d-e$. Interessante il caso particolare di un ciclo eseguito con forza f_1 di ritorno nulla: l'espressione del lavoro totale [2] si trasforma allora nella seguente:

$$\Delta W' = f (L_{o,r}^I - L_{o,r}^{II}) - f \left[\alpha^{II} L_{o,r}^{II} (T_c - T_c) + \alpha^I L_{o,r}^I (T_c - T_c) \right] + \frac{f^2}{2} \left(\frac{L_{o,r}^I}{E_c^I A^I} - \frac{L_{o,r}^{II}}{E_c^{II} A^{II}} \right)$$

in cui f_2 è stato per generalità sostituito con f .

Il corrispondente ciclo ridotto, essendo $f_1 = 0$, è caratterizzato da $T_a = T_c$. L'espressione precedente si trasforma allora nella

$$[3] \quad \Delta W'' = f (L_{o,r}^I - L_{o,r}^{II}) - f \alpha^{II} L_{o,r}^{II} (T_c - T_c) + \frac{f^2}{2} \left(\frac{L_{o,r}^I}{E_c^I A^I} - \frac{L_{o,r}^{II}}{E_c^{II} A^{II}} \right) = W_1'' + W_2'' + W_3''$$

ze) all'accorciamento che si verifica in una fibra non soggetta ad alcun carico, W_2 risulta inoltre proporzionale alla somma algebrica della dilatazione termica tra T_c e T_c della fibra in fase II, e dell'accorciamento termico tra T_c e T_c della fibra in fase I, e W_3 (lavoro elastico) esprime la differenza del lavoro di deformazione di un sistema elastico di lunghezza iniziale $L_{o,r}^I$, modulo E_c^I , sezione A^I , e di un sistema elastico di lunghezza $L_{o,r}^{II}$, modulo E_c^{II} , sezione A^{II} . Esso coincide con buona approssimazione praticamente con il lavoro fornito al sistema dal complesso delle trasformazioni di scarico e di trazione, ma cambiato di segno.

Facciamo osservare che nel caso del polibutadiene 1,4 *trans* $L_{o,r}^I - L_{o,r}^{II} > 0$; perciò W_1 è sempre positivo; W_2 è negativo; W_3 è sempre negativo, essendo

$$\frac{L_{o,r}^I}{E_c^I A^I} > \frac{L_{o,r}^{II}}{E_c^{II} A^{II}}.$$

A parità di f_1 e di f_2 , il valore assoluto di W_2 diminuisce tanto più quanto più si avvicina a T_c , la

Nella fig. 5 viene rappresentato in funzione della forza f applicata durante l'andata, il lavoro totale $\Delta W''$ ricavabile per ogni ciclo dalla fibra considerata (peso di 54,1 g, lunghezza di 100 cm e sezione di 0,543 cm²) che lavori seguendo il ciclo ridotto e a cui venga applicata durante il ritorno $f \rightarrow g \rightarrow h$ una forza $f_1 = 0$. Il lavoro è stato calcolato in base all'equazione [3] e ai dati geometrici, termodinamici e meccanici riportati nella tabella 2 del nostro citato lavoro precedentemente apparso in questa rivista (*). Questi dati erano già stati allora assunti come base di calcolo per la determinazione teorica, per una fibra ideale, della forza di equilibrio come funzione univoca della temperatura del passaggio di stato, nell'ipotesi di ΔH costante nella transizione e di ΔL variabile al variare della temperatura stessa.

I risultati dei calcoli del nostro precedente lavoro (*) erano stati rappresentati nella curva *a*) della fig. 4 del medesimo lavoro, riportata in fig. 1 di questo lavoro. La curva consente la valutazione della generica temperatura T_c , da introdurre nel calcolo del lavoro $\Delta W''$ di formula [3], che corri-

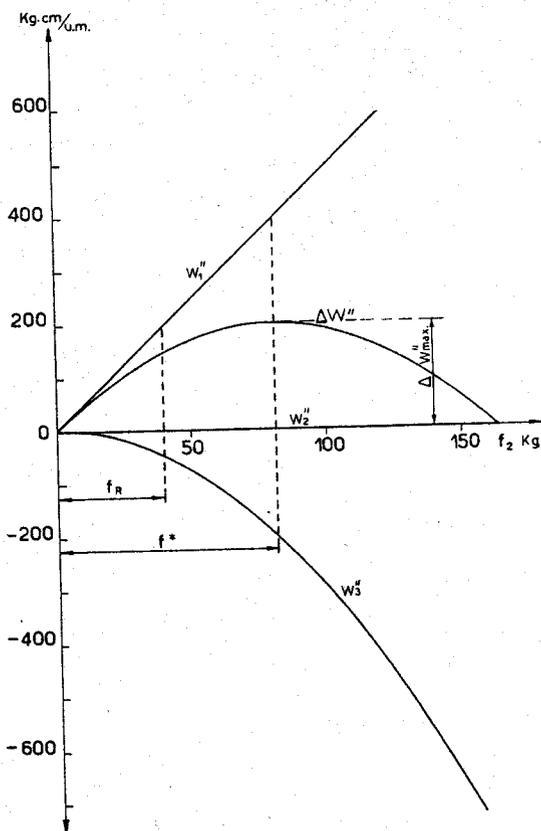


Fig. 5 - Lavoro ottenibile con un ciclo ridotto con carico di ritorno $f_1 = 0$ in funzione della forza f applicata durante l'andata, calcolato per la fibra ideale indicata nel testo.

sponde, all'equilibrio, alla generica forza f . Come ΔH di transizione era stato allora assunto il valore di 1.000 cal/u.m. e si era supposto che questo valore rimanesse costante al variare della temperatura: ciò porta ad una approssimazione nel tracciamento della curva di equilibrio f, T particolarmente per valori delle forze vicine a f^* (forza in corrispondenza della quale $\Delta L = 0$) per i quali è prevedibile che ΔH sia in realtà minore del valore assegnato. Poichè però in pratica non si possono usare forze superiori al carico di rottura, ma anzi è bene applicare forze che siano una frazione abbastanza piccola del carico di rottura, e questo ultimo è d'altra parte molto inferiore a f^* , il diagramma di equilibrio f, T da noi tracciato nel lavoro citato (*) risulta sufficientemente approssimato nel campo di pratica utilità.

La temperatura T_0 è stata scelta come la più rappresentativa del fenomeno reale ($T_0 = 70^\circ\text{C}$), poichè dalle prove sperimentali risulta che gran parte dei cristalli di una fibra reale nelle condizioni considerate, subisce la transizione attorno a tale temperatura.

Nella fig. 5 il lavoro totale $\Delta W''$ viene riportato accanto ai suoi contributi W_1'' , W_2'' e W_3'' : W_1'' cresce linearmente con f , W_2'' risulta negativo e praticamente trascurabile, W_3'' è negativo ed ha andamento parabolico, come si vede dalla formula [3]. Ne consegue che se valesse l'ipotesi di ΔH di transizione costante e ΔL variabile con la temperatura secondo la legge da noi assunta nel nostro citato precedente lavoro, il lavoro totale ciclico $\Delta W''$ presenterebbe un massimo che verrebbe

raggiunto per f uguale alla forza critica f^* , sotto la quale il ΔL effettivo del provino è nullo; $\Delta W''$ si annullerebbe per $f = 2f^*$. In realtà il diagramma ha un significato fisico abbastanza bene approssimato solo per valori delle forze f non superiori al carico di rottura f_R . Alla temperatura esaminata, risulta per la fibra considerata $f_R = 40$ kg (in base al dato sperimentale: $\sigma_R = 73,5$ kg/cm²).

La conoscenza del diagramma fondamentale della fig. 5 è utile anche per risolvere il problema generale di trovare il lavoro totale ΔW ottenibile quando f_1 sia diversa da zero nel caso di un ciclo ridotto che realizzi le trazioni e le riduzioni del carico alle stesse temperature dei passaggi di stato. Infatti posto $T_a = T_g$ e $T_c = T_e$ sviluppando l'equazione [2], tenuto conto della [3] e dell'ipotesi $E_g^I \approx E_e^I$ si ottiene $\Delta W = \Delta W''$ (con $f = f_2$) - $\Delta W''$ (con $f = f_1$) - $(f_2 - f_1) \alpha^I L_{o,T_0}^I (T_g - T_e)$. Con $\Delta W''$ si è indicato più sopra (equazione [3]) il lavoro ottenibile dal ciclo quando la forza di ritorno è nulla. Considerando la fig. 5 basterà leggere la differenza tra l'ordinata $\Delta W''$ corrispondente all'ascissa f_2 e l'ordinata $\Delta W''$ corrispondente all'ascissa f_1 e aggiungere a tale differenza il prodotto $(f_2 - f_1) \cdot \alpha^I \cdot L_{o,T_0}^I (T_g - T_e)$ che però, essendo molto piccolo, può essere in pratica trascurato.

Rendimento del ciclo.

Come è noto si definisce come rendimento di un ciclo il rapporto tra l'equivalente termico del lavoro fornito all'ambiente (in un ciclo) dal fluido considerato e il calore che il fluido riceve dall'ambiente esterno nel ciclo stesso. In un ciclo di CARNOT il rendimento assume la semplice espressione $\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$: nel ciclo teorico da noi considerato l'espressione del rendimento è:

$$[4] \quad \eta = \frac{\Delta W}{m \left(\int_{T_a}^{T_c} C_p^I dT + \Delta H + \int_{T_c}^{T_e} C_p^{II} dT \right)}$$

ove ΔW è l'equivalente termico del lavoro calcolato con l'equazione [2], C_p^I e C_p^{II} sono i calori specifici a pressione costante della fibra in fase I e in fase II, considerati indipendenti dalla forza applicata, ΔH è la variazione di entalpia della transizione per unità di massa, m la massa della fibra. Per il ciclo ridotto con forza di ritorno nulla si ha $T_a = T_0$ e $T_c = T_0$, e perciò l'ultimo addendo della somma che si trova a denominatore dell'equazione [4] è nullo e il primo addendo risulta trascurabile rispetto al secondo, e inoltre $\Delta W = \Delta W''$ cosicchè risulta in pratica $\eta \approx \frac{\Delta W''}{m \cdot \Delta H}$.

Nel campo delle piccole forze e quindi lontano dal punto critico, ΔH può essere ritenuto praticamente costante e perciò il diagramma della fig. 5 rappresenta anche l'andamento del rendimento del ciclo, in funzione della forza applicata, purchè si dividano i valori delle ordinate per il prodotto $42,66 \times 1000$ (1 cal = 42,66 kg-cm; $\Delta H = 1000$ cal/u.m.).

Con tali ipotesi abbiamo per es. calcolato il ren-

dimento del ciclo ridotto corrispondente alla forza f_R , che rappresenta il limite pratico del diagramma. Esso risulta $\approx 3,5\%$ praticamente uguale a quello di un ciclo di CARNOT, realizzabile con fluidi che possono seguirlo, operante tra la temperatura corrispondente a f_R e la temperatura $T_0 = 343,1^\circ\text{K}$ corrispondente alla forza zero.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico; Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R. - Sez. 1^a, Milano.

G. NATTA, M. PEGORARO, L. SZILÁGYI

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, P. CORRADINI, *Nuovo Cimento Suppl.* Vol. XV serie X, 33 (1960).
- (2) G. NATTA, G. MAZZANTI, L. PORRI, *Brev. Ital.* n. 538.631; G. NATTA, L. PORRI, *Brev. Ital.* n. 553.904.
- (3) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, *Brev. Ital.* n. 566.940.
- (4) G. NATTA, M. PEGORARO, P. CREMONESI, A. PAVAN, *Chimica e Industria* 47, 716 (1965).
- (5) G. NATTA, M. PEGORARO, P. CREMONESI, *Chimica e Industria* 47, 722 (1965).
- (6) G. MORAGLIO, G. POLIZZOTTI, F. DANUSSO, *European Polymer J.* 1, 183 (1965).
- (7) S. H. GRANDAL, N. C. DAHL: « An Introduction to the Mechanics of Solids ». McGraw-Hill, New York 1957, p. 4 ÷ 45.

Ricevuto il 28 dicembre 1966.

Esame termodinamico della transizione polimorfa del polibutadiene 1,4 *trans*

Nota I - Premesse teoriche

E' noto che fibre orientate di polibutadiene 1,4 *trans* si accorciano per riscaldamento in corrispondenza del passaggio di stato solido-solido che in fibre ideali avviene in corrispondenza di una temperatura che è funzione univoca della forza applicata.

Viene esaminata, per una fibra ideale, la possibilità di trasformare energia termica in lavoro meccanico in modo ciclico utilizzando la contrazione che ha luogo sotto una prefissata forza assiale alla corrispondente temperatura e il successivo allungamento fatto avvenire, abbassando la temperatura, sotto l'azione di una forza assiale nulla o inferiore alla precedente.

Viene studiato teoricamente un possibile ciclo termodinamico e ne viene calcolato il rendimento.

G. Natta, M. Pegoraro, L. Szilágyi

Examen thermodynamique de la transition polymorphe du polybutadiène 1,4 *trans*

I - Introduction théorique

Les fibres orientées de polybutadiène 1,4 *trans* se raccourcissent par chauffage en correspondance du passage de l'état solide-solide qui dans les fibres idéales a lieu en correspondance d'une température qui est fonction univoque de la force appliquée.

Pour une fibre idéale on examine la possibilité de transformer l'énergie thermique en travail mécanique de manière cyclique, en utilisant la contraction qui a lieu sous une force axiale préfixée à la température correspondante, et le successif allongement provoqué en abaissant la température, sous l'action d'une force axiale nulle ou inférieure à la précédente.

On a étudié, théoriquement, un possible cycle thermodynamique et son rendement qui est résulté très bas.

G. Natta, M. Pegoraro, L. Szilágyi

Thermodynamic Examination of Polymorphous Transition of 1,4-*trans* Polybutadiene

I - Theoretical Introduction

It is known that oriented fibres of *trans*-1,4 polybutadiene shrink on heating in correspondance to the solid-solid state transition, which, in ideal fibres, occurs at a temperature which is a univocal function of the applied stress.

The possibility of converting thermal energy into mechanical work in a cyclic process, is discussed in the case of an ideal fibre. Shrinkage under a pre-fixed axial stress at the corresponding temperature and the subsequent elongation at lower temperature, under the action of an axial stress (either null or lower than the previous one) are exploited.

A possible thermodynamic cycle is studied; the resulting yield is very low.

G. Natta, M. Pegoraro, L. Szilágyi

Thermodynamische Untersuchung des polymorphen Übergangs des 1,4 *trans*-Polybutadienes

I. Bericht - Theoretische Voraussetzungen

Es ist bekannt, dass Fasern aus 1,4 *trans*-Polybutadiene sich durch Erwärmung verkürzen beim Übergang des Zustandes solidus solidus; dieser Übergang vollzieht sich bei idealen Fasern bei einer Temperatur, die die einzige Funktion der angewandten Kraft darstellt.

Hier wird für eine ideale Faser die Möglichkeit untersucht, die thermische Energie auf cyclische Weise in mechanische Arbeit zu verwandeln, wobei die Kontraktion in Anspruch genommen wird, die unter einer vorherbestimmten Axialkraft bei der entsprechenden Temperatur stattfindet, und die darauffolgende Verlängerung der Faser, die beim Sinken der Temperatur stattfindet, und zwar unter der Wirkung einer Axialkraft, die gleich Null ist oder unter der vorher genannten liegt.

Ein möglicher thermodynamischer Zyklus wird theoretisch untersucht und seine Ausbeute wird berechnet.

G. Natta, M. Pegoraro, L. Szilágyi