

549

54

G. NATTA, M. PEGORARO, L. SZILÁGYI

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

Nota II - Dati sperimentali

Utilizzando fibre reali di polibutadiene 1,4 trans ad alta purezza sterica è possibile eseguire un ciclo termodinamico del tipo descritto nella Nota I, e misurare il lavoro meccanico ottenibile. Vengono indicate le ragioni delle principali differenze che si riscontrano tra cicli eseguiti con fibre reali e cicli calcolati per fibre ideali, e del più basso rendimento dei cicli reali. Viene illustrato un semplice congegno di laboratorio che dimostra la possibilità pratica di trasformare per questa via energia termica in lavoro meccanico.

Introduzione.

Nella nota I ⁽¹⁾ abbiamo studiato la possibilità di utilizzare la nota transizione solido-solido di fibre orientate di polibutadiene 1,4 *trans* per produrre lavoro meccanico e abbiamo suggerito, per un campione costituito da una fibra ideale, un ciclo termodinamico reversibile abbastanza semplice, costituito da trasformazioni fisiche eseguite a forza costante, in parte a temperatura variabile e in parte a temperatura costante (durante le transizioni) e da operazioni a carico variabile isoterme. Ne risultava il ciclo descritto nella fig. 2 della medesima nota, o quello da noi chiamato ciclo ridotto descritto in fig. 4 della nota I semplificato rispetto al precedente in quanto in esso vengono fatte coincidere la temperatura di rilascio del carico con quella della transizione che porta all'accorciamento della fibra, e la temperatura di trazione con quella della transizione inversa che porta all'allungamento della fibra.

Si era descritto anche il caso particolare di un ciclo ridotto caratterizzato da una forza di ritorno nulla. Si era dimostrato che a parità di forze applicate, il lavoro ottenibile era maggiore quando si operava con un ciclo ridotto anziché con un ciclo in cui la trazione fosse eseguita a una temperatura inferiore a quella termodinamica T_c di accorciamento della fibra scarica, e lo scarico fosse eseguito a una temperatura superiore a quella T_c di transizione della fibra carica.

Esame di una fibra reale.

Nel caso di fibre reali orientate di polibutadiene 1,4 *trans* si verificano taluni scostamenti notevoli rispetto alle previsioni fatte per il modello ideale, costituito da una fibra ideale. Una fibra stirata reale differisce da una ideale anzitutto perchè non è totalmente cristallina; inoltre non tutte le cristalliti risultano perfettamente isoorientate secondo l'asse di stiro e neppure risultano equivalenti in quanto esse sono caratterizzate da temperature di transizione tra la fase I e la fase II diverse; ciò ha per conseguenza una distribuzione della temperatura di transizione del campione. A differenza di quanto avviene nel modello, la variazione di lunghezza si verifica quindi non in corrispondenza di una specifica temperatura, ma in un intervallo di temperatura abbastanza ampio (poco maggiore di una quindicina di gradi, fig. 1). Abbiamo verificato in un precedente lavoro ⁽²⁾ che l'applicazione di una forza a una fibra orientata sposta la curva di transizione verso le temperature crescenti, in accordo con quanto prevedibile secondo il principio di LE CHATELIER.

Una importante differenza tra fibra reale e il modello è l'irreversibilità termodinamica delle trasformazioni reali. Questa risulta dimostrata dal fatto che facendo avvenire la transizione fase I \rightarrow fase II sotto una certa forza (fig. 1 a), la transizione inversa fase II \rightarrow fase I sotto la stessa forza avviene a una temperatura inferiore (fig. 1 b). Da questo fatto consegue che essendo identica in valore assoluto la

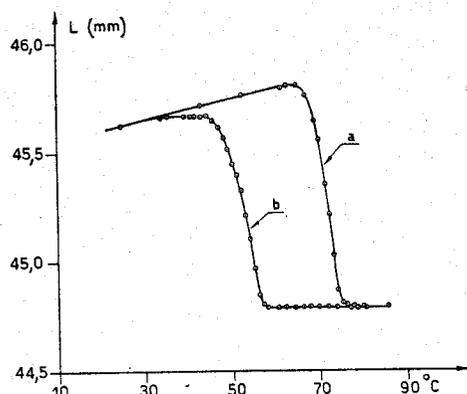


Fig. 1 - Curva lunghezza temperatura a carico costante ($\sigma = 10,6 \text{ kg/cm}^2$). a) temperature crescenti; b) temperature decrescenti.

quantità di calore scambiata con l'ambiente durante i passaggi di stato $(^2)$, l'integrale ciclico di CLAUSIUS

$$\text{è negativo: } \int \frac{dq}{T} < 0.$$

Per valutare in prima approssimazione il valore numerico dell'integrale basta considerare i contributi forniti dal passaggio di stato diretto e da quello inverso, essendo piccoli al confronto i contributi associati alle trasformazioni di semplice riscaldamento e raffreddamento del polimero non accompagnati da cambiamenti di stato.

Pur essendo il ciclo termodinamicamente irreversibile, esso può risultare in certe condizioni meccanicamente reversibile: infatti per ottenere la reversibilità meccanica di una trasformazione del tipo della fig. 1, eseguita durante la fase di salita della temperatura (tratto a) con una forza uguale o maggiore della forza applicata durante il ritorno (tratto b), abbiamo osservato che è sufficiente applicare durante il ritorno una opportuna forza, maggiore di zero (necessaria per evitare uno spontaneo disorientamento dei cristalli). Si favorisce così il ripristinarsi dello stato cristallino orientato iniziale e quindi il ripristinarsi della lunghezza originale.

Il ciclo reale, capace di produrre lavoro a spesa dell'energia termica ricevuta dall'ambiente, da noi

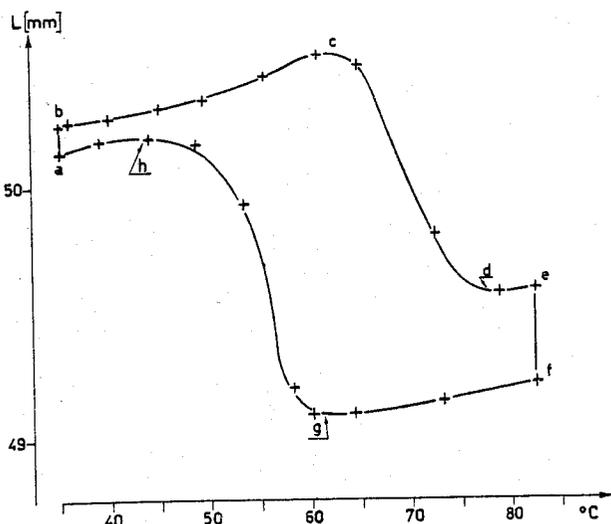


Fig. 2 - Ciclo di una fibra reale avente a 23°C sezione di $1,02 \text{ mm}^2$ e lunghezza di 50 mm ; percorso $bcd e$ sotto la forza $f_2 = 100 \text{ g}$; percorso $fgh a$ sotto la forza $f_1 = 50 \text{ g}$.

realizzato, è quello rappresentato nella fig. 2. Esso è analogo a quello ideale illustrato nella fig. 2 della Nota I. Il provino prismatico usato per l'esperienza della fig. 2 aveva la sezione di $\text{mm}^2 1,02$ ($0,6 \times 1,7$) e la lunghezza tra i morsetti di 50 mm a 23°C . Esso sotto la forza di 50 g alla temperatura di 35°C (punto a) ha la lunghezza di $50,13 \text{ mm}$. Il carico applicato al provino è stato aumentato (a temperatura costante) a 100 g ; di conseguenza esso si è allungato sino a $50,24 \text{ mm}$ (punto b); successivamente il provino si è allungato (a forza applicata costante) (100 g) in seguito a riscaldamento sino a che nel punto c ha cominciato a farsi sentire la contrazione dovuta alla transizione fase I \rightarrow fase II che è terminata al punto d; un ulteriore riscaldamento ha prodotto una nuova dilatazione (tratto d-e).

Alla temperatura di $82,2^\circ\text{C}$ il valore della forza applicata è stato ridotto da 100 g a 50 g e la lunghezza del provino si è corrispondentemente ridotta sino al valore corrispondente al punto f; riducendo la temperatura a forza costante (50 g) il provino si è accorciato (a causa della dilatazione termica negativa) (tratto f-g) sino a che, a partire dal punto g, il provino si è di nuovo allungato per l'in-

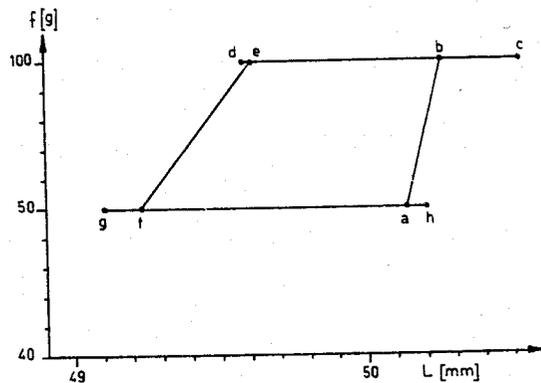


Fig. 3 - Ciclo della fibra di fig. 2 nel piano forze lunghezze.

tervento della transizione fase II \rightarrow fase I che è terminata in h; raffreddando ulteriormente (tratto h-a) si è poi ritornati alla situazione iniziale. Le cristalliti del provino si trovano in fase I durante il percorso h, a, b, c; in fase II durante il percorso d, e, f, g, mentre le due fasi I e II sono contemporaneamente presenti durante le transizioni (c-d; g-h). Si fa ancora osservare che per ottenere una buona reversibilità meccanica, è necessario operare con una certa (seppure piccola) forza di ritorno (tratto f-g-h-a) diversa da zero.

Per rendere più agevole il calcolo del lavoro ottenibile con il ciclo della fig. 2, è opportuno riportarlo in un diagramma forze lunghezze (fig. 3) ove sono indicati i punti a, b, c, d, e, f, g aventi il significato illustrato a proposito della fig. 2. Analogamente a quanto si è dimostrato nella Nota I, appare che hanno importanza ai fini del calcolo del lavoro solo le lunghezze L_a, L_b, L_c, L_f che il provino ha in corrispondenza delle isoterme di trazione.

L'espressione del lavoro reale ΔW , ottenibile in un ciclo eseguito dal provino esaminato è identica a quella già dimostrata nella Nota I e si può ricavare dall'espressione dell'area del trapezio a b e f

della fig. 3 in funzione delle variabili forza e lunghezza

$$[1] \quad \Delta W_2 = \frac{f_2 - f_1}{2} [(L_b - L_c) + (L_a - L_f)]$$

Introducendo gli opportuni valori sperimentali della fig. 3 nella formula suddetta risulta che il lavoro ΔW , ottenuto nel caso esaminato operando tra 35 e 82,2°C è 3,92 g · cm.

Essendo la massa del provino 0,051 g, il lavoro riferito all'unità monomerica (54,1 g) risulta nel caso esaminato 4,16 kg · cm/u.m.

Il lavoro secondo la formula precedente risulta soltanto funzione delle lunghezze del provino nei punti a, b, e, f del ciclo e delle forze applicate nelle trasformazioni di andata (f_2) e di ritorno (f_1) del ciclo. La misura sperimentale del lavoro ricavabile risulta perciò abbastanza semplice in quanto occorre e basta misurare la forza f_2 applicata nel percorso $b c d e$, e la forza f_1 applicata nel percorso $f g h a$ del ciclo e misurare inoltre le lunghezze del provino nei punti a, b, e, f del ciclo stesso, prescindendo dai valori intermedi della lunghezza. Si rimanda alla parte sperimentale per la descrizione delle apparecchiature usate e per le modalità delle misure.

Influenza delle lunghezze ai punti limiti a, b, e, f del ciclo sul lavoro meccanico prodotto.

Le lunghezze (fig. 2) assunte dal provino nei punti limiti a, b, e, f dipendono dalle forze applicate f_1 ed f_2 e dalla temperatura a cui vengono effettuate la trazione $a-b$ (temperatura T_a) e lo scarico $e-f$ (temperatura T_e). Cambiando la forza f_1 (a parità di f_2 , di T_a e di T_e) si ottengono diagrammi sperimentali tipici come quelli della fig. 4, ottenuti operando sul provino di polibutadiene 1,4 *trans* già descritto; cam-

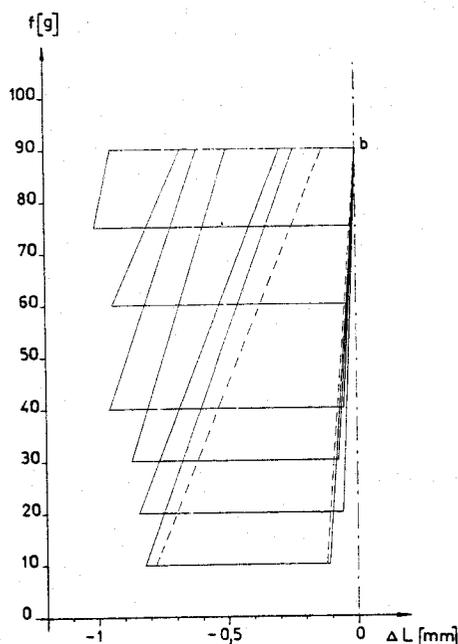


Fig. 4 - Famiglia di cicli eseguito con temperature limiti $T_a = 35^\circ\text{C}$, $T_e = 82^\circ\text{C}$ tenendo f_2 costante (90 g) e $f_1 = 75, 60, 40, 30, 20, 10$ g. Fibra avente a 23°C sezione di $1,02 \text{ mm}^2$, lunga 50 mm. Il ciclo tratteggiato vale per un ciclo $f_2 = 90$ g, $f_1 = 10$ g, $T_a = 35$, $T_e = 90^\circ\text{C}$.

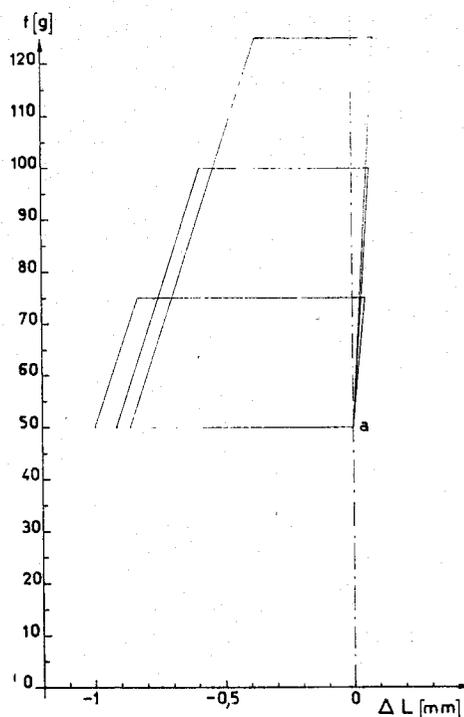


Fig. 5 - Famiglia di cicli con temperature limiti $T_a = 35$, $T_e = 82^\circ\text{C}$ eseguiti con la fibra di fig. 4, a f_1 costante (50 g) e $f_2 = 75, 100, 125$ g.

biando f_2 (a parità di f_1 , di T_a e di T_e), si ottengono diagrammi sperimentali del tipo di quelli illustrati nella fig. 5. I risultati delle fig. 4 e 5 verranno discussi in seguito.

Cambiando le temperature T_a e T_e (a parità di f_1 e di f_2), le lunghezze ai punti limiti variano sia per il fatto che il provino subisce l'influenza della dilatazione termica, sia per il fatto che i moduli elastici della fase I e della fase II diminuiscono al crescere della temperatura. La fig. 2 dà una dimostrazione sperimentale della variazione con la temperatura delle lunghezze ai punti limiti a parità di forze applicate f_2 ed f_1 ; naturalmente per evitare di entrare nel campo di temperature del passaggio di stato è sempre necessario effettuare le trazioni $a-b$ nel campo di temperatura $T_a \div T_a$ e lo scarico $e-f$ nel campo di temperatura $T_e \div T_e$. Gli indici rappresentano i punti del ciclo in corrispondenza dei quali viene misurata la temperatura.

Dall'esame della fig. 2 risulta anche confermato, come già abbiamo dimostrato nel caso del modello della Nota I, che il lavoro prodotto nel ciclo viene aumentato a parità di altre condizioni se la temperatura della trazione isoterma $a-b$ e quella dello scarico $e-f$ vengono avvicinate il più possibile alle temperature del passaggio di stato. Infatti dalla fig. 2 è facile vedere che L_a è massimo quando il punto a del ciclo coincide con h (fine transizione fase II \rightarrow fase I); che L_f assume il valore più basso possibile compatibilmente con la realizzazione completa del passaggio di stato fase I \rightarrow fase II, quando la temperatura T_e coincide con la temperatura T_a ; inoltre L_b ha il valore più grande possibile, compatibilmente con la realizzazione completa del passaggio di stato fase II \rightarrow fase I, quando T_e coincide con T_a , ed L_e ha il valore minimo possibile quando il punto e coincide con il punto d (fine della transizione diretta). In que-

ste condizioni la somma delle basi del trapezio del lavoro (vedi fig. 3) risulta, a parità di altre condizioni, massima. Ciò rende, a parità di altre condizioni, massimo il lavoro ottenibile: vedi formula [1]. Nel caso del provino da noi esaminato (fig. 2) si può osservare $T_a = 77,5$ e $T_h = 43$ °C.

Nelle indagini sperimentali di cui si tratta qui di seguito, relative alla misura del lavoro ciclico, abbiamo preferito non far coincidere T_a con T_h e T_e con T_a , per una questione di generalità e anche per essere abbastanza lontani dalle zone di transizione che, quando non completate, avrebbero potuto influire sulle proprietà meccaniche della fibra durante le trazioni. Abbiamo scelto così $T_a = 35$ °C e $T_e = 82$ °C.

Influenza delle forze applicate f_1 ed f_2 sul lavoro meccanico prodotto

Nell'espressione del lavoro meccanico secondo la formula [1] le forze applicate intervengono sia direttamente che indirettamente poichè le lunghezze ai punti limiti a, b, e, f del ciclo sono funzione tra l'altro delle forze stesse. Nello studio del modello di Nota I avevamo assegnato la legge di dipendenza delle lunghezze dalle forze (legge di Hooke con moduli elastici delle due fasi diversi ma costanti con la temperatura e ΔL dovuti al passaggio di stato uguali a quelli teorici), cosicchè risultava abbastanza facile una valutazione numerica del lavoro ottenibile. Il caso sperimentale risulta invece molto più complicato, poichè la variazione di lunghezza della fibra dovuta al passaggio di stato, non può mai essere in pratica uguale al valore teorico e inoltre può capitare che con il procedere del numero dei cicli si verifichi un parziale disorientamento dei cristalli che riduce il ΔL effettivo del passaggio di stato. Per ridurre al minimo il disorientamento abbiamo usato, come detto sopra, l'accorgimento di applicare durante le trasformazioni di ritorno, forze f_1 non nulle. Inoltre abbiamo constatato sperimentalmente nel caso reale che il modulo elastico viene diminuendo in modo relativamente apprezzabile al crescere della temperatura, sia che la cristallinità del materiale si trovi in fase I sia che si trovi in fase II.

Nel caso pratico esistono valori limiti delle forze applicate oltre i quali non è possibile o conveniente operare, cioè f_1 ed f_2 devono in ogni caso essere inferiori al carico di rottura f_R del provino. E' conveniente poi tenere un coefficiente di sicurezza γ abbastanza elevato cioè usare forze abbastanza basse anche per ridurre al minimo gli scorrimenti viscosi.

Essendo molto elevato per la fibra di polibutadiene 1,4 *trans* orientata il rapporto $\frac{\Delta H}{\Delta L}$ della transizione studiata, le varie curve isodine L, T (caratterizzate da forze diverse e variabili tra zero e $\frac{f_R}{\gamma}$) risultano spostate di poco l'una rispetto all'altra (²), cosicchè, entro i limiti delle forze ammissibili, la temperatura media e il campo di temperatura della transizione risultano pochissimo diversi da caso a caso. Come detto sopra noi abbiamo realizzato i nostri cicli fissando le temperature T_a e T_e estreme del ciclo ben al di fuori del campo delle temperature di transizione e per studiare l'influenza delle forze applicate sul lavoro prodotto, abbiamo variato a scopo esemplifica-

tivo o le forze f_2 (andata) a parità di f_1 o le forze f_1 (ritorno) a parità di f_2 . Ciò, tra l'altro, allo scopo di indagare l'influenza esercitata sulla grandezza numerica del lavoro dai fenomeni di orientamento provocati dall'applicazione di forze f_2 sempre maggiori (fig. 5) durante il percorso di andata ($b c d e$) o di forze f_1 sempre maggiori (fig. 4) durante il percorso di ritorno ($f g h a$).

Facciamo osservare che la variazione delle coordinate L_j ($j = a, b, e, f$) del ciclo del lavoro quando si passa da una coppia di valori f_1 ed f_2 ad una coppia f_1' , f_2' avviene in modo graduale sino a che, in genere dopo 3-4 cicli, le lunghezze assumono i valori di regime. Un esempio è rappresentato dalla fig. 6 nella quale appare (per un provino caratterizzato dalle dimensioni a 23 °C: sezione 1,02 mm² e lunghezza 50 mm) come varia nel piano f, L il ciclo passando dalle condizioni $f_2 = 90$ g, $f_1 = 40$ g, alle condizioni $f_2' = 90$ g, $f_1' = 60$ g, operando a parità di temperature limiti e cioè tra $T_a = 35$ °C e $T_e = 82$ °C. Sull'asse delle ascisse sono riportate le variazioni di lunghezza rispetto a quella posseduta dal provino a 35 °C sotto la forza di 90 g, nel ciclo iniziale 0. I numeri 0, 1, 2,

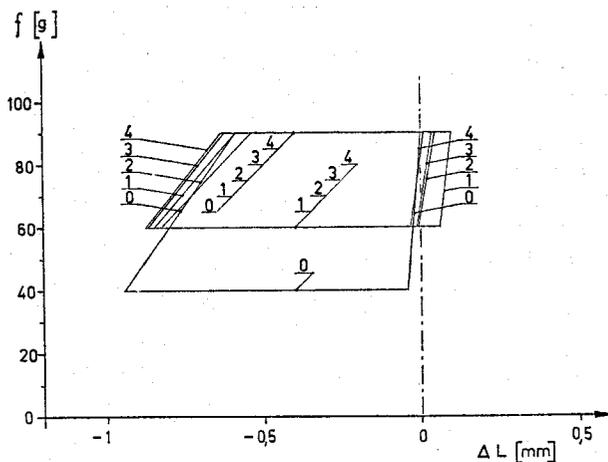


Fig. 6 - Cambiamento della forma del ciclo (a parità di temperature limiti) passando dalla coppia di valori $f_2 = 90$ g, $f_1 = 40$ g alla coppia $f_2' = 90$ g, $f_1' = 60$ g.

3, 4 si riferiscono rispettivamente al ciclo iniziale (a regime) sotto le condizioni f_1, f_2 e ai cicli successivi (primo, secondo, terzo, quarto) eseguiti nella nuova condizione (f_1' e f_2'). Si osserva che dopo il ciclo 0, l'aumento della forza di ritorno ottenuto riducendo il carico a 60 g anzichè a 40 g è accompagnato da un allungamento maggiore di quello che compete, a 60 g, al ciclo 0. L'aumento della forza di ritorno f_1 migliora le condizioni di orientamento in quanto consente di ottenere valori di ΔL , più vicini a quelli teorici.

Ciò è illustrato dai risultati riportati nella fig. 4 che rappresenta una famiglia di cicli (in condizione di regime) eseguiti per la stessa fibra della fig. 6 e tra le stesse temperature T_a e T_e con carico $f_2 = 90$ g, famiglia avente come parametro il carico f_1 , considerato decrescente da 75 a 60 a 40 a 30 a 20 e a 10 g. Come lunghezza di riferimento si è presa quella (L_b) del punto comune a tutti i cicli considerati (a 90 g e 30 °C); in realtà si sono osservate durante i successivi cicli trascurabili variazioni di L_b ; si è preferito portare sull'asse delle ascisse anzichè i valori assoluti delle lunghezze del provino i ΔL relativi al punto L_b .

preso come riferimento comune per tutti i cicli. Ciò è utile per poter meglio confrontare i risultati.

Le variazioni isodine di lunghezza ΔL che si legono nei diagrammi f, L e in particolare nella fig. 4 sono in realtà la risultante del ΔL dovuto al passaggio di stato e del ΔL dovuto alle dilatazioni termiche e al cambiamento dei moduli elastici con la temperatura; non c'è però ragione di ritenere che le dilatazioni termiche dipendano in modo sensibile dalla forza applicata, cosicché l'aumento effettivo che si riscontra al crescere di f_1 dei ΔL totali sia durante la fase di allungamento che quella di accorciamento (fig. 4) deve essere sostanzialmente attribuito alla variazione dei ΔL dovuti ai passaggi di stato e alle variazioni del modulo elastico e cioè dovuti a miglioramenti delle condizioni di orientamento dei cristalli.

La diminuzione degli allungamenti $L_a - L_f$ (per il significato degli indici vedi fig. 3) che si verifica sperimentalmente con il diminuire del carico applicato (fig. 4) è in contrasto con quanto è stato previsto con le considerazioni termodinamiche esposte nel caso della fibra ideale modello (*) che indicano che l'allungamento durante il ritorno dovrebbe crescere al diminuire del carico; ciò deve essere attribuito prevalentemente al peggioramento dell'orientamento che risulta tanto più notevole quanto minore è la forza f_1 .

In un'altra serie di esperienze (fig. 5), eseguite sul medesimo provino, abbiamo invece tenuto costante durante i diversi cicli la forza f_1 applicata durante il ritorno ($f_1 = 50$ g) e abbiamo variato di volta in volta la forza f_2 ($f_2 = 75, 100, 125$ g) agente nel percorso di andata. Si può osservare che queste esperienze sono in buon accordo qualitativo con le previsioni termodinamiche in quanto l'accorciamento decresce al crescere di f_2 . Ciò indica che le varie forze f_2 e la forza f_1 , usate in questa famiglia di cicli sono sufficienti a mantenere un buon grado di orientamento dei cristalli e delle macromolecole in essi contenute durante le transizioni. Ciò si verifica particolarmente quando la forza applicata durante il ritorno f_1 è abbastanza elevata per favorire il ripristino della struttura iniziale. Come lunghezza di riferimento per la fig. 5 si è anche questa volta tenuta la lunghezza che risulta comune a tutti i diversi cicli e cioè la lunghezza L_a del provino a 35°C e a 50 g di carico. Sull'asse delle ascisse per ragioni analoghe a quanto già detto a proposito della fig. 4 sono riportati i ΔL relativi alla lunghezza di riferimento L_a supposta comune per tutti i cicli.

Si osserva dalla fig. 5 che l'allungamento della fibra $L_a - L_f$ dipende, a parità di altre condizioni, dal valore della forza f_2 di andata: esso risulta, nel campo di forze esaminato, tanto minore quanto maggiore è f_2 : ciò potrebbe essere attribuito a un parziale disorientamento delle macromolecole che risulterebbe tanto maggiore quanto maggiore è la differenza dei carichi $f_2 - f_1$: infatti con le modalità operative da noi usate la differenza dei carichi veniva applicata o tolta in modo non graduale ed è prevedibile che una improvvisa, abbastanza elevata diminuzione del carico applicato, possa essere accompagnata da un parziale disorientamento. Si tratta comunque nel caso esaminato di fenomeni di non grande rilievo come è facile accertare dalla stessa figura.

La pendenza delle curve di trazione e scarico isoterme $a \rightarrow b, e \rightarrow f$ è in correlazione diretta con il

modulo elastico del provino: è facile vedere (fig. 4 e fig. 5) che il modulo elastico della fase II a 82°C è nettamente inferiore al modulo elastico della fase I a 35°C ; inoltre dalla fig. 4 si può osservare che nel campo dei bassi valori delle forze f_1 i moduli elastici della fibra (sia quando la cristallinità è in fase I, sia quando è in fase II) sono tanto maggiori a parità di temperatura quanto minore è la differenza $f_2 - f_1$, cioè quanto migliore è l'orientamento: tale differenza tra moduli appare invece poco sensibile nel caso della fig. 5: ciò è in accordo con l'ipotesi che le forze sono già abbastanza elevate in questo caso per mantenere l'orientamento durante le transizioni.

Confronto tra lavoro effettivo e lavoro teorico.

La formula [1] sopra descritta fornisce l'espressione reale del lavoro di un ciclo in funzione della differenza delle forze $f_2 - f_1$ applicate al provino che percorre il ciclo stesso e in funzione della differenza delle lunghezze raggiunte ai punti limiti del ciclo a, b, e, f . Mentre è stato relativamente semplice, nel caso del modello teorico (*), correlare queste differenze di lunghezze alle forze applicate in modo da avere un'equazione con la sola variabile f , nel caso reale è praticamente impossibile trovare correlazioni così semplici ed è necessario ricorrere all'esperienza. Interessante risulta comunque il confronto tra il lavoro ΔW , ottenibile utilizzando una fibra reale e quello ΔW ricavabile da una fibra ideale. Ricordiamo che ΔW era stato (*) suddiviso in tre contributi, W_1 , associato alla variazione di lunghezza a forza zero, W_2 , associato alle dilatazioni termiche delle due fasi e W_3 , associato alle dilatazioni elastiche. Usando la formula [2] nella Nota I (*) e i metodi là indicati, abbiamo calcolato per il provino su cui sono state eseguite le esperienze che hanno dato i risultati della fig. 4 e della fig. 5 (provino avente lunghezza a 23°C di 50 mm, sezione di $1,02$ mm²; peso 51 mmg), i valori di W_1, W_2, W_3 in funzione della differenza $f_2 - f_1$, tenendo nel calcolo una volta f_1 costante = 50 g (caso corrispondente alle esperienze della fig. 5) e tenendo un'altra volta f_2 costante = 90 g (caso corrispondente alle esperienze della fig. 4). Per i calcoli ci siamo serviti dei seguenti valori dei parametri: $T_a = 35^\circ\text{C}$, $T_e = 82^\circ\text{C}$, $T_o = 70^\circ\text{C}$, $\alpha^I = 0,5 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha^{II} = 0,4 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $L_{o,r}^I = 50,1$ mm, $\frac{L_{o,r}^{II}}{L_{o,r}^I} = 0,9513$, $E^I = 4100$ [$1 - 5,63 \cdot 10^{-3} (T_a - T_o)$] kg/cm², $E^{II} = 680$ [$1 - 11,8 \times 10^{-3} (T_e - T_o)$] kg/cm².

I valori dei moduli sono quelli ottenuti sperimentalmente su provini orientati preparati con le modalità di quelli usati per la misura del lavoro.

I risultati ottenuti col calcolo sono diagrammati con curve tratteggiate nella fig. 7 per f_2 crescenti a f_1 costante e nella fig. 8 per f_1 decrescente a f_2 costante.

Tali curve tratteggiate illustrano il comportamento che avrebbe il provino reale se seguisse il comportamento ideale del modello della Nota I. Il lavoro reale ottenuto, misurato dall'area dei cicli $abef$ nel piano f, L risulta in realtà (vedi curve ΔW , a tratto pieno delle fig. 7 e 8) inferiore al valore calcolato ΔW , valido solo per una fibra monocristallina perfettamente orientata.

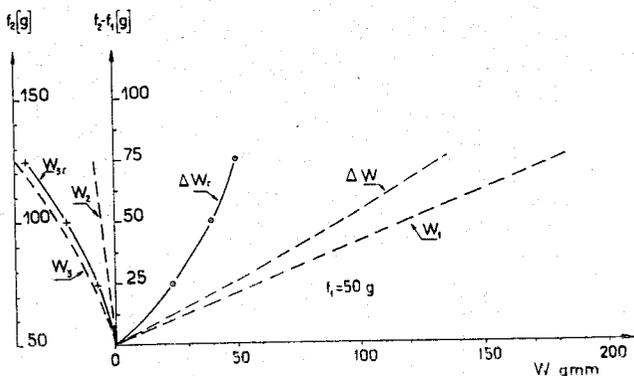


Fig. 7 - W_1, W_2, W_3 = contributi al lavoro totale ΔW ottenibile da una fibra ideale di dimensioni identiche a quella reale usata nelle misure delle fig. 4 e 5 espresso in funzione della differenza delle forze $f_2 - f_1$.

ΔW = lavoro totale ottenuto dalla fibra reale
 W_3 = lavoro elastico della fibra reale
 Esperienze eseguite a f_1 costante (= 50 g) e $f_2 = 75, 100, 125$ g.

L'espressione del lavoro data dall'equazione [2] di Nota I resta nel caso reale formalmente valida se si ammette valida la legge di HOOKE, la legge di dilatazione termica lineare, e se si assume per $L_{o,r}^I$ e $L_{o,r}^{II}$ rispettivamente la lunghezza (ottenuta per estrapolazione) posseduta dal provino reale effettivo, scarico, quando si trova totalmente in fase I o in fase II a una temperatura unica di riferimento T_o , che può essere scelta come la temperatura media alla transizione. L'unica differenza apprezzabile tra il caso reale e quello ideale è dovuta alla non totale cristallinità e all'incompleto orientamento delle cristalliti.

Posto

$$\chi = \frac{\Delta L_{o,r} \text{ effettivo}}{\Delta L_{o,r} \text{ teorico}} = \frac{L_{o,r,ef}^{II} - L_{o,r}^I}{L_{o,r}^{II} - L_{o,r}^I}$$

$$\text{risulta } L_{o,r,ef}^{II} = L_{o,r}^I [1 - 0,0487 \chi] = L_{o,r,ef}^I [1 - c \chi]$$

ove ef sta ad indicare effettivo e ove si ammette una contrazione teorica del 4,87% ($c = 0,487$). Il coefficiente χ può al massimo raggiungere il valore 1 (fibra ideale) e rappresenta un termine correttivo che dipende sia dalla percentuale di cristallinità sia dalla imperfezione dell'orientamento.

Sostituendo, nell'equazione [2] della Nota I ad $L_{o,r}^{II}$ il valore $L_{o,r,ef}^{II}$ sopra indicato si ottiene l'equazione:

$$[2] \quad \Delta W_r = (f_2 - f_1) c \chi L_{o,r}^I - (f_2 - f_1) L_{o,r}^I \{ \alpha^{II} [1 - c \chi (T_e - T_o)] + \alpha^I (T_o - T_e) \} + \frac{f_2^2 - f_1^2}{2} \left[\frac{L_{o,r}^I}{E_a^I A^I} - \frac{L_{o,r}^{II}}{E_e^{II} A^{II}} (1 - c \chi) \right] = W_{1r} + W_{2r} + W_{3r}$$

Il termine W_{3r} risulta funzione complicata di χ in quanto abbiamo in certi casi riscontrato che il modulo E_e^{II} è in funzione dell'orientamento (fig. 4), ma è misurabile direttamente su un grafico f, L descrivente un ciclo (vedi per es. fig. 3) poichè esso è

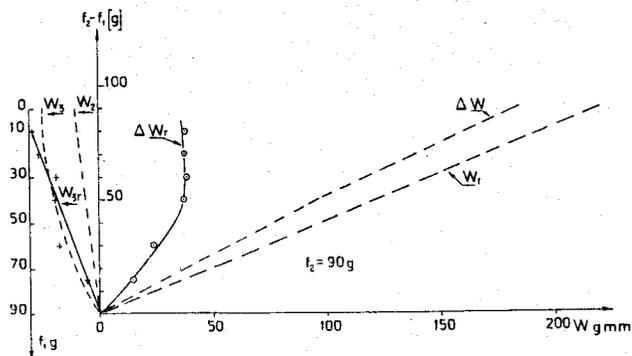


Fig. 8 - Per il significato dei simboli vedi fig. 7. Esperienze eseguite a f_2 costante (90 g) e $f_1 = 10, 20, 30, 40, 60, 75$ g.

con buona approssimazione (trascurando termini di secondo ordine) uguale alla differenza tra l'area trapezoidale sottesa al segmento ab , e l'area trapezoidale sottesa al segmento fe .

Come detto sopra, altro termine dell'equazione misurabile sperimentalmente con facilità è il lavoro totale ΔW , che corrisponde all'area del trapezio $abef$, cosicchè risulta facile, noti i coefficienti di dilatazione e le temperature T_a, T_e, T_o , risolvere rispetto a χ l'equazione [2], usando come termine noto $\Delta W_r - W_{3r}$.

Utilizzando i valori di $\Delta W_r - W_{3r}$ riportati nelle figg. 7 e 8 abbiamo calcolato, per la fibra sperimentale considerata, i valori di χ (fig. 9) sia per gli esperimenti eseguiti a f_1 costante che per quelli eseguiti a f_2 costante.

Come si può osservare, il valore di χ risulta distribuito attorno a un valore medio del 50% circa e risulta più basso per valori più elevati delle differenze delle forze applicate durante l'andata e il ritorno del ciclo indicando che per tali condizioni sono più facili parziali disorientamenti.

Rendimento del ciclo.

Il rendimento del ciclo è già stato definito nella Nota I (1) e risulta espresso nel caso reale da:

$$\eta = \frac{\Delta W_r}{m \left(\int_{T_a}^{T_e} c_p^I dT + \Delta H + \int_{T_e}^{T_a} c_p^{II} dT \right)}$$

un po' diverso dall'espressione della Nota I, dovendosi tener conto dei diversi limiti di integrazione dovuti alla non coincidenza in un caso reale di T_e

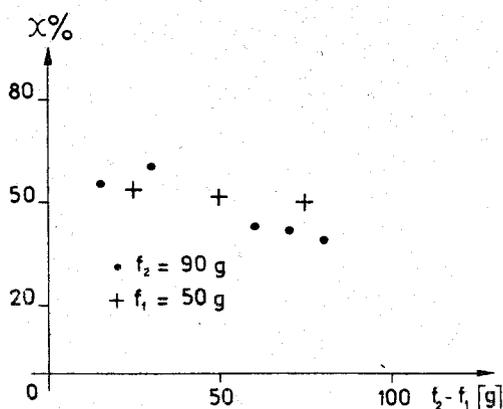


Fig. 9 - Coefficiente di orientamento α della fibra delle fig. 4 e 5 in funzione delle differenze dei carichi applicati all'andata e al ritorno del ciclo

sufficienti a fornire valori attendibili dato che la purezza sterica dei campioni da noi esaminati è molto più elevata di quella dei campioni esaminati da altri autori (⁵), o a parità di purezza sterica (⁶) non è stata indagata la dipendenza del ΔH del passaggio di stato dalla forza applicata. E' possibile soltanto dire che nel caso più favorevole da noi esaminato ($f_1 = 50$ g, $f_2 = 125$ g provino della fig. 5) il lavoro fornito all'ambiente è stato di 49 g.mm e che il rendimento del ciclo, considerato un valore di ΔH di 1000 cal/u.m. e il peso del provino = 51 mmg è dell'ordine del 1/10.000.

Preparazione dei campioni e metodi di misura.

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 *n*-eptano (⁶) con un rapporto molare $Al/V = 7$; è stata usata un'autoclave oscillante e la reazione è stata condotta a temperatura ambiente per 70 ore. Il polimero è stato separato per precipitazione in alcool metilico acidulato con una soluzione acquosa di HCl , e successivi lavaggi con l'alcool acidulato. E' stata successivamente effettuata, in un estrattore di KUMAGAWA, una estrazione della frazione amorfa, usando *n*-pentano all'ebollizione. Il residuo all'estrazione è stato stampato per compressione a 170 °C e 50 Kg/cm² per 5 minuti.

Dal foglio ottenuto per stampaggio sono stati ricavati per fustellatura a 50 °C i provini che sono stati successivamente orientati applicando uno sforzo assiale con una macchina di trazione avente morsetti che si allontanavano a una velocità di 9 mm/min. Lo stiro è stato effettuato tenendo provino e morsetti in un bagno termostatico di glicerina alla temperatura di 138 °C. I provini dopo aver raggiunto la lunghezza di una volta e mezzo la lunghezza iniziale venivano, mantenendoli sotto stiro, raffreddati bruscamente, per ridurre i rilassamenti che peggiorano inevitabilmente l'orientamento.

I provini dopo essere stati tagliati in corrispondenza dell'estremità superiore e inferiore per ricavarne la parte prismatica centrale utilizzabile, sono stati esaminati ai raggi X: si sono osservati spettri di fibre abbastanza ben orientate.

In genere i provini avevano sezioni dell'ordine di

1 mm² e lunghezze (comprese tra i morsetti) dell'ordine di 50 ÷ 110 mm.

Per la misura del lavoro ottenibile usando i provini orientati, ci si è serviti di una bilancia analitica a due bracci modificata (fig. 10) sostituendo ad uno dei piattelli un morsetto sospeso con un filo d'acciaio a un coltello della bilancia. A tale morsetto veniva fissata l'estremità superiore del provino, la cui estremità inferiore era immersa in un morsetto fisso.

Il provino era termostato a $\pm 0,2$ °C, tenendolo immerso in un bagno di glicerina circolante. Dopo aver equilibrato la bilancia tenendo morsetto superiore e provino non vincolati immersi nella glicerina, si fissava il provino al morsetto. Le forze di trazione venivano applicate ponendo opportuni pesi sul piatto P.

Gli spostamenti ΔL del morsetto superiore e perciò anche le variazioni di lunghezza del provino (dell'ordine di 1-2 mm) risultano amplificati nel rapporto I/h tra la lunghezza dell'indice e quello del braccio della bilancia quando le letture vengono effettuate leggendo gli spostamenti orizzontali t dell'indice I . Gli spostamenti venivano misurati con un tacheometro « Salmoiraghi » capace di consentire la lettura sul cerchio orizzontale di 1/4 di centesimo di grado centesimale. Il tacheometro aveva l'asse verticale di rotazione posto a una distanza H di 1.400 mm dalla punta dell'indice (distanza misurata con metodi trigonometrici-topografici e con metodo diretto).

Risulta allora facile vedere che $\Delta L = H \frac{h}{I} \Delta \omega$ potendosi confondere $\text{tg } \Delta \omega$ con $\Delta \omega$. Nell'equazione precedente l'angolo $\Delta \omega$ è espresso in radianti. Con questa semplice disposizione è possibile valutare spostamenti dell'ordine di 0,02 mm.

Esempio di applicazione sperimentale.

Pur risultando basso il rendimento dei cicli, nondimeno l'impiego di un mezzo evolvente costituito da un polimero solido risulta molto interessante non solo dal punto di vista scientifico, ma anche

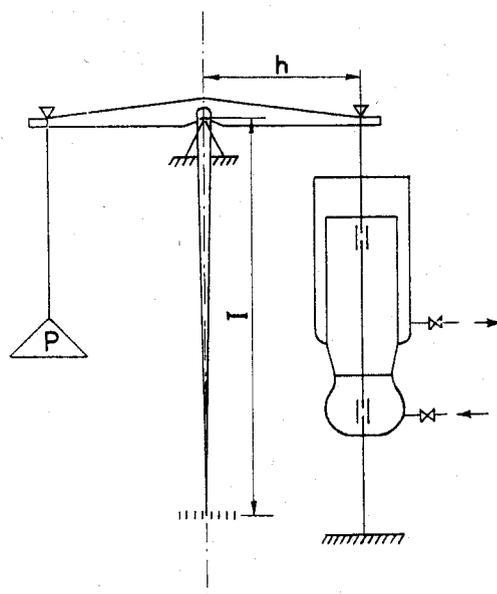


Fig. 10 - Bilancia modificata per lo studio del passaggio di stato sotto carico.

da quello pratico per la sua semplicità e facilità di realizzazione e può apparire applicabile, in qualche caso, per l'utilizzazione pratica di sorgenti termiche che si trovano a temperatura dell'ordine di grandezza di 80°C e che risultano non meglio utilizzate.

Il disegno di fig. 11 illustra un piccolo motore termico che descriviamo come esempio e che è stato realizzato in laboratorio a scopo puramente dimostrativo della realizzabilità pratica di uno dei tanti modi con cui l'energia termica può essere trasformata in lavoro. Esso è stato costruito con un disco realizzato in lega di alluminio avente il diametro di 22 cm e uno spessore di 2 mm. Il disco ha la possibilità di ruotare attorno al suo asse: su di esso nelle vicinanze della circonferenza sono stati incastrati dei supporti S su ciascuno dei quali è stata montata una leva L oscillante attorno a un perno, collegata da

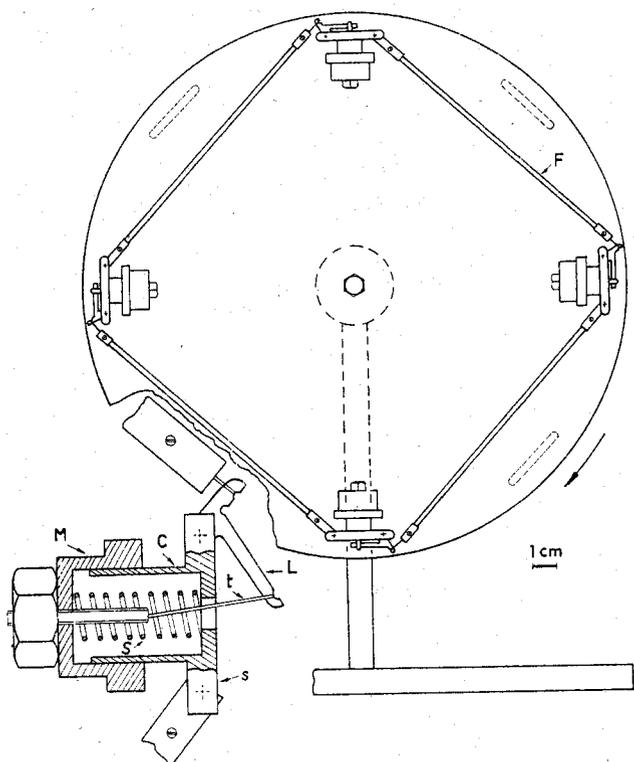


Fig. 11 - Vista e particolari della piccola macchina termica che utilizza il polibutadiene 1,4 *trans*.

un lato a una fibra contrattile avente lunghezza utile di 9,5 cm e sezione di $0,75\text{ mm}^2$ e dall'altro lato a un filo unito a una massa M di 20 g, scorrevole su un cilindro C fisso incastrato al supporto e lubrificato con olio grafitato. Si è usata una molla, avente una costante di deformazione di $44 \cdot 10^{-4}\text{ cm/g}$, per contrastare gli avvicinamenti di M al supporto S. Il disco portante 4 fibre da un lato e 4 fibre dal lato opposto (aventi supporti S spostati di 45° rispetto a quelli della faccia anteriore), venne equilibrato mediante il movimento di tre masse equilibratrici poste a 120° su una sola delle due facce del disco (vedi fotografia di fig. 12). Il disco è stato interposto tra due sorgenti termiche costituite da lampade « Osram » Siccatherm (375 W) a spettro di emissione ricco di radiazioni I.R. così che le fibre poste su ambedue le facce venivano opportunamente riscal-

date. Due schermi costituiti da lastre di polistirolo espanso sono stati messi tra il disco e le due sorgenti termiche: essi portavano opportune fenditure in modo da permettere da ambo i lati il riscaldamento solo delle fibre collegate con le masse M che si trovavano, per un osservatore disposto davanti alla faccia della fig. 11 a destra del piano verticale passante per il centro del disco e ortogonale ad esso.

In tal modo si verificava all'atto della contrazione uno spostamento di queste masse e quindi del baricentro del sistema e aveva luogo una rotazione (nel senso della freccia del disegno). Le fibre considerate, uscite dalla zona di riscaldamento, raffreddandosi ritornavano poi alla lunghezza originale, mentre le altre fibre entravano nella zona di riscaldamento: è stato in tal modo possibile ottenere un moto rotatorio del disco che è risultato discretamente regolare.

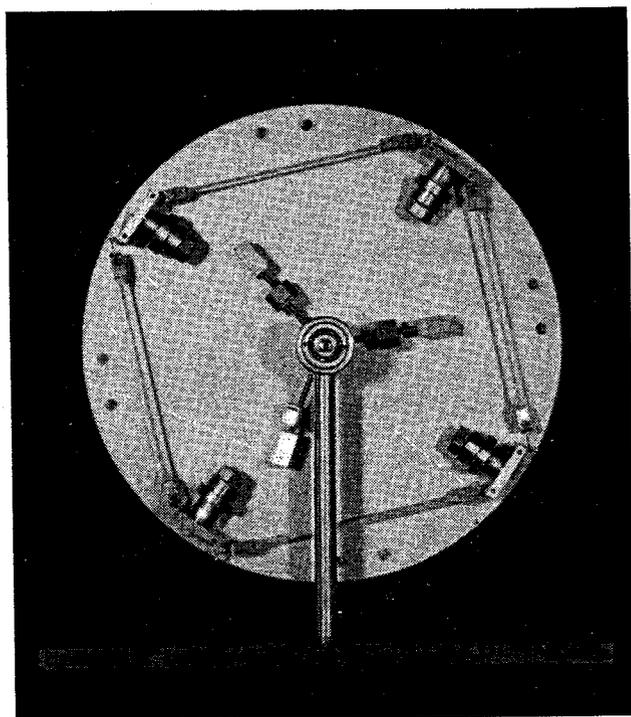


Fig. 12 - Fotografia dell'altra vista della piccola macchina termica.

Nelle nostre condizioni abbiamo misurato una velocità media di 2 giri/minuto.

Il fenomeno può essere ripetuto per un numero elevato di cicli purchè (per favorire il mantenimento dell'orientamento) ciascuna fibra si trovi già, alla temperatura ambiente, in uno stato di leggera pre-tensione. Ciò è stato facilmente realizzato essendo la fibra sottoposta all'azione della molla. Non essendo stati aggiunti stabilizzanti al polimero, si sono osservati con il procedere del tempo, fenomeni di invecchiamento delle fibre che perdono parzialmente la possibilità di contrarsi.

Il ciclo nel piano f, L percorso da ciascun provino operante sulla macchina è diverso da quello studiato precedentemente, poichè ogni fibra è sottoposta alla risultante della forza peso dovuta alla massa M e della forza dovuta alla molla. Il valore di tale risul-

tante cambia a parità di deformazione della molla a seconda della posizione angolare del supporto S, e tocca il valore minimo nella posizione inferiore e il massimo nella posizione superiore. Ne consegue che il ciclo è percorso dal provino sotto forze variabili, in modo continuo, ma maggiori quando avviene la transizione fase I → fase II cosicché il ciclo può fornire lavoro.

Conclusioni.

Da quanto esposto precedentemente una produzione di lavoro dal calore può aver luogo attraverso dei cicli che consentono di utilizzare la variazione della temperatura di trasformazione polimorfa di un campione orientato (ad es. fibra) del polibutadiene 1,4 *trans* col variare della forza applicata.

Come è stato visto dal punto di vista teorico su fibre ideali il rendimento risulta dello stesso ordine di grandezza di quello di un ipotetico ciclo di CARNOT che utilizzi lo stesso intervallo di temperatura. Tale confronto risulta molto più sfavorevole nel caso di fibre reali. La possibilità di produrre lavoro dal lato qualitativo è stata sperimentalmente confermata con un modello meccanico sperimentale. Dal lato quantitativo risulta però che tali cicli non consentono applicazioni pratiche di rilievo a causa della molto bassa resa energetica dovuta a diverse cause:

- 1) basso salto termico utilizzabile a causa delle proprietà meccaniche del materiale
- 2) piccola entità delle variazioni di lunghezza durante la trasformazione polimorfa
- 3) basso carico applicabile per evitare scorrimenti viscosi

- 4) l'irreversibilità termodinamica del ciclo, occorrendo in pratica un salto termico di una ventina di gradi almeno per realizzare spontaneamente la trasformazione inversa nelle stesse condizioni di carico di quella diretta
- 5) l'invecchiabilità del polimero non saturo per ossidazione che richiederebbe un ricambio delle fibre dopo qualche tempo.

Abbiamo in corso di esame altri materiali polimerici sui quali riferiremo in altra sede.

Gli AA. ringraziano il prof. L. PORRI e la dott. M. C. GALLAZZI per la preparazione della maggior parte del polimero e il sig. G. FORZATO che ha costruito la piccola macchina termica.

*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, M. PEGORARO, L. SZILÁGYI, *Chimica e Industria* 49, 1 (1967).
- (2) G. NATTA, M. PEGORARO, P. CREMONESI, *Chimica e Industria* 47, 722 (1965).
- (3) G. MORAGLIO, G. POLIZZOTTI, F. DANUSSO, *European Polymer J.* 1, 183 (1965).
- (4) G. NATTA, M. PEGORARO, P. CREMONESI, A. PAVAN, *Chimica e Industria* 47, 716 (1965).
- (5) F. S. DAINTON, D. M. EVANS, F. E. HOARE, T. P. MELIA, *Polymer* 3, 297 (1962).
- (6) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, *Chimica e Industria* 40, 362 (1958).

Ricevuto il 28 dicembre 1966.

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

Nota II - Dati sperimentali

Utilizzando fibre reali, è possibile eseguire un ciclo termodinamico del tipo descritto nella Nota I, e misurare il lavoro meccanico ottenibile. Vengono indicate le ragioni delle principali differenze che si riscontrano tra cicli eseguiti con fibre reali e con fibre ideali, e del più basso rendimento dei cicli reali. Viene illustrato un semplice disegno di laboratorio che dimostra la possibilità pratica di trasformare energia termica in lavoro meccanico.

G. Natta, M. Pegoraro, L. Szilágyi

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

II - Données expérimentales

En employant des fibres réelles, il est possible d'effectuer un cycle thermodynamique du type décrit dans la Note I, et de mesurer le travail mécanique que l'on peut obtenir. On donne les raisons des différences principales que l'on rencontre entre les cycles effectués avec les fibres réelles et avec les fibres idéales, et du rendement plus bas des cycles réels. On illustre ici un simple appareil de laboratoire qui offre la possibilité pratique de transformer l'énergie thermique en travail mécanique.

G. Natta, M. Pegoraro, L. Szilágyi

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

II - Experimental

With real fibres, it is possible to perform a thermodynamic cycle as described in Paper I, and to measure the mechanical work that can be obtained.

The reasons are indicated of the main differences observed among cycles carried out with real and ideal fibres, and of the lower yield of real cycles. A simple laboratory device is shown, which demonstrates the practical possibility to convert heat into work.

G. Natta, M. Pegoraro, L. Szilágyi

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

II. Bericht - Versuchsergebnisse

Bei wirklichen Fasern ist es möglich, einen thermodynamischen Zyklus auszuführen, wie im I. Bericht erwähnt wurde, und die mechanische Arbeit zu messen. Es werden die Gründe für die wichtigsten Differenzen angegeben, die bei Zyklen mit wirklichen und idealen Fasern in Erscheinung treten; die niedrigere Ausbeute bei wirklichen Fasern wird ebenfalls erklärt. Mittels einer einfachen Labor-Ausstattung wird die praktische Möglichkeit gezeigt, thermische Energie in mechanische Arbeit zu verwandeln.

G. Natta, M. Pegoraro, L. Szilágyi