
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

SILVANO LORA, PIERLUIGI L. BORDIN, LORIS BUSULINI

**Determinazione dei calori specifici di monomeri
vinilici mediante l'uso di un calorimetro adiabatico
associato ad una sorgente di Co-60**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 59 (1975), n.6, p. 783-786.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1975_8_59_6_783_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

Chimica. — *Determinazione dei calori specifici di monomeri vinilici mediante l'uso di un calorimetro adiabatico associato ad una sorgente di Co-60.* Nota di SILVANO LORA (*), PIERLUIGI L. BORDIN (**), e LORIS BUSULINI (**), presentata (***) dal Socio G. SEMERANO.

SUMMARY. — A calorimetric method associated with a Co-60 source has been devised for the determination of vinyl monomer c_p values in the presence of inhibitors to prevent polymerization. The heat source is the same interaction of the γ rays in the bulk of the monomer and the increase in temperature has been determined by the use of a thermistor in adiabatic conditions. The advantage of the method consists in the fact that the measurements can be made over a large range of temperatures. The results obtained are in good agreement with the data in the literature.

La determinazione del calore specifico (c_p) di liquidi semplici a basso peso molecolare presenta talvolta delle difficoltà quando, a diverse temperature, le misure vengono effettuate con i comuni calorimetri assoluti o differenziali; tali difficoltà riguardano soprattutto la taratura dello strumento e l'accuratezza delle pesate dei campioni nel caso che questi siano costituiti da liquidi volatili.

In questo Laboratorio, sono state determinate per il passato le costanti cinetiche di polimerizzazione di alcuni monomeri vinilici utilizzando le radiazioni gamma di una sorgente di Co-60 come iniziatore radicalico della polimerizzazione e un metodo calorimetrico atto a seguire la reazione fin dallo stato iniziale non stazionario, dal concomitante aumento di temperatura in condizioni adiabatiche [1-4].

La cella calorimetrica, fatta interamente in vetro pirex, era costituita da un recipiente centrale della capacità di circa 10 ml, circondato esternamente da una camicia in vetro in cui era stato fatto un vuoto spinto per renderla adiabatica. Un termistore posto al centro del calorimetro permetteva di seguire l'aumento di temperatura misurandone la variazione di resistenza della corrente di sbilanciamento di un ponte di Weathstone cui esso era collegato.

Si è pensato che tale apparecchiatura potesse essere utilizzata anche per la determinazione dei calori specifici degli stessi monomeri, quando la

(*) Laboratorio di Fotochimica e Radiazioni d'alta Energia del C.N.R., Sezione di Legnaro (Padova).

(**) Università di Padova.

(***) Nella seduta del 13 dicembre 1975.

polimerizzazione venisse completamente soppressa dall'aggiunta di un inibitore; la sorgente di Co-60 si comporterebbe quindi in questo caso come fonte costante di calore.

Ciò è facilmente comprensibile se si tiene conto che il bilancio energetico di un sistema sottoposto ad irradiazione gamma in condizioni adiabatiche è:

$$(1) \quad I \times t = c_p \times \Delta T + \Delta U$$

dove:

I = « dose rate » (energia assorbita per unità di massa e di tempo dal sistema, espressa in cal/g sec.);

t = tempo di esposizione;

c_p = calore specifico del sistema;

ΔT = variazione di temperatura in condizioni adiabatiche;

ΔU = variazione di energia interna.

Quando la variazione di energia interna ΔU è nulla, come si verifica per i sistemi che danno trascurabili variazioni di composizione [5] (in questo caso un monomero contenente inibitore) l'equazione (1) permette di correlare direttamente l'aumento di temperatura con il calore specifico del mezzo; e con il calore di dissipazione dei raggi gamma, cioè:

$$(2) \quad \Delta T = \frac{I \times t}{c_p}.$$

Misurando quindi in condizioni adiabatiche la variazione di temperatura nel tempo ($\Delta T/t$), nota che sia la dose rate a cui è sottoposto il sistema, è possibile ricavare il calore specifico della sostanza in esame.

È fondamentale per l'applicabilità del metodo, che l'inibitore presente e l'intensità di irradiazione siano tali da garantire assenza di polimerizzazione: si è potuto constatare sperimentalmente che tali condizioni si verificano a concentrazioni di inibitore pari a $10^{-2}M$ e a dose rates dell'ordine di 7 rad/sec. Si osservi inoltre che la presenza di inibitore non modifica in modo apprezzabile il calore specifico del monomero, data la diversità dei rapporti molari delle due sostanze.

MATERIALI E PROCEDURA

Tutti i monomeri da noi esaminati venivano purificati per lavaggio con soluzioni di $Na_2S_2O_3$ e NaOH al 10% anidrificati con $MgSO_4$ e distillati frazionatamente per due volte a bassa pressione di N_2 , raccogliendo ogni volta solo la frazione di mezzo, corrispondente a un terzo della carica. Tale frazione, dopo ripetuti degasaggi a 10^{-6} mm di Hg, veniva prepolymerizzata con raggi gamma fino ad un apprezzabile aumento della viscosità del mezzo; in seguito questo veniva distillato sotto vuoto nella cella di misura.

L'1-1' difenil-2 picridrazile (DPPH), in cristalli, di alta purezza, prodotto dalla Sigma Chemical Company è stato usato come ricevuto.

La determinazione della dose rate è stata effettuata introducendo nella cella una soluzione di Fricke aerata ed irradiandola alle medesime condizioni a cui si sarebbe successivamente operato.

Nota la dose rate corrispondente ad una posizione di irradiazione, si introduceva nella cella di reazione una quantità pesata di DPPH in cristalli, quindi sotto vuoto veniva introdotto il monomero in aliquota fissa di 6 ml sigillando successivamente alla fiamma.

Per operare alle diverse temperature la cella veniva posta all'interno di un dewar contenente miscele frigorifere eutettiche per la temperatura di 0 °C e quelle inferiori, mentre veniva fatta circolare nello stesso dewar acqua termostata al 1/100 di °C per quelle superiori allo zero.

In queste condizioni, era possibile valutare variazioni di temperature dell'ordine di $1,5 \times 10^{-5}$ °C/mm di deviazione galvanometrica.

Le misure sono state fatte ad una dose rate fine di 6,5 rad/sec e nell'intervallo di temperatura compreso tra - 30 e + 30 °C.

TABELLA I

Etil metacrilato					
Temp. °K	260	285	305		
(*) c_p cal/g sec . .	0,410	0,423	0,450		
(**) c_p [6] cal/g sec . .	0,419	0,441	0,458		
N-Butilmetacrilato					
Temp. °K	240	250	272	290	
(*) c_p cal/g sec . .	0,420	0,422	0,433	0,439	
(**) c_p [6] cal/g sec . .	0,432	0,434	0,440	0,448	
Cicloesilmetacrilato					
Temp. °K	252	257	273	285	294
(*) c_p cal/g sec . .	0,378	0,385	0,397	0,409	0,418
(**) c_p [7] cal/g sec . .	0,375	0,379	0,394	0,405	0,413

(*) Valori di calore specifico ottenuto con il metodo descritto in questo lavoro.

(**) Valori di calore specifico ottenuti con il Perkin Elmer DSC-IB.

Per ogni temperatura è stata fatta tutta una serie di misure, tenendo conto del valore medio dei dati sperimentali. La riproducibilità dei dati di una stessa serie è risultata essere del $\pm 2\%$ per tutte le temperature investigate e per ogni monomero esaminato.

Non essendo stato sempre possibile un diretto confronto dei risultati ottenuti con dati di letteratura, si è proceduto alla determinazione del calore specifico dei monomeri adottando per le misure un calorimetro Perkin-Elmer DSC-IB.

Il confronto tra i risultati ottenuti con il metodo messo a punto in questo laboratorio e quello calorimetrico tradizionale sono riportati in Tabella I.

L'esame dei dati permette di osservare come i risultati ottenuti con il metodo calorimetrico da noi proposto sono in ottimo accordo con quelli ottenuti con il metodo calorimetrico tradizionale; infatti, la differenza massima tra i due metodi è del 4% solo in pochi casi, mentre più frequentemente la discordanza è solo del 1-2%. È anche importante notare che misure effettuate su metilmetacrilato e su stirene hanno permesso di verificare l'attendibilità del metodo proposto, confrontando i dati da noi ottenuti con quelli di letteratura.

Si noti come questo metodo dia una misura assoluta dei calori specifici, ed inoltre superi le difficoltà dei metodi usualmente adottati come già detto in precedenza.

Ringraziamenti. Gli Autori ringraziano il dott. F. Andreis e la dott.ssa G. Ceccorulli, che hanno effettuato le misure dei calori specifici con il calorimetro Perkin-Elmer, ed il prof. G. Semerano per le utili discussioni nello svolgimento del presente lavoro.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. PALMA, L. BUSULINI e S. LORA (1970) - « European Polymer J. », 6, 453.
- [2] L. BUSULINI, S. LORA, G. PALMA e G. LUNARDON (1972) - « European Polymer J. », 8, 465.
- [3] S. LORA, G. PALMA, L. BUSULINI e B. CASTILLETTI (1974) - « European Polymer J. », 10, 1223.
- [4] L. BUSULINI, S. LORA e P. L. BORDIN - Nota in corso di pubblicazione.
- [5] L. BUSULINI, P. CESCONE, S. LORA e G. PALMA (1968) - « International J. of Applied Radiation Isotopes », 19, 657.
- [6] F. ANDREIS (Montedison S.p.A. Milano) - Comunicazione privata.
- [7] G. CECCORULLI (Istituto Chimico « G. Ciamician », Bologna) - Comunicazione privata.