

Caratterizzazione strutturale e spettroscopica di un materiale nano-composito di polietilene e silicalite

Candidato Edoardo Domenichini

Relatore Prof. Roberto Bini, Correlatore Dott. Mario Santoro.

In questo lavoro di tesi da mi sono occupato della sintesi e della caratterizzare un nuovo materiale: il PESIL, acronimo di PoliEtilene e SILicalite, i due reagenti utilizzati per la sintesi. La silicalite é una particolare zeolite composta unicamente da tetraedri di SiO_4 che si dispongono a formare degli anelli di dimensione variabile. L'assenza di AlO_4 rende la struttura elettricamente neutra, annullandone, quindi, le proprietá catalitiche. Le porositá si trasformano in dei laboratori chimici dove le reazioni vengono controllate da fattori sterici. Nel caso dello studio eseguito si sfruttano i canali delimitati da dieci untá tetraedriche con diametro di 5.5 Å. Queste porositá hanno dimensioni sufficientemente grandi per potervi inserire il polietilene. Dato l'ordine di grandezza, alcuni Angstrom l'inserimento del polimero tal quale all'interno dei canali della silicalite risulta essere difficile. Quindi, si é operato con una polimerizzazione ad alte pressioni dell'etilene liquido in situ. Per realizzare pressioni dell'ordine dei GPa si utilizza una DAC (Diamond Anvil Cell) in cui viene posta silicalite in polvere e, con tecnica *cryoloading*, viene aggiunta etilene liquida. Da studi precedenti, é stato visto che utilizzando etilene liquido, compresso tra 0.2 e 1.8 GPa, si ottiene il polietilene ad alta densitá. La reazione deve essere foto-indotta; il legame π^* dell'etilene assorbe due fotoni e modifica la geometria della molecola in modo da favorire la reazione. Dallo stesso studio si é appreso che utilizzando un laser multi-UV ad Argon con λ di 351 e 364 nm il processo di polimerizzazione é piú veloce e quantitativo. Nel caso da me studiato si utilizza la stessa radiazione e si osserva che il polimero ottenuto é lineare in quanto, la silicalite permette all'etilene di entrare all'interno del canale soltanto se l'asse C-C é parallelo al canale. Per facilitare la penetrazione del monomero viene applicata una pressione di 12 GPa. L'etilene, una volta entrato, non puó ruotare per motivi sterici, ma appena viene attivato dal laser reagisce con la molecola di etilene confinante.

Il campione di silicalite ed etilene viene irradiato per qualche ora. A questo punto si é sintetizzato il PESIL di cui andremo a studiare le proprietá strutturali attraverso diffrazione a raggi X ad alte pressioni. Dall'analisi dei dati, interpolati con l'equazione di stato *Birch-Murnaghan*, si ottiene un *Bulk Modulus* B_0 pari a 26,7 GPa, minore rispetto ai dati di letteratura riportati per la silicalite riempita con CO_2 o Ar. Si trova anche che la cella elementare del cristallo di PESIL é ortorombica, con i seguenti parametri: $a=20.100$ Å, $b=20.071$ Å, $c=13.469$ Å e densitá 2.0541 gcm⁻³. Quest'ultima risulta essere il 22% inferiore al quarzo e soltanto il 2% piú elevata della

silicalite. È stata osservato che il materiale sintetizzato ha un coefficiente di dilatazione termica $\beta = 5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. La particolare durezza, leggerezza e il coefficiente di espansione termica quasi nullo rendono il PESIL un ottimo materiale per usi aerospaziali e per le ottiche di precisione.