



Scuola di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica Curriculum Scienze Chimiche

Polimerizzazione Indotta dalla Pressione nell'Etilene Fluido

Pressure Induced Polymerization in Fluid Ethylene

Relatore Prof. Roberto Bini Correlatore Dott. Matteo Ceppatelli

Candidato Sebastiano Romi

Anno Accademico 2015/2016

Ai miei genitori, ed alla nonna

Indice

1 Introduzione

2	Asp	petti Generali della Chimica ad Alta Pressione						
	2.1	Assetto sperimentale	11					
	2.2	Effetto della pressione sull'equilibrio e velocità di reazione $\ . \ .$	14					
	2.3	Reazioni in fase liquida ad alta pressione	16					
3	La	La Reazione di Polimerizzazione ad Alta Pressione						
	3.1	L'etilene	19					
	3.2	Il polietilene	23					
	3.3	3 Spettri IR di Etilene e Polietilene						
	3.4	Modelli Matematici						
		3.4.1 Modello della crescita dei nuclei	34					
		3.4.2 Il metodo di Buback	44					
	3.5	Reazione in fase solida ad alta pressione						
	3.6	.6 Reazione fotoindotta ad alta pressione						
4	Tecniche Sperimentali							
	4.1	1 Cella ad Incudine di Diamante						
		4.1.1 Metodologia di caricamento dell'etilene	59					
		4.1.2 Misura della pressione in cella	61					

 $\mathbf{5}$

INDICE

	4.2	Spettrometro FTIR	63
	4.3	Spettrometro Raman	67
5	Rist	ultati	70
6	Dise	cussione	89
7	Con	clusioni	94
El	enco	delle tabelle	96
El	enco	delle figure	101

Capitolo 1

Introduzione

Pressione, temperatura e concentrazione sono i parametri termodinamici che controllano l'equilibrio e la velocità delle trasformazioni chimiche. L'effetto della pressione nella fase condensata, rispetto agli altri parametri, non è altrettanto studiato, in particolar modo nelle condizioni di pressione molto maggiore rispetto alle usuali di laboratorio. Uno dei principali motivi risiede nelle molteplici difficoltà dovute all'attrezzatura necessaria per applicare grandi pressioni, prerogativa soltanto di laboratori altamente specializzati in tale ambito. Ulteriori ragioni sono dovute all'idea di incomprimibilità della materia solida e liquida, pregiudizio che si rivela essere completamente errato anche per pressioni relativamente piccole. Molti esperimenti hanno invece mostrato come materiali molecolari possano essere compressi in laboratorio fino a contrarne il volume di un ordine di grandezza, e nonostante tutto le pressioni indagate sono una piccolissima finestra sullo spettro di quelle osservabili nell'universo. Basti pensare che una stima della densità media dell'universo è $\sim 10^{-31}\,g/cm^3,$ enormemente inferiore rispetto a circa $\sim 10^{14} - 10^{15} \, g/cm^3$ che è la densità di una stella di neutroni [38]. La prima conseguenza dell'alta pressione e della riduzione di volume, consiste in un grande confinamento e sovrapposizione delle nubi elettroniche che circondano i nuclei atomici, aumentando l'energia cinetica degli elettroni e portando l'intero sistema in regioni dell'energia libera caratterizzate dall'alta repulsione. In risposta di ciò il sistema muterà cercando un nuovo minimo dell'energia, il che si tradurrà in un vasto numero di fenomeni differenti tra cui trasformazioni di fase, condensazioni, ionizzazioni, amorfizzazioni, dissociazioni e polimerizzazioni [21]. In ultima fase, in condizioni estreme di pressione, si osservano fenomeni di atomizzazione e metallazione.



Figura 1.1: Istogramma di alcune pressioni.

A causa di quanto detto il comportamento chimico ad alta pressione di sistemi molecolari può essere molto differente rispetto a quello osservato a condizioni ambiente. Alcuni esempi evidenti di questa straordinaria reattività riguardano la CO_2 , che si dispone tridimensionalmente ad alta pressione, formando strutture nelle quali il carbonio coordina tetraedricamente gli atomi di ossigeno [30]. Similmente N₂ forma schieramenti non-molecolari che ricordano la struttura del fosforo nero [25]. Tra le trasformazioni maggiormente particolari vi sono le transizioni da isolante a conduttore di molecole semplici come iodio [45] ed ossigeno [1].

La possibilità di effettuare esperimenti ad alta pressione in laboratorio ha aperto la strada a nuove conoscenze in un ampio spettro di campi disciplinari, rendendo possibile la comprensione di fenomeni geochimici e planetari. Oltretutto questo genere di esperimenti ha reso possibile l'osservazione della materia a ridotte separazioni interatomiche (od intermolecolari), divenendo sorgente di numerose nuove scoperte in campo chimico e fisico. Gli elementi della tavola periodica ad alte pressioni mostrano comportamenti inusuali, inoltre tendono a divenire somiglianti ai metalli più pesanti dello stesso gruppo di appartenenza.



Figura 1.2: Pressioni caratteristiche dei vari strati della Terra.

Per quanto riguarda la reattività, la pressione, quale parametro termodinamico, sarà in grado di influenzare l'andamento di reazioni chimiche, accelerandole od inibendole. L'applicazione di pressioni molto grandi su materiali favorirà i processi di aggregazione, al contrario delle alte temperature che favoriscono fenomeni di dissociazione. Questa coppia di parametri, P e T, potranno essere calibrati ed opportunamente bilanciati per aprire una nuova strada al controllo ed alla selettività delle reazioni chimiche.

In questo lavoro di tesi la trasformazione di interesse sarà la polimerizzazione dell'etilene, sottoposto ad alta pressione e diverse temperature. Il polietilene è il materiale plastico più importante e maggiormente prodotto al mondo. Esso possiede un incredibile numero di applicazioni, che vanno dalla produzione di giocattoli e materiale da imballaggio, alla produzione di materiali altamente tecnologici e dalle più varie proprietà meccaniche. La grandissima varietà di oggetti diversi che possono essere prodotti in polietilene risiede essenzialmente nella possibilità di cambiare il grado di cristallinità del polimero, modulando le condizioni chimico-fisiche dei processi di sintesi. Come sarà più approfonditamente trattato, il polietilene viene caratterizzato in base al numero di ramificazioni, in base al peso molecolare delle singole catene, ed in base alla porzione cristallina, direttamente correlata alla sua densità (maggiore è la densità, maggiore è la cristallinità, il che corrisponde ad un impacchettamento più efficiente ed alla scarsa presenza di catene laterali [41]). Industrialmente il polietilene viene principalmente prodotto per mezzo di catalisi a partire dal gas o dal fluido in condizioni di alte temperature e/o pressioni. Sono state largamente studiate anche le polimerizzazioni condotte in presenza di iniziatori radicalici quali l' ossigeno ed il perossido di idrogeno.

Michael Buback alla fine degli anni '70 fu il primo ad indagare la polimerizzazione dell'etilene indotta esclusivamente da mezzi fisici, quali pressione e raggi luminosi. Egli studiò la polimerizzazione alla pressione di 0.2 GPa in un intervallo di temperatura compreso tra 453 e 523 K utilizzando metodi spettroscopici per monitorarne il decorso [12, 13].

Più recentemente la polimerizzazione indotta dall'alta pressione dell'etilene a temperatura ambiente è stata studiata per mezzo delle DAC sia su etilene cristallino (fase I) per pressioni superiori a 3 GPa [15], sia su etilene fluido per effetto di irraggiamento con radiazione UV [16]. Grazie alle reazioni stimolate da irraggiamento sono state chiarite le relazioni che legano la struttura elettronica dell'etilene alle coordinate di reazione. Inoltre sono state ricavate informazioni relative alla struttura cristallina del prodotto, mostrando che la reazione fotoassistita nel fluido consente la sintesi di polietilene con grado di cristallinità estremamente elevato. Entrambi gli approcci sintetici sono stati portati a termine senza l'utilizzo di alcun solvente, catalizzatore od iniziatore radicalico, ma soltanto per effetto delle modificazioni elettroniche indotte dalla costrizione delle molecole e dall'irraggiamento ultravioletto. Successivamente è stata anche riprodotta la reazione fotoindotta in più grande scala [14].

Nel corso del presente lavoro di tesi sono state indagate caratteristiche riguardanti la reazione, prima non altrettanto ben note. É stato tracciato un profilo di stabilità dell'etilene, necessario alla comprensione di quanto l'attuale tecnologia sia in grado di portare avanti questi metodi in larga scala. Precedentemente era stato fissato un limite superiore alla stabilità dell'etilene, corrispondente a 450 K e 0.3 GPa [52]. Inoltre dallo studio spettroscopico vibrazionale e dalla diffrazione ai raggi-X dei prodotti di reazione, è stata anche chiarita la qualità dell'etilene ottenibile con questi mezzi.

Altri aspetti che hanno interessato il presente lavoro sono, in primo luogo, la possibilità di svolgere una reazione nella quale viene prodotto polietilene cristallino in etilene fluido caldo, con la possibilità di osservare quale struttura cristallina stabile o metastabile possa essere ottenuta come prodotto di reazione. In secondo luogo sono stati mostrati gli effetti sulla cristallinità del prodotto sottoposto a trattamenti termici. Le reazioni sono state seguite in situ tramite spettroscopia FTIR, allo scopo di arrivare ad una conoscenza maggiormente profonda riguardo la cinetica di reazione e l'energia di attivazione, in queste condizioni tanto diverse dalle usuali di laboratorio.

La tesi è organizzata nel modo seguente: nel prossimo capitolo saranno trattati alcuni aspetti generali della chimica ad alta pressione, per poi passare nel caso più specifico delle reazioni di polimerizzazione nel capitolo 3. In questo capitolo saranno menzionate in primo luogo le caratteristiche generali dell'etilene e del polietilene, per poi passare alle bande IR caratteristiche di questi composti, in quanto per mezzo di spettroscopia FTIR sono state ricavate la grande maggioranza delle informazioni. Inoltre vengono presentati i modelli di Avrami e di Buback utilizzati largamente nella trattazione dei dati sperimentali. Infine vengono riportati i risultati ottenuti per la polimerizzazione dell'etilene, sia indotta dalla sola alta pressione, sia fotoindotta, sempre ad alta pressione. Nel capitolo 4 vengono descritte le tecniche sperimentali e gli strumenti utilizzati nel corso degli esperimenti, focalizzando l'attenzione sulle DAC ed il loro utilizzo e sulle tecniche spettroscopiche utilizzate (FTIR e Raman). Nel capitolo 5 vengono riportati in dettaglio i risultati riguardanti gli esperimenti svolti, poi discussi nel capitolo 6. Nel capitolo 7 sono presenti delle brevi conclusioni che ricapitolano quanto ottenuto nel corso di questo lavoro di tesi.

Capitolo 2

Aspetti Generali della Chimica ad Alta Pressione

2.1 Assetto sperimentale

Per generare alte pressioni esistono essenzialmente due diversi metodi, uno statico ed uno dinamico. L'approccio dinamico prevede l'utilizzo di un'onda istantanea di compressione, che può essere prodotta per mezzo di laser pulsato, corrente elettrica pulsata, gas guns o detonazioni di esplosivi. Il range di pressioni così generabili è molto vasto, ed arriva fino alle migliaia di GPa (1 GPa $\simeq 10\,000$ atm). Tale metodo però si limita ad onde di pressione della durata di circa 10⁻⁷-10⁻⁹ secondi, generate sempre in concomitanza a temperature molto alte (qualche migliaio di Kelvin), il campo di applicabilità dei metodi dinamici risulta quindi piuttosto limitato.

Il metodo statico consiste nell'applicazione di una forza costante perpendicolarmente alla superficie del campione. Questa viene ottenuta con l'ausilio di un pistone meccanico e la pressione ottenibile sarà fortemente dipendente dai materiali di costruzione ed alla quantità di campione. Generalmente il limite massimo di queste strumentazioni è di 1 GPa applicabile ad un campione di 1 cm^3 . Sullo stesso principio si basano le *Diamond Anvil Cell*, o DAC. Grazie a queste ultime si possono generare fino ai 500 GPa di pressione su campioni dell'ordine dei μm^3 (Sezione 4.1).



Figura 2.1: Componente DAC, incudine di diamante e relativo alloggio.

Queste celle sono costituite da due incudini in diamante , il materiale più duro conosciuto. Esse sono incastonate in due diversi supporti metallici, uno dei quali resta fisso (Figura 2.1), mentre l'altro agisce da pistone. Una forza relativamente piccola esercitata sulla superficie del pistone (di qualche cm^2) si trasmette, a meno di attriti ed altre dispersioni, sulla superficie piccola dei diamanti (di qualche μm^2). Questo accorgimento permette di generare enormi pressioni sul campione, tanto più grandi quanto esso è più piccolo. L'unico limite alle forze generabili è costituito dalla resistenza meccanica delle incudini. Generalmente con l'ausilio delle DAC vengono studiati campioni aventi diametro dai 10 ai 300 μm . Nella figura 2.2 è possibile osservare le due incudini di una DAC perpendicolarmente alle facce piccole dei diamanti.

Da un punto di vista chimico, il maggior vantaggio dovuto all'utilizzo delle DAC consiste nella possibilità di modulare finemente ed indipendente-

2.1 Assetto sperimentale



Figura 2.2: Facce piccole parallele delle incudini.

mente le condizioni di T e P, e di mantenere per lungo tempo tali parametri costanti. Queste proprietà risultano molto utili durante gli studi cinetici e termodinamici delle reazioni chimiche.

Le DAC si prestano ottimamente agli studi di natura spettroscopica, grazie ai quali è possibile osservare il campione e seguirne la dinamica temporale dato che i diamanti risultano trasparenti in ampie regioni spettrali (Sezione 4.2). Impurezze di azoto producono negli spettri IR delle bande intense tra i 1100 ed i 1300 cm⁻¹, ed in base alla presenza o meno di queste i diamanti si classificano in Ia e IIa [46]. Nel corso di questo lavoro sono stati utilizzati diamanti IIa in quanto la maggior parte dello studio è stato svolto per mezzo della spettroscopia infrarossa.

In queste celle un *gasket* metallico (generalmente acciaio inossidabile o renio) viene inserito tra le due incudini. Applicando pressione su di esso viene lasciata l'impronta delle facce piccole dei diamanti, il centro di questo cratere viene forato ed esso sarà la camera del campione. Tanto più grande sarà la camera tanto minore sarà la pressione esercitabile su di esso. Il compito del gasket è quello di contenere lateralmente il campione durante l'applicazione



Figura 2.3: Assorbimento di radiazione dovuta a diamante tipo IIa.

della forza perpendicolare dei diamanti. La pressione nel campione viene misurata indirettamente grazie alla fluorescenza di piccoli rubini inseriti nella camera contenente il campione (Paragrafo 4.1.2).

2.2 Effetto della pressione sull'equilibrio e velocità di reazione

L'energia libera di Gibbs ΔG^0 è definita come la differenza tra il potenziale chimico μ_i^0 dei reagenti e dei prodotti. Gli apici "zero" definiscono i componenti nei rispettivi stati standard, ovvero puri ed alle condizioni di P e T della reazione.

Si definisce *costante di equilibrio* K il rapporto tra il prodotto delle *attività* a_i dei prodotti e dei reagenti a_j elevati ad opportuni coefficienti stechio-

2.2 Effetto della pressione sull'equilibrio e velocità di reazione

metrici, della reazione all'equilibrio $\left(K = \frac{\prod_{i=1}^{N} a_i^{l_i}}{\prod_{j=1}^{N} a_j^{m_j}}\right)$, ovvero quando ΔG^0 è minima. In questa situazione la velocità di reazione è identica in entrambi i sensi e non si osservano variazioni nella composizione a meno di perturbazioni dell'equilibrio. Il potenziale chimico dipende dalla pressione secondo la relazione:

$$\left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial P}\right)_T = V_i^0 \tag{2.1}$$

Dove V_i^0 è il volume molare nello stato standard, e la relazione termodinamica che lega energia libera e costante di equilibrio è:

$$\Delta G^0 = -RT \log K \tag{2.2}$$

Dalle equazioni 2.1 e 2.2 ne segue la:

$$\left(\frac{\partial RT\log K}{\partial P}\right)_T = -\Delta V^0 \tag{2.3}$$

Dove ΔV^0 è la differenza tra il volume molare dei prodotti e quello dei reagenti. La semplice equazione 2.3 mostra come la costante di equilibrio cresca esponenzialmente con la pressione (a T costante) ogni qual volta la reazione preveda una diminuzione del volume. Da ciò se ne deduce l'importanza del ruolo della pressione nel controllo termodinamico delle reazioni chimiche.

Il meccanismo delle reazioni chimiche può essere modellizzato come una sequenza di passaggi fondamentali, che a partire dai reagenti vanno a formare i prodotti. La velocità delle reazioni sarà quindi dovuta maggiormente alla velocità dello stadio più lento o *cineticamente determinante*. Lo studio delle relazioni che legano la pressione alla cinetica delle reazioni, può generare numerose informazioni sullo stadio cineticamente determinante e risultare molto utile alla comprensione dei meccanismi di reazione.

In accordo con la *teoria del complesso attivato* (o *teoria dello stato di transizione*), la costante di velocità è funzione della temperatura, ed a pressione costante fornisce l'*energia di attivazione* secondo l'equazione:

$$\left(\frac{\partial \log k}{\partial T}\right)_P = \frac{E_a}{RT} \tag{2.4}$$

Questa relazione risulterà molto utile per la determinazione dell' E_a della polimerizzazione dell'etilene nel corso di questo lavoro, come anche la seguente:

$$\left(\frac{\partial \log k}{\partial P}\right)_T = \frac{\Delta V^{\neq}}{RT} \tag{2.5}$$

Dove ΔV^{\neq} rappresenta il *volume di attivazione*, ovvero la differenza tra il volume dello stato di transizione e quello dei reagenti.

2.3 Reazioni in fase liquida ad alta pressione

Nonostante non sia oggetto di questo lavoro, una porzione molto importante della chimica ad alta pressione è dovuta all'utilizzo dei *solventi supercritici* nella sintesi organica [40], e verrà brevemente menzionata. I solventi maggiormente utilizzati come fluidi supercritici sono CO_2 ed H_2O , i cui punti critici sono situati rispettivamente al di sopra di 7.28 e 22.1 MPa. Un fluido supercritico presenta caratteristiche intermedie tra un liquido ed un gas e generalmente ha un potere solvatante maggiore rispetto alla forma liquida, un coefficiente di diffusione che si avvicina a quello della fase gassosa, e diverse caratteristiche di densità, viscosità e costante dielettrica che possono essere modulate variando i valori di T e P, fino a portarle alle condizioni desiderate.

2.3 Reazioni in fase liquida ad alta pressione

Nel presente lavoro la fase indagata è stata quella liquida, in queste condizioni la reattività dei materiali è maggiore rispetto alla fase condensata. Questo pone un tetto alla pressione massima esercitabile, che coincide con la pressione di congelamento dell'etilene. D'altro canto aumentando la temperatura aumenta anche la pressione di congelamento, generalmente di circa 0.1 GPa ogni 10-20 C°. Per maggior chiarezza è riportata una porzione del diagramma di fase dell'etilene in figura 3.2 [15].

Le pressioni utilizzate nel corso degli esperimenti vanno da 0.1 ai 1.5 GPa, in queste condizioni non vi è un radicale cambiamento della struttura elettronica, di conseguenza i fenomeni osservati potranno essere interpretati in buona approssimazione dalle equazioni prima citate (Sezione 2.2). Le basilari informazioni che sono state estratte riguardano il profilo cinetico della reazione, in particolare è stata ricavata la costante di velocità per diverse coppie di condizioni di P e T, inoltre è stata stimata l'energia di attivazione. In accordo con le equazioni termodinamiche e cinetiche 2.3 e 2.5 sia la costante di equilibrio sia la velocità di reazione aumenteranno esponenzialmente con l'aumentare della pressione, nel corso degli esperimenti la reattività è stata modulata anche attraverso la temperatura. In particolare sono state osservate soglie di T e P oltre le quali l'etilene perde stabilità e la reazione di polimerizzazione si innesca. Nel corso di reazioni ad alta pressione come la polimerizzazione dell'etilene, riveste particolare importanza il ruolo del volume di attivazione ΔV^{\neq} , in questi esperimenti il volume del prodotto finale risulta minore di quello del reagente, a causa dell' impacchettamento migliore del polimero rispetto alla fase liquida. In generale però, una variazione nulla o quasi nulla del volume di reazione, non significa affatto che nullo sia anche ΔV^{\neq} , esso infatti dipende dalla tipologia di complesso attivato che va formandosi nel corso della reazione. Nella Figura 2.4 [50] si nota quanto esso

vada ad influire sulla velocità di reazione.

Nell'andamento mostrato in figura si assume che il volume di attivazione non dipenda dalla pressione, questo non è vero per pressioni molto alte ma è una buona approssimazione nel range mostrato fino ai 0.2 GPa. In ogni caso risulta evidente come le reazioni possano essere controllare grazie alla pressione fintanto che ΔV^{\neq} risulta significativamente diverso da zero. Quando una reazione chimica può progredire verso differenti prodotti, se questi sono caratterizzati da differenti ΔV_i^{\neq} , è possibile adoperare la pressione per favorirne uno piuttosto che gli altri.



Figura 2.4: Dipendenza tra velocità di reazione e pressione. Il grafico mostra la dipendenza tra k e P per diversi valori di ΔV^{\neq} (da -50 a -10). I dati sono stati ottenuti a temperatura ambiente

Capitolo 3

La Reazione di Polimerizzazione ad Alta Pressione

3.1 L'etilene



Figura 3.1: Principali orbitali atomici dei vari atomi componenti l'etilene. Sono evidenziati gli orbitali atomici che partecipano alla formazione degli orbitali molecolari $\sigma \in \pi$.

L' *etilene* (*etene* secondo la nomenclatura IUPAC) è il composto organico più semplice (C_2H_4) avente un doppio legame. A pressione e temperatura ambiente si presenta come un gas incolore dall'odore dolciastro ed estremamente

3.1 L'etilene

infiammabile, è ampiamente utilizzato nell'industria ed è anche un ormone nel regno vegetale. Il gas venne osservato consapevolmente per la prima volta nel 1669 dal chimico tedesco *Johann Becher*, con certezza, l'etilene fu noto a partire dal 1795 col nome di *gas di olefina*.

John Dalton ne propose la formula di struttura nel 1806.

L'etilene è caratterizzato da due atomi di carbonio ibridati sp^2 uniti da un doppio legame. La molecola è composta da sei atomi tutti giacenti nello stesso piano, la geometria assunta da ogni carbonio è trigonale planare e forma con i due idrogeni un angolo di 117°. In tabella 3.1 sono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche dell'etilene a pressione ambiente.

Grandezza	Valore	Grandezza	Valore
Massa molecolare (uma)	28.054	Densità in c.s. $(Kg m^{-3})$	1.2612
Temperatura Fusione (K)	104	Temperatura di ebollizione (K)	169.4
Entalpia Fusione $\Delta H^0_m (kJ mol^{-1})$	3.35	Entalpia Ebollizione ΔH^0_{eb} $(kJ mol^{-1})$	13.554
Entropia Fusione $\Delta S^0_m (J K mol^{-1})$	32.2	Entropia Ebollizione $\Delta \mathbf{S_{eb}^{0}}~(JKmol^{-1})$	79.95
Punto Triplo $(K; Pa)$	104;120	Punto critico (K; Pa)	$282.5; 5.06 \cdot 10^6$
Entalpia Formazione ΔH_{f}^{0} $(kJ mol^{-1})$	52.4	Energia libera formazione $\Delta \mathbf{G_{f}^{0}} \; (kJ mol^{-1})$	68.4
Entropia molare S^0 $(JKmol^{-1})$	219.3	Capacità termica C_p^0 $(J K mol^{-1})$	42.9

Tabella 3.1: Principali proprietà dell'etilene.

Ad alta pressione l'etilene cristallizza in diverse geometrie cristalline.

Il diagramma di fase dell'etilene è stato caratterizzato tramite NMR [59], scansione calorimetrica differenziale [44], raggi-X [39], scattering di neutroni [43], spettroscopia IR [11] ed anche computazionalmente [20]. Sono state individuate, oltre alla fase liquida, anche due differenti fasi solide. Per pressioni e temperature inferiori a 468 bar e 110.36 K l'etilene liquido cristallizza in una fase ordinata (fase I) caratterizzata da cristalli monoclini con gruppo spaziale $P2_1/n$ e due molecole per cella cristallina [39, 43]. Aumentando la temperatura e mantenendo costante la pressione, si assiste ad un cam-



Figura 3.2: Porzione del diagramma di fase dell'etilene. I simboli pieni rappresentano i confini fra le diverse fasi. I simboli vuoti invece si riferiscono alle condizioni di T e P nelle quali la reazione di polimerizzazione è stata studiata in precedenti lavori [15].

biameno di fase con formazione di un solido maggiormente disordinato (fase II plastica) [62, 59, 44] il cui gruppo spaziale è I_{m3m} [43]. La fase I viene ripristinata dalla fase II tramite ulteriore aumento di pressione (Figura 3.2).

Un'assegnazione completa delle bande IR è presente in sezione 3.3, sia per quanto riguarda l'etilene, sia per il polietilene. Dal grafico mostrato in figura 3.3 è possibile notare alcune importanti variazioni degli assorbimenti all'aumentare della pressione, da 0.4 a 5.0 GPa. Principalmente è possibile osservare una debole banda ad 833 cm⁻¹ solo per pressioni superiori a 0.9 GPa dovuta a modi di rocking. Intorno ad 1.8-1.9 GPa la banda larga ed asimmetrica presente tra i 3070 ed i 3100 cm⁻¹ assegnata al modo ν_9 (CH stretching) ed ai modi di combinazione $\nu_{12} + \nu_2$ inizia a risolversi in un doppietto. Il debole picco ad 833 cm⁻¹, per pressioni comprese tra i 2.0 ed i 3.0 GPa, inizia



Figura 3.3: Evoluzione degli spettri IR dell'etilene per alcuni incrementi di pressione [15].

a separarsi anch'esso in due componenti situate rispettivamente ad 822 e 836 cm⁻¹. Inoltre un debole doppietto prima non presente appare anche 1048 e 1062 cm⁻¹ nella regione dei modi $\nu_4(a_u)$, che risulta essere IR inattivo nelle molecole isolate. Anche il modo ν_{12} a 1437 cm⁻¹ perde la sua nativa simmetria all'aumentare della pressione, indicando la presenza di due componenti non risolte situate a 1443 e 1453 cm⁻¹. Infine nella regione dei CH stretching le bande relative agli assorbimenti ν_9 e $\nu_{12} + \nu_2$ si separano in due componenti distinte. Durante il presente lavoro di tesi tutti gli esperimenti sono stati condotti in etilene fluido, gli spettri acquisiti quindi saranno, a parte che per la larghezza di riga, analoghi allo spettro in basso di figura 3.3.

3.2 Il polietilene



Figura 3.4: Modello 3D di tratto lineare di polietilene.

Il polietilene (o polietene) è il più semplice tra i polimeri sintetici ed è anche la materia plastica maggiormente utilizzata al mondo. Il polietilene è una resina termoplastica di formula $(C_2H_4)_n$, si presenta come un solido trasparente (forma amorfa) o bianco (forma cristallina) con ottime proprietà isolanti e di stabilità chimica, è un materiale molto versatile ed economico.

Il polietilene fu sintetizzato accidentalmente per la prima volta nel 1898 dal chimico tedesco *Hans von Pechmann*, durante il riscaldamento di diazometano. Anche la prima sintesi industriale fu accidentale, e dovuta all'applicazione di qualche centinaio di atmosfere ad un campione contenente benzaldeide ed etilene nel 1933, questo secondo processo non fu per lungo tempo riproducibile in quanto l'innesco della reazione fu dovuto alla presenza di ossigeno come iniziatore radicalico nel contenitore. Solo nel 1935 il polietilene, sotto forma di polimero a bassa densità, fece ingresso nel mondo dell'industria. Attualmente ne vengono prodotte circa ottanta milioni di tonnellate annue. Il polietilene viene classificato in funzione del peso molecolare e della quantità di ramificazioni, parametri che ne definiscono le caratteristiche fisiche finali (Tabellla 3.2).

UHMWPE	Polietilene ad altissimo peso molecolare: è un tipo di polietilene il cui P.M.	
	va dai $3\cdot 10^6$ ai $6\cdot 10^6$ uma. Ne risulta un materiale la cui struttura cri-	
	stallina è caratterizzata da un ottimo impacchettamento, che lo rende molto	
	resistente. Gli impieghi sono molto particolari e specifici, come ad esempio	
	protesi mediche o giubbotti antiproiettile.	
HDPE Polietilene ad alta densità: è un polietilene poco ramificato e cara		
	da grandi forze intermolecolari ed elevata rigidezza.	
LDPE	Polietilene a bassa densità: è molto ramificato, quindi poco denso. Esso è	
	duttile e meno rigido rispetto all'HPDE.	
MDPE	Polietilene a media densità: è una via di mezzo tra HDPE ed LPDE per	
	quanto riguarda la percentuale di ramificazioni. Anche le caratteristiche	
	fisiche risultano intermedie tra i due.	
LLDPE	Polietilene lineare a bassa densità: è un polietilene sostanzialmente lineare	
	dotato di un numero significativo di ramificazioni corte	
PE espanso	Il <i>polietilene espanso</i> : è un polietilene che tramite processi fisico-chimici viene	
	reso poroso, leggero e morbido.	

 Tabella 3.2: Classificazione del polietilene in funzione della densità.

I cristalli di polietilene a condizioni ambiente si presentano con una struttura ortorombica (P_{nam}) con due catene polimeriche per cella cristallina [10]. La comprimibilità di tali cristalli è fortemente anisotropa, nella direzione assiale rispetto alla lunghezza delle catene risulta inferiore di un ordine di grandezza rispetto alla direzione ortogonale [31] a queste. Al di sopra di 200 °C e 0.3 GPa è stata osservata, in concomitanza con la struttura cristallina ortorombica, anche una fase parzialmente disordinata esagonale e porzioni di fase liquida [8, 9, 27, 28, 56, 55]. In queste condizioni il polimero perde la sua conformazione caratteristica della struttura ortorombica, in cui le catene sono tutte caratterizzate da legami *trans*. Secondo quanto riportato da precedenti studi, la cristallizzazione del polietilene in cristalli ortorombici,

3.2 Il polietilene

porta ad un polimero di maggior qualità se effettuata attraversando la fase esagonale. Il cristallo infatti, se ottenuto ortorombico a partire direttamente dal liquido, presenta svariati difetti gauche che conducono alla formazione di porzioni amorfe [9, 27, 28, 56, 55]. Quando il polimero viene sottoposto ad una compressione monoassiale si osserva la formazione di una fase monoclina (A2/m) [51], metastabile, che si riconverte alla più stabile struttura ortorombica se sottoposto ad *anneling termico* [47]. Aumentando ulteriormente la pressione, sopra i 6 GPa, si assiste ad un ulteriore riarrangiamento verso un'altra fase monoclina $(P2_1/m)$, caratterizzata da una sola catena per cella elementare [23]. Quest'ultima trasformazione risulta reversibile allentando la pressione. Oltre i 14-16 GPa incorrono altre modifiche strutturali. Tutte queste trasformazioni sono caratterizzate da forti fenomeni di isteresi e dalla coesistenza delle tre fasi per pressioni di circa 30 GPa o superiori. La fase ortorombica (P_{nam}) e la fase monoclina (A2/m) risultano le sole due strutture termodinamicamente stabili.

3.3 Spettri IR di Etilene e Polietilene

Un esempio di come è stata monitorata la reazione di polimerizzazione in questo studio è mostrato in figura 3.5, dove sono riportati tre spettri IR relativi alla reazione di polimerizzazione dell'etilene.



Figura 3.5: Spettri IR relativi ad alcuni stadi della polimerizzazione dell'etilene.

Gli spettri sono stati acquisiti, a partire dal basso, relativamente ad inizio esperimento, dopo 4 ore e dopo 27 ore dall'innesco della reazione. É possibile notare facilmente l'evoluzione temporale del campione, infatti dal confronto degli spettri (Figura 3.6) si osserva in primo luogo la comparsa di nuove bande, e successivamente un loro aumento di intensità.

L'area delle bande è proporzionale alla quantità del composto a cui esse sono dovute, l'andamento della reazione di polimerizzazione quindi è stato segito integrando l'area di alcune particolari bande (Capitolo 5) e riportando



Figura 3.6: Parziale ingrandimento della figura 3.5.

in grafico la loro intensità in funzione del tempo. Questi grafici ottenuti sono stati riprodotti con l'equazione di M. Avrami (Paragrafo 3.4.1) ricavandone così importanti risultati sperimentali.

Analizzando il primo tracciato in basso di figura 3.5 il cui spettro è riferito ad etilene in fase liquida (come tutti gli spettri acquisiti durante il presente lavoro), il cui ingrandimento è presente in 3.7, si osserva a circa 950 cm⁻¹ un'intensa banda fuori scala assegnata come ν_7 (b_{1u} , CH₂ wagging). Altre tre bande molto intense e strette sono situate rispettivamente a 1437, 2982 e 3097 cm⁻¹ e vengono assegnate ai modi ν_{12} (b_{3u} , CH₂ bending), ν_{11} (b_{3u} , CH stretching) e ν_9 (b_{2u} , CH stretching). É possibile anche osservare in alcuni spettri, per pressioni superiori a 0,9 GPa, una debole banda situata ad 833 cm⁻¹, che nel presente lavoro consiste in una debole spalla del ben più intenso picco ν_7 spesso oscurata dalle frange che caratterizzano il fondo degli spettri. Tale assorbimento non è visibile a pressioni inferiori, ed è stato assegnato come ν_{10} (b_{2u} , CH₂ rocking).



Figura 3.7: Assegnazione dei vari modi vibrazionali Spettro etilene in DAC, $\simeq 1$ GPa.

Nella tabella 3.3 sono riportate le bande vibrazionali del cristallo di polietilene, come si può osservare da questa sono presenti alcune bande attribuite alla frazione amorfa, ovvero alla presenza di difetti gauche, insaturazioni e terminazioni metiliche. L'intensità di queste bande rappresenta perciò un'evidenza diretta della qualità del polimero: tanto è minore la loro intensità e tanto è maggiore la cristallinità del polietilene, il che conferisce caratteristiche fisiche migliori a questo, quali resistenza termica e meccanica.

Modo	Frequenza (cm^{-1})	Assegnazione	Modo	Frequenza (cm^{-1})	Assegnazione
b_{1u}	80^{a}	trasl. \parallel a axis	b_{3u}	1176	γ_w (CH ₂)
b_{3g}	105^{a}	libr.	b_{2g}	1415	
b_{2u}	109^{a}	trasl. \parallel b axis	a_g	$1442 (1440^{\rm b})$	δ (CH ₂)
a_g	136^{a}	libr.	b_{2u}	1463^{b}	
b_{2u}	720^{b}	$\gamma_r (CH_2)$	b_{1u}	1473	
b_{1u}	731		a_g	2848	ν_{ss} (CH ₂)
a_g	1168		b_{1u}	$2850^{\rm b}$	
b_{3u}	1050	$\gamma_t (CH_2)$	b_{2u}	$2857^{\rm b}$	
b_{2g}	$1295 \ (1303^{\rm b})$		a_g	2883^{b}	$\nu_{aa} \ (\mathrm{CH}_2)$
b_{2g}	$1061 \ (1078^{\rm b})$	ν_+ (0)	b_{2u}	2899^{b}	
a_g	1131 ($1303^{\rm b})$	$ u_+(\pi)$	b_{1u}	$2924^{\rm b}$	

3.3 Spettri IR di Etilene e Polietilene

Tabella 3.3: Modi vibrazionali attivi in IR (u) e Raman (g) relativi al polietilene. L'apice "a" indica dati relativi agli spettri ottenuti a 5 K, tutti gli altri si riferiscono a T_{amb} mentre l'apice "b" che affianca la frequenza indica una banda relativa alla frazione amorfa.

Osservando lo spettro riportato in figura 3.8 si osserva una larga banda fuori scala tra i 2850 ed i 3000 cm⁻¹ assegnata agli stretching CH dovuti ad atomi di C saturi. Nella regione in cui era presente la banda relativa al modo ν_{12} dell'etilene, alla frequenza di 1465 cm⁻¹ si osservano una coppia di bande intense e strette ed infine a circa 725 cm⁻¹ vi è un'altra coppia dovuta ai modi di bending. Queste appena elencate sono le bande più intense osservabili negli spettri del polietilene ed utilizzate nel corso di questo lavoro per seguire l'andamento della cinetica di polimerizzazione. Osservando lo spettro più dettagliato presente nella figura 3.9 si nota, nel primo riquadro (710-740 cm⁻¹), la presenza di un doppietto di Davydov dovuto ad un modo di rocking CH₂ del polietilene. Nel riquadro compreso fra 1200 e 1400 cm⁻¹ sono presenti assorbimenti dovuti essenzialmente alla frazione amorfa del polietilene, di



Figura 3.8: Spettro relativo ad un recuperato (acquisito in DAC). Sono indicate le assegnazioni relative alle bande del polietilene.

intensità molto bassa rispetto alle altre bande. Si assegnano le bande ai modi di twisting (1303 cm⁻¹) e wagging (1353 e 1369 cm⁻¹) delle unità CH₂-CH₂ in conformazione gauche. L'ultima banda della serie, la più intensa delle quattro, è assegnata ai modi di bending simmetrico dei CH₃ terminali, che negli spettri riportati denota una scarsa presenza di ramificazioni e/o catene di polimero piuttosto brevi, in quanto tale assorbimento risulta veramente debole. Tale banda si identifica molto male nel polietilene ad alta densità e nei prodotti a bassa pressione. L'ultimo riquadro (1400-1500 cm⁻¹) presenta un doppietto piuttosto intenso le cui bande sono situate rispettivamente a 1463 e 1473 cm⁻¹ assegnate allo splitting dovuto al campo cristallino per i modi di bending CH₂. Queste due ultime bande risultano essere anche molto importanti qualitativamente, in quanto dal valore del rapporto delle loro in-



Figura 3.9: Alcuni assorbimenti IR dovuti alle varie strutture del polietilene. Le frecce rosse indicano bande dovute al polietilene amorfo, quelle blu invece sono relative alla fase con struttura monoclina. Le altre bande indicano polietilene con struttura cristallina ortorombica (P_{nam}).

tensità è possibile intuire la cristallinità del polieilene. Per un cristallo senza difetti e puramente ortorombico il rapporto tra le due intensità risulta essere 1.2333^{*}. Nel polietilene a bassa densità queste bande sono scarsamente risolte e di intensità paragonabile. Esse diventano ben risolte per il polietilene ad alta densità, soprattutto a bassa pressione. Un altro segnale che denota polietilene di bassa qualità, o comunque a bassa densità, è la banda allargata a circa 1440 cm⁻¹ attribuita ai difetti gauche, la cui larghezza è dovuta alla presenza di un notevole numero di strutture gauche differenti. Questo assorbimento tende a scomparire nei recuperati a pressione ambiente, come era possibile aspettarsi per un segnale derivante dalla costrizione dei legami.

^{*}Nell'approssimazione del gas orientato

Natura delle interazioni nei cristalli ortorombici di polietilene

Come è stato possibile notare nei precedenti spettri IR, molti modi relativi al polietilene tendono a separarsi all'aumentare della densità, questo è dovuto alla variazione delle forze intermolecolari che insorge modificando la pressione del sistema. La separazione dei modi è proporzionale alla pressione applicata, in particolare, il quadrato della differenza delle frequenze è relazionato alla costante di forza di accoppiamento intermolecolare. Lo studio del comportamento di tale separazione in funzione della pressione può portare all'ottenimento di informazioni riguardanti l'accoppiamento intermolecolare che intercorre ad alte pressioni. Il potenziale vibrazionale ϕ_v per un cristallo molecolare è una delle componenti dell'energia potenziale totale, e dipende dalle fluttuazioni attorno al valore di equilibrio delle lunghezze di legame intramolecolari. ϕ_v nell'approssimazione armonica può essere scritto come somma dei potenziali di ogni singola molecola e dei potenziali relativi ad ogni coppia [3, 26, 34, 35, 37]:

$$\phi_{v} = \sum_{i} \phi(u_{i}, R_{0}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} G(R_{i,j}) u_{i} u_{j} \qquad i \neq j$$
(3.1)

dove ϕ è il potenziale intramolecolare effettivo, G è una costante di forza di accoppiamento intermolecolare, $R_{i,j}$ è la distanza fra le molecole i e j, R_0 è la distanza con il vicino più prossimo ed infine u_i ed u_j sono i discostamenti dalle posizioni di equilibrio dei nuclei per un particolare modo normale di vibrazione.

La costante di accoppiamento G può essere estratta sperimentalmente, essa infatti è uguale alla differenza dei quadrati delle frequenze relative al doppietto di Davydov a meno di un fattore A.

$$G = \left(\omega_+^2 - \omega_-^2\right)A \tag{3.2}$$

Il valore G/A viene ricavato sperimentalmente dalle frequenze dei doppietti di Davydov relativi al polietilene ortorombico (P_{nam}), in particolare dai modi IR attivi rocking γ_r (720-731 cm⁻¹) e scissoring δ (1463-1482 cm⁻¹), osservabili in figura 3.8.

G/A è proporzionale ad R secondo la legge della forza:

$$y = B \cdot R^n \tag{3.3}$$

dove n e B vengono ricavati adattando all'equazione i dati sperimentali, mentre R è calcolato con l'equazione (valida per la conformazione ortorombica P_{nam}) [23]:

$$R = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{b}{2}\right)^2} \tag{3.4}$$

dove a e b sono parametri del piano ortogonale all'asse della catena, mentre R è la distanza tra gli assi di due catene polimeriche parallele. Sperimentalmente è stato ottenuto un valore per n = -6 [23], caratteristico delle interazioni dipolo-dipolo a lungo raggio e che indicano la natura di Wan der Waals per quanto riguarda le interazioni tra le catene di polietilene cristallino ortorombico.

3.4 Modelli Matematici

Nel corso del presente lavoro di tesi sono stati raccolti dati spettroscopici, relativi all'andamento della cinetica di reazione della polimerizzazione dell'etilene. Da tali dati sono state estrapolate informazioni utilizzando principalmente due modelli matematici, che verranno di seguito esposti: il modello di Avrami, dai cui parametri è stata ricavata la costante di velocità k della reazione ed il parametro adimensionale n, che rappresenta la dimensionalità del processo di crescita del polimero dai germi di nucleazione. Il metodo di Buback da cui invece sono state estrapolate altre informazioni termodinamiche e cinetiche riguardanti la reazione di polimerizzazione, quali ordine e velocità di reazione ed energia di attivazione.

3.4.1 Modello della crescita dei nuclei

Il modello matematico che verrà presentato fu inizialmente ideato da Avrami [5, 6, 7], per poi essere successivamente perfezionato ed adattato ad un maggior numero di casistiche [29]. Il seguente approccio considera la nucleazione dei prodotti come sito attivo, e la velocità di reazione come velocità di crescita delle particelle nucleate. Questo meccanismo è volto a modellizzare sistemi in cui il prodotto di reazione sia almeno parzialmente miscibile nei reagenti. Si consideri una reazione nella quale il prodotto "B" formi nuclei di accrescimento in modo casuale all'interno della fase del reagente "A". Si supponga che al tempo t il volume della fase A non ancora reagita corrisponda a V^a e che tra il tempo t' ed il tempo t' + dt' un certo numero di nuove regioni di prodotto siano nucleate in A. Il numero di nuclei formati può essere espresso come $IV^{\infty}dt'$ dove I è il tasso di nucleazione per unità di volume, mentre V^{∞} è il volume della fase A a reazione conclusa (dopo tempi teoricamente infiniti).

In generale la nucleazione dei prodotti avviene anisotropicamente nello spazio, in questa trattazione però saranno inizialmente considerati nuclei di forma sferica, approssimazione abbastanza buona per descrivere la maggior parte dei sistemi. Quando la crescita dei nuclei è controllata dalla diffusione, è possibile applicare una legge parabolica che descriva il sistema, secondo la quale la crescita in ogni direzione dovrebbe essere proporzionale a $Dt^{\frac{1}{2}}$, dove D è il coefficiente di diffusione.

Il volume di A consumato nella formazione di un nucleo B verrà indicato con R, ricordando la sfericità dei nuclei e la proporzionalità del raggio con $Dt^{\frac{1}{2}}$ è possibile scrivere:

$$R = \frac{4\pi D^{\frac{3}{2}}}{3} \left(t - t'\right)^{\frac{3}{2}} \qquad (t > t') \tag{3.5}$$

Il numero delle nuove regioni di B nell'intervallo di tempo tra t' e t' + dt'è IVdt', durante la fase iniziale della reazione è corretto assumere che V^C (volume consumato durante le fasi iniziali) sia molto minore di V^{∞} e che quindi i nuclei siano piuttosto separati tra loro senza interferire. Sotto queste condizioni, il volume di A consumato al tempo t, dovuto alle regioni nucleate tra t' e t' + dt', è:

$$dV^C = RIV^{\infty}dt' \tag{3.6}$$

se V^{∞} è effettivamente costante ed approssimabile al volume originale V, il volume totale di A consumato al tempo t diventa approssimativamente:

$$V^{C} = \frac{4\pi V}{3} \int_{t=0}^{t=t'} ID^{\frac{3}{2}} \left(t - t'\right)^{\frac{3}{2}} dt'$$
(3.7)

dove l'integrale 3.7 può essere risolto considerando il tasso di nucleazione I costante nel tempo, ed ottenendo quindi:

$$V^{C} = \frac{8\pi V}{15} I D^{\frac{3}{2}} t^{\frac{5}{2}}$$
(3.8)

Chiamando "x" la frazione di reazione completata al tempo t si arriva a scrivere la seguente relazione:

$$x = \frac{V^C}{V} = \frac{8\pi}{15} I D^{\frac{3}{2}} t^{\frac{5}{2}}$$
(3.9)

Per una trattazione più corretta sarebbe opportuno considerare anche la mutua interazione tra due centri di nucleazione vicini, che tenderanno a fondere una porzione della loro superficie formando un unico nuovo nucleo.

Durante il tempo dt' quando un numero pari a $IV^{\infty}dt'$ di nuovi nuclei si è formato, si sarebbero già dovuti formare anche un numero pari a $IV^C dt'$ di nuclei nella porzione del reagente, prima che la reazione abbia avuto inizio. Melvin Avrami descrisse questi come nuclei "fantasma" e definì il volume esteso di reagente consumato (V_e^C) mediante la relazione:

$$V_e^C = RI\left(V^\infty + V^C\right)dt' \tag{3.10a}$$

oppure

$$V_e^C = \frac{4\pi V}{3} \int_{t=0}^{t=t'} ID^{\frac{3}{2}} \left(t - t'\right)^{\frac{3}{2}} dt'$$
(3.10b)

Il volume esteso differisce dal volume di reagente consumato in quanto esso considera le regioni "fantasma", già nucleate nel materiale reagito. Inoltre V_e^C tratta tutte le regioni come se crescessero a prescindere dalle altre. Adesso è possibile scrivere una legge che metta in relazione V_e^C con V^C , per far ciò è opportuno considerare una piccola regione nella quale una frazione pari a $1 - V^C/V$ non abbia ancora reagito al tempo t. Il volume esteso di reagente consumato, dopo un tempo dt, sarà aumentato di una quantità dV_e^C , mentre il vero volume consumato, di una quantità dV^C . Dei nuovi elementi che hanno contribuito ad aumentare dV_e^C , una frazione pari a $1 - V^C/V$ si troverà nel materiale precedentemente non reagito e così contribuirà anche a
dV^C , mentre la restante parte di dV_e^C sarà già nel materiale reagito. Detto questo è possibile scrivere la relazione:

$$dV^C = \left(1 - \frac{V^C}{V}\right) dV_e^C \tag{3.11a}$$

oppure

$$V_e^C = -V \log\left(1 - \frac{V^C}{V}\right) \tag{3.11b}$$

sostituendo l'equazione 3.11b nella 3.10b si ottiene:

$$-V\log\left(1-\frac{V^{C}}{V}\right) = \frac{4\pi V}{3} \int_{t'=0}^{t'=t} ID^{\frac{3}{2}} \left(t-t'\right)^{\frac{3}{2}} dt'$$

che riarrangiando diventa:

$$-\log(1-x) = \frac{4\pi}{3} \int_{t'=0}^{t'=t} ID^{\frac{3}{2}} \left(t-t'\right)^{\frac{3}{2}} dt'$$
(3.12)

Risolvendo l'integrale nell'equazione, nell'assunzione che I non dipenda da t, si ottiene:

$$-\log\left(1-x\right) = \frac{8\pi}{15}ID^{\frac{3}{2}}t^{\frac{5}{2}}dt'$$
(3.13a)

oppure, più semplicemente:

$$\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = kt^{\frac{5}{2}} \tag{3.13b}$$

Le argomentazioni esposte fino ad adesso sono, come già detto, basate sull'assunzione che il processo di nucleazione avvenga in modo del tutto casuale. Ciò non preclude la possibile esistenza di eventuali siti preferenziali per la formazione di nuovi nuclei sulla fase A, ma richiede che tali siti siano casualmente distribuiti.

In generale I non è una quantità costante, ma dipende dal tempo. Si assuma l'esistenza un certo numero di siti preferenziali N_0 per unità di volume di A nei quali avverrà la nucleazione. Considerando il sistema come una reazione del primo ordine, dopo un certo periodo di tempo t saranno rimasti ancora un certo numero di siti attivi N_t in cui la nucleazione deve ancora avvenire. N_t sarà dato da:

$$N_t = N_0 e^{-ft} (3.14)$$

dove f è la frequenza di nucleazione dei siti. Detto questo è possibile scrivere il tasso di nucleazione come:

$$I = fN_t = fN_0 e^{-ft} (3.15)$$

L'equazione 3.15 vede due forme limite nelle quali il tetmine ft all'esponente può essere molto grande o molto piccolo ($ft \ge 0$). Espandendo in serie infinita l'equazione precedente:

$$I = fN_0 \left[1 - ft + \frac{(ft)^2}{2} - \frac{(ft)^3}{6} \cdots \right]$$
(3.16)

si osserva che per $ft \ll 1$ il tasso di nucleazione è costante ed uguale a:

$$I = f N_0 \tag{3.17}$$

sostituendo l'equazione 3.17 nella 3.11b e risolvendo l'integrale si ottiene:

$$\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = \frac{8\pi}{15} f N_0 D^{\frac{3}{2}} t^{\frac{5}{2}}$$
(3.18)

Nel secondo caso limite invece, quando il termine ft è molto grande, avremo un tasso di nucleazione elevato. In questa situazione è possibile ipotizzare che il fenomeno avvenga molto rapidamente, ovvero che i siti di nucleazione si esauriscano durante i primi istanti della reazione. In tal caso il volume di fase A consumato nella formazione del prodotto che ha avuto origine per $t \approx 0$, ovvero il materiale necessario a formare tutti i nuclei durante i primi istanti, è dato da:

$$R = \frac{4\pi}{3} D^{\frac{3}{2}} t^{\frac{3}{2}} \tag{3.19}$$

Il volume esteso del reagente consumato sarà uguale al numero di nuclei presenti moltiplicato per il volume dei singoli nuclei al tempo t:

$$V_e^C = RN_0 = N_0 \frac{4\pi}{3} D^{\frac{3}{2}}$$
(3.20)

usando la relazione che lega V^C_e
a $V^C\colon$

$$\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = N_0 \frac{4\pi}{3} D^{\frac{3}{2}} t^{\frac{3}{2}}$$
(3.21a)

o più semplicemente

$$\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = kt^{\frac{3}{2}} \tag{3.21b}$$

Se il reagente è disposto approssimativamente in un piano, ovvero in un "foglietto" nel quale una delle dimensioni risulta approssimabile a confronto delle altre due, la crescita dei nuclei può portarli velocemente ad occupare l'intero spessore del foglietto. In tal caso la crescita avverrà essenzialmente in due dimensioni, in accordo con l'equazione 3.5 il volume di una regione individuale sottoposta ai requisiti appena annunciati sarà:

$$R = \pi h D \left(t - t' \right) \tag{3.22}$$

dove con h si indica lo spessore del foglietto di reagente. L'introduzione di questa nuova forma per R porta conseguentemente a modificare le relazioni precedenti riguardanti la crescita dei nuclei, che diventano per I costante:

$$\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = \frac{\pi hI}{2}Dt^2 \tag{3.23a}$$

od in maniera più compatta

$$\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = kt^2 \tag{3.23b}$$

mentre nell'assunzione che i nuclei si siano preventivamente formati:

$$\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = \pi h N_0 Dt \tag{3.24a}$$

od anche

$$\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = kt \tag{3.24b}$$

Nel corso del presente lavoro di tesi la reazione avvenuta, a meno delle eventuali ramificazioni, sarà di tipo monodimensionale. Questo è vero fintanto che il polietilene ottenuto sarà ad alta od altissima densità, privo perlopiù di catene laterali. In tal caso, per sistemi che crescano formando dei "*fili*" il volume di una regione individuale diventa:

$$R = \pi r^2 D^{\frac{1}{2}} t^{\frac{3}{2}} I \tag{3.25}$$

sostituendo quindi l'equazione 3.25 nella definizione di V_e^C (Equazione 3.11b), risolvendo l'integrale e riarrangiando si ottiene:

$$\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = \frac{2\pi r^2}{3} D^{\frac{1}{2}} t^{\frac{3}{2}} I \tag{3.26a}$$

o più semplicemente:

$$\log\left(\frac{1}{1-x}\right)kt^{\frac{3}{2}}\tag{3.26b}$$

Nel caso I sia costante nel tempo, altrimenti, nell'approssimazione in cui i nuclei si siano già precedentemente formati:

$$\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = N_0 \pi r^2 D^{\frac{1}{2}} t$$
 (3.27a)

oppure:

$$\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = kt^{\frac{1}{2}} \tag{3.27b}$$

Quando la reazione non è controllata dalla diffusione, ma dalla superficie della fase, il tasso di crescita dei nuclei G in ogni direzione sarà proporzionale a t. Il volume di A consumato nella formazione di B al tempo t = t' sarà dato dalla relazione:

$$R = \frac{4\pi}{3}G^3 \left(t - t'\right)^3 \tag{3.28}$$

che sostituita nella 3.11b dà:

$$\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = \frac{4\pi}{3}G^3 \int_{t'=0}^{t'=t} I\left(t-t'\right)^3 dt$$
 (3.29)

risolvendo l'integrale, ritenendo ancora I costante:

$$\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = \frac{\pi}{3}G^3Tt^4\tag{3.30}$$

Considerando invece che i nuclei fossero già formati all'inizio della reazione, V_e^C per t' = t sarà dovuto al numero di nuclei presenti N_0 moltiplicato per il volume del singolo nucleo R al tempo t, ottenendo:

$$V_e^C = RN_0 = \frac{N4\pi}{3}G^3t^3$$
(3.31)

Quindi, utilizzando nuovamente la relazione 3.11b, che lega V^C_e a V^C si arriva a scrivere:

$$\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = \frac{N_0 4\pi}{3} G^3 t^3$$
(3.32)

Se la crescita è lineare invece che sferica, la relazione per il volume individuale dei nuclei diventa:

$$R = \pi h G^2 \left(t - t' \right)^2 \tag{3.33}$$

inserendo questa equazione nella 3.11b si ottengono le casistiche riportate in tabella 3.4.

Crescita Bidimensionale

Tasso di nucleazione costante $\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = \frac{\pi}{3}hIG^2t^3$ Nuclei inizialmente già formati $\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = N_0\pi hG^2t^2$

Crescita Monodimensionale

Tasso di nucleazione costante $\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = \frac{\pi r^2}{2}IGt^2$ Nuclei inizialmente già formati $\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = N_0\pi r^2Gt$

Tabella 3.4: Equazioni che regolano la crescita dei nuclei per una reazionecontrollata dalla superficie della fase.

Tutte le relazioni trovate possono essere riassunte nella generica forma:

$$log\left(\frac{1}{1-x}\right) = kt^n \tag{3.34}$$

Questa forma generica può essere riarrangiata sostituendo le varie grandezze con altre operativamente accessibili per l'assetto sperimentale utilizzato. L'equazione quindi utilizzata nel corso del presente lavoro di tesi sarà:

$$\frac{A^t}{A^{\infty}} = 1 - e^{[k(t-t_0)]^n}$$
(3.35)

dove $A^t \in A^{\infty}$ sono le intensità delle bande prescelte per costruire il grafico della cinetica che si desidera adattare a questa equazione. Le intensità sono relative al polietilene rispettivamente ad un tempo t' = t e $t' = \infty$, ovvero a reazione teoricamente completa, t_0 è il tempo iniziale relativo allo step di nucleazione. I parametri che potranno essere ricavati sono la *costante di velocità* k ed il parametro adimensionale n. Il parametro n dipende dal meccanismo di reazione, tasso di nucleazione e geometria dei nuclei. Ricavare questo parametro significa quindi ottenere preziose informazioni riguardanti la reazione, come si può evincere dalla tabella riassuntiva 3.5.

Descrizione della reazione	Crescita control- lata dalla superfi- cie della fase	Crescita control- lata dalla diffu- sione
Crescita Tridimensionale		
Tasso di nucleazione costante	4	2.5
Nessuna nucleazione (saturazione dei siti)	3	1.5
Diminuizione del tasso di nucleazione	3-4	1.5-2.5
CRESCITA BIDIMENSIONALE		
Tasso di nucleazione costante	3	2.0
Nessuna nucleazione (saturazione dei siti)	2	1.0
Diminuizione del tasso di nucleazione	2-3	1-2
Crescita Monodimensionale		
Tasso di nucleazione costante	2	1.5
Nessuna nucleazione (saturazione dei siti)	1	0.5
Diminuizione del tasso di nucleazione	1-2	0.5-1.5

Tabella 3.5: Significato chimico dei valori assunti dal parametro adimensionalen.

Per le numerose assunzioni ed approssimazioni riportate in questa trattazione, il modello matematico ottenuto non sarà in grado di adattarsi a qualsiasi reazione ma soltanto ad alcuni casi limite. Nonostante ciò il modello sembra essere adeguato a descrivere la reazione di polimerizzazione dell'etilene nelle condizioni di P e T indagate nel corso del presente lavoro.

3.4.2 Il metodo di Buback

Nella finestra ta i 4100 ed i 4800 cm⁻¹ sono visibili le bande relative ad alcuni modi di combinazione di etilene e polietilene. Queste possono essere ben apprezzate in figura 3.10 nella quale sono riportati gli spettri acquisiti durante il corso di una reazione di polimerizzazione. La figura è stata divisa in due porzioni, sulla destra sono presenti due bande, rispettivamente situate a 4518 e 4735 cm⁻¹ dovute ai modi di combinazione ($\nu_5 + \nu_{12}$) e ($\nu_2 + \nu_9$) del monomero.



Figura 3.10: Sequenza di acquisizioni relative alla reazione di polimerizzazione, zona overtone. Sono evidenziate con frecce le bande utilizzate relative all'etilene.

3.4 Modelli Matematici

Questi assorbimenti, come è possibile osservare, vanno diminuendo di intensità a partire dallo spettro più in basso, ciò indica una diminuzione della concentrazione del monomero con lo scorrere del tempo come era ovvio aspettarsi. Queste due bande sono state utilizzate al posto delle bande fondamentali per seguire la cinetica della polimerizzazione in quanto le prime risultano essere fuori scala, soprattutto negli stadi iniziali della reazione. Sarebbe stato più opportuno utilizzare bande di combinazione di ordine maggiore in quanto risultano maggiormente risolte [12, 13] (comprese tra 5800 cm⁻¹ ed 8500 cm⁻¹), il bean splitter ed il rilevatore utilizzati nel corso degli esperimenti però non consentono l'indagine di tali frequenze.

Il semplice modello matematico utilizzato per riprodurre l'andamento della concentrazione (assorbanza) dell'etilene è il seguente:

$$v = k \left[C_2 H_4 \right]^m \tag{3.36}$$

Dove v rappresente la velocità di reazione, k la costante di velocità mentre m è l'ordine di reazione. Al posto del termine relativo alla concentrazione " $[C_2H_4]$ " sono state utilizzate da Buback (e negli esperimenti svolti nel presente lavoro) le aree relative alle bande di combinazione prima citate. Questa relazione deriva fondamentalmente dalla teoria cinetica secondo la quale in una reazione $A + nB \rightarrow mC$ il prodotto ed il reagente si consumano alla velocità $v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{n}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{m}\frac{d[C]}{dt}$. L'equazione della velocità può essere anche scritta come $v = k [A]^a [B]^b$ nella quale è chiara l'analogia con l'equazione 3.36. I parametri relativi a questa relazione vengono ricavati dai dati sperimentali riportando in grafico il logaritmo della costante di velocità contro il logaritmo dell'assorbanza dell'etilene per mezzo di un'interpolazione lineare:

$$v = k \left[C_2 H_4 \right]^m \qquad \rightarrow \qquad \log v = m \log \left[C_2 H_4 \right] + \log k \tag{3.37}$$

Grazie al quale si ricavano sia velocità di reazione sia ordine di reazione. Buback ottenne anche dati termodinamici sulla reazione utilizzando l'equazione 2.4 qua sotto riportata e ciò è stato effettuato anche durante il presente lavoro.

$$\left(\frac{\partial \log k}{\partial T}\right)_P = \frac{E_a}{RT}$$

Per far ciò è opportuno concludere più esperimenti a differente temperatura e pressione costante, riportando quindi in grafico $\log v$ contro 1/T. L'energia di attivazione ottenuta sperimentalmente (E_{tot}) è interpretata come la somma di tre contributi, uno relativo alla fase di iniziazione E_i , uno alla fase di propagazione E_p ed infine alla fase di terminazione E_t . Detto questo:

$$E_{tot} = \frac{1}{2}E_i + E_p + \frac{1}{2}E_t \tag{3.38}$$

Per quanto riguarda il termine $E_p + \frac{1}{2}E_t$ è stato utilizzato un valori pari a $31.4 \pm 6 \, kJ/mol$ dedotto [13] da dati riportati in letteratura [22, 32, 54]. Buback ottenne quindi $E_i = 209 \pm 16 \, kJ/mol$ nei suoi esperimenti, ed interpretò questo valore come una forte evidenza dell' iniziazione termica della reazione, attribuendo questa energia alla barriera da superare per permettere le rotazioni interne alle molecola di etilene [12].

3.5 Reazione in fase solida ad alta pressione

La polimerizzazione ad alta pressione dell'etilene è stata studiata in precedenti lavori ad alte pressioni ed a temperatura ambiente, l'etilene è stato fatto polimerizzare a partire dallo stato solido (fase I ordinata) [15].



Figura 3.11: Evoluzione temporale dell'assorbimento delle bande relative a stretching CH. I dati sono stati riprodotti con il modello di Avrami come da paragrafo 3.4.1, nella figura sono presenti i parametri ricavati.

Sono state seguite le cinetiche di due reazioni condotte rispettivamente a 3.6 ed a 5.4 GPa (l'etilene polimerizza a temperatura ambiente per $P \geq$ 3.0 GPa). La caratterizzazione spettroscopica dei recuperati ha permesso una precisa identificazione della struttura del polietilene prodotto. Nella figura 3.11 sono riportati gli andamenti delle due reazioni, in cui si possono osservare sostanziali differenze.

3.5 Reazione in fase solida ad alta pressione

Il polietilene ottenuto a 3.6 GPa risulta essere molto simile al polietilene ad alta densità, inoltre presenta uno scarso numero di ramificazioni e poche terminazioni. Al contrario invece, quello ottenuto a 5.4 GPa sembra più somigliare al polietilene a bassa densità e presenta svariati indizi di difetti di tipo gauche. Le cinetiche ricavate sono state riprodotte mediante l'equazione di Avrami, nella reazione a pressione più alta (5.4 GPa) sono state utilizzate due curve con diversi parametri per rappresentare la discontinuità evidente dei dati sperimentali. In un primo momento la reazione procede con un fattore n = 0.45, che indica crescita lineare delle catene e con una velocità di circa due ordini di grandezza maggiore rispetto alla reazione condotta a 3.6 GPa. Dopo 138 ore la pendenza cambia repentinamente ed il secondo adattamento indica (n = 0.79) un aumento della dimensionalità della crescita [29], probabilmente dovuto alla formazione di numerose ramificazioni e di difetti conformazionali nella propagazione del polimero. Questo fenomeno è stato spiegato a partire dalla conformazione cristallina dell'etilene solido. Ogni molecola di etilene nel cristallo tenderà a reagire preferenzialmente con la molecola più vicina correttamente orientata, secondo il principio topochimico, e quale sia questa molecola dipende dalla struttura cristallina dell'etilene. In accordo con la struttura della fase I $(C_{2h}, \mathbb{Z}=2)$ [39] il polietilene dovrebbe crescere lungo l'asse a, in quanto in questa direzione si ha la distanza C-C più corta (3.646 Å a pressione ambiente) tra le molecole prime vicine ed un angolo ridotto (angolo CCC) di 131°, richiesto per garantire la geometria tetraedrica degli atomi di carbonio nel polietilene. Tuttavia da esperimenti di scattering di neutroni condotti a 99 K si è osservato come, a pressioni di circa 0.2 GPa, avvenga una grande riduzione dell'asse b (16.7%) rispetto invece all'asse a (circa il 2%) [43]. Questo significa che all'aumentare della pressione (Figura 3.12) la compressione anisotropa porta la distanza tra gli atomi di primi vicini lungo l'asse a (3.527 Å) ad essere comparabile alla distanza dall'atomo C della molecola posta al centro della cella (3.635 Å). Questo comporta l'apertura di un canale reattivo competitivo, e perciò all'aumentare della pressione viene a mancare la selettività, favorendo la formazione di ramificazioni e difetti nel cristallo finale.



Figura 3.12: Cella cristallina dell'etilene compressa anisotropicamente. L'immagine rappresenta un cristallo nella fase I ($P2_1/n$, C_{2h} , Z=2) riprodotto per 99 K e 0.2 GPa. Le varie costanti sono: a = 4.506 Å, b = 5.558 Å e c = 3.977 Å. L'angolo monoclino è $\beta = 94.4^{\circ}$ mentre le orientazioni dell'asse dell'etilene nei confronti dell'asse a e del piano ab risultano essere rispettivamente di 36° e di 14.6°.

Le due differenti curve che compongono il pannello inferiore di figura 3.11, relativo alla reazione condotta a 5.4 GPa, possono essere interpretate in accordo con l'avvento di due fenomeni competitivi. L'aumento della pressione favorisce la formazione di nuclei di accrescimento, la cui quantità determinerà la velocità di reazione (Paragrafo 3.4.1) durante le prime fasi della reazione. Oltre a questo il processo di accrescimento è meno selettivo e consentito in un maggior numero di direzioni, che implica un ulteriore aumento della velocità di propagazione del polietilene (sia lungo l'asse a, sia lungo la diagonale). D'altro canto quanto detto porta alla formazione di numerose ramificazioni ed alla produzione di difetti conformazionali, e ciò pone intrinsecamente un limite alla lunghezza massima che possono raggiungere le catene di polietilene. Oltre a questo l'alta densità del campione corrisponde ad una maggiore presenza di ingombro sterico, il che rende più difficile il riarrangiamento richiesto dalla geometria tetraedrica assunta dagli atomi di carbonio nel polietilene. Nei primi momenti prevarrà il primo fenomeno, responsabile della grande pendenza della curva. Formati i nuclei il secondo fenomeno inizierà a prevalere sul primo, causando una repentina diminuzione della velocità di reazione.

3.6 Reazione fotoindotta ad alta pressione

Un'altra strada percorribile nella sintesi del polietilene, sempre per mezzo di soli strumenti fisici, consiste nell'indurre la polimerizzazione dell'etilene fotochimicamente. In queste condizioni la reazione ha luogo a pressioni inferiori rispetto alle condizioni nella sintesi indotta puramente dalla pressione, ed in tempi estremamente inferiori.

L'etilene alla pressione di 0.7 GPa (al quale risulta stabile anche per lunghi periodi) se sottoposto ad irraggiamento comincia a polimerizzare, la velocità del processo risulta tanto più elevata tanto più è intensa la luce incidente e tanto più questa si sposta verso frequenze ultraviolette [14, 16]. Nella figura 3.13 sono riportati alcuni spettri IR che indicano l'effetto che l'irraggiamento esercita sulla polimerizzazione dell'etilene.

Osservando gli spetti relativi alla reazione, si osserva che un buon quantitativo di polietilene si è formato irraggiando il campione con una riga a 458 nm in due cicli, uno da 15 minuti e 25 mW di potenza ed un altro da 30 minuti e 100 mW. D'altro canto una quantità di polietilene simile viene



Figura 3.13: Effetto dell'irraggiamento nella polimerizzazione dell'etilene. Per ogni spettro è riportata la potenza della radiazione ed il tempo di irraggiamento. Il riquadro rappresenta lo spettro di assorbimento UV dell'etilene misurato ad 1 GPa.

prodotta in soli 5 minuti e con potenza di 25 mW, utilizzando un'emissione multiriga (mUV) centrata a 350 nm. Anche per le altre frequenze indagate si osserva la formazione di polietilene, ma in quantità molto inferiori a parità di tempo di irraggiamento.

Il campione irraggiato con mUV risulta reagire completamente in circa 6 ore, un tempo molto breve considerando che la reazione indotta puramente dalla pressione non risulta completa nemmeno in circa un mese. La reazione è stata lasciata decorrere senza aggiustarne la pressione, che è nettamente diminuita (fino a 0.2 GPa) durante il corso della reazione, indicando la formazione di un solido piuttosto denso. Questo ha indicato anche che la reazione di polimerizzazione procede almeno fino a 0.2 GPa come limite inferiore, se sottoposta ad irraggiamento mUV. Inoltre altri esperimenti nel corso dello stesso lavoro hanno anche mostrato che la velocità di reazione aumenta con l'aumentare della pressione. Il prodotto risulta quantitativamente formato in sole due ore irraggiando con radiazione mUV a 100 mW un campione alla pressione di 1.4 GPa. Il rapporto tra le bande situate a 1473 e 1463 cm⁻¹ (Sezione 3.3) per il campione di polietilene ottenuto è di 1.29 (1.2333 per polietilene puramente ortorombico [64]), il che denota un cristallo di alta qualità con poche frazioni amorfe. Anche dalla spettroscopia Raman e da studi a raggi-X, il polietilene ottenuto in questi esperimenti risulta possedere un'elevata percentuale di cristallinità.

Per quanto riguarda il meccanismo di reazione, è possibile in generale affermare che lo stato eccitato a più bassa energia per un idrocarburo insaturo corrisponde ad una situazione in cui l'orbitale molecolare di antilegame π^* è popolato. Il popolamento di questo stato determina lo stiramento della molecola e la perdita di planarità imposta dal doppio legame. Un altra conseguenza dovuta a questo fenomeno è che ai CH₂ terminali diviene permessa la rotazione intorno all'asse del legame C-C, che effettivamente avviene per ridurre l'ingombro dovuto all'eclissarsi degli atomi di idrogeno e per minimizzare le interazioni repulsive dovute alle molecole prime vicine. Questo meccanismo è stato effettivamente osservato nella selettività del butadiene nei confronti di polimerizzazione o dimerizzazione ad alta pressione [17]. Nel caso dell'etilene, il cambiamento della geometria dovuto all'eccitazione dello stato di valenza $\pi\pi^*$ è estremamente significativo, in quanto una torsione di 90° dell'angolo rende la molecola di etilene un classico esempio di specie biradicalica [33]. La transizione ad un fotone verso questo stato (¹B_{1u}) è simmetricamente permessa, ed appare come una banda larga a ~ 162 nm a pressione ambiente, sovrapposta alla stretta banda della transizione allo stato ${}^{1}B_{3u}$ avente carattere di Rydberg (π ,3s) ed origine a ~ 175 nm [57]. La transizione a due fotoni invece, che risulta simmetricamente proibita, è stata misurata eccitando il campione con luce dai 320 ai 350 nm, indotta vibronicamente dal modo ν_4 (twisting C=C) [24, 63].



Figura 3.14: Pasticca di HDPE ottenuta ad alta pressione per mezzo di irraggiamento ultravioletto.

Lo spettro di assorbimento ultravioletto dell'etilene, misurato nell'intervallo di pressioni sperimentalmente indagato nel corso degli esperimenti descritti (0.1-1.5 GPa), è caratterizzato da un un forte assorbimento sul bordo (a circa 300 nm, come è possibile osservare sul piccolo riquadro in figura 3.13) del quale non si osserva un apprezzabile shift al variare della pressione. Tale assorbimento è probabilmente dovuto alla transizione verso il meno energetico stato di tripletto. Oltre a questo è stata studiata la reazione tramite irraggiamento pulsato a 355 nm per mezzo di un laser Nd-YAG, e si è evidenziata una relazione quadratica tra l'area della banda relativa ai modi si stretching CH e la potenza della radiazione incidente (nei processi di assorbimento ad un fotone $ABS \propto I_{inc.}$, in quelli a due fotoni invece $ABS \propto I_{inc.}^2$). Questi esperimenti hanno portato alla conclusione che il meccanismo di assorbimento (e quindi di reazione) segua un processo a due fotoni.

Successivamente, grazie ad un diverso set up sperimentale, lo stesso esperimento è stato riprodotto in scala più grande ed industrialmente accessibile [14]. L'esperimento è stato svolto per mezzo di un reattore pilota operante a 3.5 Kbar, in cui la pressione viene in primo luogo prodotta da un compressore (fino ai 700 bar), e poi portata alla pressione di esercizio per mezzo di un torchio manuale. La cella portacampione è stata dotata di una finestrella in diamante tipo IIa per permetterne l'irraggiamento luminoso. Grazie a questo assetto sperimentale è stato possibile sintetizzare un campione di 18 mg (4 mm di diametro e 2 mm di altezza) di PE ad alta densità (Figura 3.14), con metodi realizzabili anche in scala industriale.

Capitolo 4

Tecniche Sperimentali

4.1 Cella ad Incudine di Diamante

La cella ad incudine di diamante, meglio nota come DAC (dall'inglese Diamond Anvil Cell), è uno strumento in grado di generare pressioni in modo statico e continuo fino a 500 GPa su campioni aventi volumi fino a 10^{-6} mm³ dipendentemente dalla pressione di esercizio desiderata.

Il campione viene depositato sul foro presente in una lastrina metallica detta gasket, assicurata tra le due incudini. In questo lavoro di tesi sono state usate delle MDAC (*Membrane Diamond Anvil Cell*) nelle quali la chiusura della cella e la messa in pressione vengono effettuate gonfiando una membrana metallica con gas anidro a bassa pressione (generalmente elio). La membrana è collegata mediante un capillare in acciaio alla bombola di elio, il cui accesso al gas è regolato da una microvalvola. L'espansione della membrana spinge un pistone su cui è incollato un diamante, l'altro diamante invece rimane fissato ad una base. Il tutto è tenuto saldamente fermo da un cappello sul quale la base ospitante il diamante fisso viene avvitata (Figura 4.1).

Il diamante viene preferenzialmente utilizzato come incudine in quanto

presenta un'elevata resistenza meccanica, durezza e trasparenza ottica in ampie regioni dello spettro (dall' UV al FIR). Inoltre il diamante presenta anche buona conducibilità termica, proprietà richiesta da studi in funzione della temperatura.

Per differenti condizioni di esercizio possono essere altrettanto necessarie incudini costruite in acciaio inossidabile, carburi di tungsteno o boro, zaffiri o zirconi cubici.



Figura 4.1: Membrane Diamond Anvil Cell, componenti principali. Dall'alto verso il basso è possibile osservare rispettivamente: il tubo capillare con microvalvola, il cappello, la membrana con relativa guarnizione protettiva, l'alloggio del diamante mobile ed infine la base avvitabile contenente il diamante fisso.

Negli esperimenti svolti sono stati utilizzati diamanti di tipo IIa, per la loro ridotta birifrangenza e bassissima fotoluminescenza, con diametro di 400 μ m. Per i gasket sono state utilizzate lastrine di acciaio inossidabile le cui dimensioni sono circa [12 x 5] mm e spessore di 200 μ m. Prima dell'utilizzo il gasket viene sottoposto ad *indenting*, suddetta procedura consiste nello

4.1 Cella ad Incudine di Diamante

schiacciare la lastrina tra le due incudini al fine di lasciarvi impressa l'impronta dei due diamanti e di ridurne lo spessore della quantità desiderata laddove verrà deposto il campione. Il centro dell'impronta ottenuta viene quindi forato tramite *Elettroerosione* (Figura 4.2).



Figura 4.2: Electroerosore.



Figura 4.3: *Particolare della zona portacampione*. Si noti il foro portacampione e l'impronta delle incudini dovuta al processo di indenting.

4.1 Cella ad Incudine di Diamante

Il gasket dopo l'indenting e l'elettroerosione presenta uno spessore dell'area portacampione che va tra i 50 e gli 80 μ m, mentre il diametro del foro sarà compreso tra i 50 ed i 300 μ m dipendentemente dal valore massimo di pressione desierato. Il campione viene deposto nel foro quindi la cella verrà chiusa applicando pressione in membrana (Paragrafo 4.1.1).



Figura 4.4: Particolare gasket.

La pressione applicata in membrana può essere visualizzata tramite l'apposito display del gonfiatore, mentre la pressione esercitata sul campione deve essere misurata per mezzo di metodi indiretti (Paragrafo 4.1.2), in quanto esiste un notevole numero di variabili poco controllabili che legano le due pressioni. L'utilizzo della membrana permette un controllo raffinato e remoto della pressione applicata alla cella ed è fondamentale laddove il campione non sia direttamente accessibile, come durante le procedure di caricamento (Paragrafo 4.1.1) o durante il corso della misura. All'interno della cella, in prossimità del campione, grazie ad un apposito canale scavato sul piatto inferiore della semicella è possibile porre una termocoppia per il controllo della temperatura.

4.1.1 Metodologia di caricamento dell'etilene

La procedura di riempimento della zona campione nella DAC dipende dallo stato di aggregazione dei composti. Per sostanze liquide o solide la deposizione può essere effettuata direttamente sul gasket a cella aperta ed a mezzo di un microscopio e una punta micrometrica. Per i campioni gassosi le tecniche più tipicamente usate sono quelle di gas-loading e cryo-loading. In ambedue i casi, l'obiettivo è quello di condensare sufficiente materiale tra i diamanti prima di applicare la pressione. La tecnica del gas-loading è usata per quei campioni che condensano a temperature inferiori ai 77 K, mentre la tecnica del cryo-loading è usata per i gas che condensano al di sopra della temperatura dell'azoto liquido. In quest'ultimo caso, il gas è fatto fluire all'interno di un contenitore sotto vuoto immerso in un bagno di azoto liquido, al cui interno si trova la cella distanziata pronta per il caricamento. Il gas liquefa nel contenitore a seguito della bassa temperatura e riempie la zona campione. La cella viene chiusa applicando pressione alla membrana.

Negli esperimenti effettuati è stata utilizzata una variante del cryo-loading. La membrana metallica viene innanzitutto ripetutamente pulita da eventuale presenza di umidità, spurgandola più volte con elio. La DAC poi viene montata lasciando un'opportuna distanza tra le due facce dei diamanti ($\simeq 200 \mu m$) che permetta l'ingresso dell'etilene. L'apparecchiatura utilizzata consiste in un'apposita cella (Figura 4.5) ed in un criostato.

La cella è costituita da una camera in acciaio nella quale sono saldati lateralmente due tubi per l'ingresso e l'uscita dei gas. Una serie di dadi ed una guarnizione assicurano saldamente la base al coperchio, dotato di finestra in plexyglass. Inoltre sempre sul coperchio è presente un foro filettato nel quale è possibile avvitare i raccordi che permettono il controllo e la pressurizzazione della membrana dall'esterno della cella. Montata la DAC all'interno

4.1 Cella ad Incudine di Diamante



Figura 4.5: Cella per Cryo-loading.

della cella, viene spurgato l'ambiente con azoto, che poi sarà rimosso con una pompa a vuoto. Lo spurgo non può essere effettuato direttamente con etilene, in quanto nella fase di depressurizzazione, esso potrebbe incendiarsi a contatto con il motore della pompa.

Il caricamento vero e proprio avviene pompando etilene all'interno della cella, immersa in un liquido refrigerato dal criostato a circa -31,5 °C fino alla pressione di 30 bar. In queste condizioni l'etilene lentamente condensa fino a riempire il foro portacampione presente sul gasket. Applicando una pressione alla membrana, che sia tra i 20 ed i 30 bar superiore a quella presente dentro la cella, avviene la chiusura e messa in pressione della DAC. Inserito quindi il campione viene depressurizzata lentamente la cella, ed in parallelo con essa la membrana, fino ad arrivare alla pressione atmosferica † .

La fase del gonfiaggio della membrana costituisce una della maggiori criticità per quanto riguarda la riuscita del caricamento, assieme all'avvitamento

 $^{^{\}dagger}$ La differenza di pressione tra la membrana e la cella di cryo-loading deve rimanere sempre entro il range di 20-30 bar, onde evitare la rottura dei diamanti o fuoriuscita del campione.

della cella sulla filettatura del cappello. Una pressione leggermente eccessiva in membrana può infatti significare pressioni molto alte all'interno della cella, con il rischio di innescare la polimerizzazione dell'etilene prima del dovuto. Questa possibilità diviene particolarmente importante anche al momento in cui la cella viene riportata a temperatura ambiente. Il riscaldamento provoca infatti l'espansione del gas di gonfiaggio della membrana, con conseguente aumento della pressione applicata tra i diamanti, non direttamente accessibili in questa fase. Per questa ragione è necessario eseguire la fase di ritorno a temperatura ambiente della cella rilasciando opportunamente la pressione in membrana, così da mantenerla su valori quanto più possibile costanti.

4.1.2 Misura della pressione in cella

Come già detto la pressione sperimentata dal campione all'interno della DAC non è facilmente correlabile alla pressione esercitata in membrana, di conseguenza sono state sviluppate diverse tecniche indirette per il monitoraggio della pressione, tra cui la più utilizzata è la fluorescenza del rubino.

Il rubino è un ossido di alluminio (Al₂O₃) drogato con ioni Cr³⁺. La sua struttura cristallina, sul modello di quella del corindone (Figura 4.6), è costituita da un reticolo esagonale di atomi di ossigeno in cui gli ioni Al³⁺ vanno ad occupare i due terzi delle cavità ottaedriche, mentre gli ioni Cr³⁺ sostitui-scono alcuni degli ioni Al³⁺. In assenza di distorsioni reticolari, la simmetria di queste cavità è quella del gruppo O_h. I livelli energetici derivanti dalle configurazioni elettroniche nel campo cristallino dei tre elettroni d degli ioni Alluminio(III) sono, in ordine di energia crescente, lo stato fondamentale ⁴A_{2g}(t_{2g}³) e gli stati eccitati ²E(t_{2g}³), ²T₁(t_{2g}³), ⁴T₂(t_{2g}²e_g), ²T₂(t_{2g}³) e ⁴T₁(t_{2g}²e_g). La presenza degli ioni Cr³⁺ a livello di impurezza abbassa la



Figura 4.6: Struttura cristallina del Corindone.

simmetria delle cavità da O_h a C_3 per distorsione trigonale dovuta alle interazioni repulsive tra gli ioni Cromo(III). Questo effetto, insieme ad altri effetti legati all'interazione spin-orbita, causano un ulteriore splitting dei livelli energetici a seguito del quale in particolare lo stato ²E viene diviso in due nuovi livelli, dando luogo ad un'emissione corrispondente alla transizione elettronica ${}^4A_{2g}(t_{2g}^3) \leftarrow {}^2E(t_{2g}^3)$ che consiste in due righe di lunghezza d'onda 694.25 nm e 692.86 nm a 300 K ed a pressione ambiente [58].

Queste righe di fluorescenza, molto intense, subiscono uno spostamento verso lunghezze d'onda maggiori col variare della pressione. In condizioni quasi idrostatiche è l'equazione di Mao e Bell a legare la lunghezza d'onda alla pressione:

$$P = \frac{1904}{B} \left\{ \left[\left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda_0} \right) + 1 \right]^B + 1 \right\}$$
(4.1)

dove P è espressa in GPa, B è un parametro adimensionale pari a 7.665, λ_0 (nm) la lunghezza d'onda della riga del rubino a P_{amb} e ad una temperatura di riferimento e $\Delta\lambda$ lo spostamento in lunghezza d'onda dovuto alla pressione.

 $\Delta \lambda$ è inoltre legato alla temperatura secondo la relazione:

$$\Delta \lambda = (\lambda - \lambda_0) - \Delta \lambda_T \tag{4.2}$$

dove $\Delta \lambda_T$ è un'espansione polinomiale al terzo ordine del tipo:

$$\Delta \lambda_T = C_1 \left(T - T_0 \right) + C_2 \left(T - T_0 \right)^2 + C_3 \left(T - T_0 \right)^3 \tag{4.3}$$

Per la misura della pressione è dunque necessario usare differenti set di coefficienti C_x relativamente alla temperatura di esercizio. L'errore commesso nella misura della pressione con questo metodo è di circa il 5% fino a 50 GPa e compreso tra 10% e 20% fino a 250 GPa. L'errore è dovuto in gran parte alla forma analitica della relazione matematica tra pressione e lunghezza d'onda (Equazione 4.1).

4.2 Spettrometro FTIR

Lo studio cinetico condotto nel corso di questo lavoro è stato eseguito per mezzo di spettroscopia infrarossa.

La Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FTIR) è la tecnica più comunemente utilizzata per misurare spettri vibrazionali dei materiali. Generalmente viene utilizzato un interferometro di Michelson o simile, nel quale una sorgente continua (emissione di corpo nero o sorgente di sincrotrone) viene collimata sul campione. Lo spettrometro FTIR è stato utilizzato per osservare il decorso delle intensità di alcune caratteristiche bande dell'etilene e del polietilene durante la reazione di polimerizzaione.

Lo spettrometro commerciale *Bruker IFS-120HR* (Figure 4.8, 4.7) è stato appositamente modificato per alloggiare le DAC inserendo nella zona portacampione uno specifico *banco ottico*. Quest'ultimo ha lo scopo di mantenere

4.2 Spettrometro FTIR



Figura 4.7: Bruker IFS-120HR, componenti principali.

le celle in posizione e di focalizzare il fascio IR sul campione di pochi micrometri situato tra le due incudini. Ulteriori modifiche constano nell'aggiunta di un *microscopio* utile all'accesso ottico del campione ed alla misura in situ della fluorescenza del rubino, in un *criostato* per l'esecuzione di esperimenti a bassa temperatura. Nella seguente tabella sono riportate le configurazioni di sorgenti, bean splitter e rilevatori.

Sorgenti	Int. (cm ⁻¹)	Beam Splitter	Rivelatori	Int. riv. (cm ⁻¹)
Hg (FIR)	5 - 400	Mylar	Bolometro al Si	10 - 600
Glowbar (MIR)	100 - 5000	${ m Ge}/{ m KBr}$	HgCdTe	500 - 600
			InSb	1850 - 9000
W (NIR/VIS)	3000 - 25000	${ m Si/CaF_2}$	Diodo Si	9000 - 32000

Tabella 4.1: Configurazioni di sorgenti, beam splitter e rivelatori per lospettrometro FTIR Bruker IFS-120HR.

La risoluzione spettrale massima dello strumento è di 0.001 cm⁻¹, molto superiore a quella necessaria lavorando ad alte pressioni. Con l'ausilio delle modifiche sopra elencate lo strumento permette lo studio di campioni

4.2 Spettrometro FTIR

in una regione spettrale compresa tra i 10 ed i 25000 $\rm cm^{-1}$, in intervalli di temperature che vanno dai 10 ai 700 K ed a pressioni fino a 100 GPa.

Operativamente, la modifica che riveste maggiore importanza ai fini degli esperimenti svolti, è l'inserimento del banco ottico nella zona portacampione. Lo spettrometro commerciale infatti possiede un fuoco di $[10 \times 1]$ mm, mentre la dimensione del campione è dell'ordine di 100-200 μ m. Questo significa che senza un opportuno sistema di focalizzazione la massima parte del fascio verrebbe perduta, con conseguente abbattimento della sensibilità e limite di rilevabilità dello strumento. Oltre a questo deve essere presa in considerazione la deviazione del fascio incidente, dovuta al grande indice di rifrazione dei due diamanti (n = 2.4) ed alle riflessioni da essi causate. Inoltre le due faccie (quasi) parallele delle incudini generano frange di interferenza, tanto più accentuate tanto meno esse sono parallele. Infine, lavorando nel FIR, anche il gasket stesso provoca alcuni fenomeni di diffrazione, a causa di ciò nelle migliori condizioni la minima frequenza accessibile è ≥ 50 cm⁻¹. Grazie al banco ottico la luce proveniente dalla sorgente viene indirizzata da due specchi piani dorati su di uno specchio ellittico avente due fuochi, in uno dei quali vi è il fuoco dello strumento, nell'altro il campione contenuto nella DAC. Con questo accorgimento è possibile ottenere una demagnificazione del fascio di un fattore 4.5, pari al rapporto dei due cammini ottici. Il fascio, attraversata la cella, viene riflesso da un secondo ellissoide nuovamente sugli specchi dorati, i quali lo indirizzano al rilevatore.

Gli spettri IR presentati in questo studio sono stati registrati usando come sorgente la lampada Globar (MIR), con detector HgCdTe e beam splitter di KBr. La risoluzione strumentale è di 1.0 cm⁻¹ ed ogni spettro risulta dalla somma di 200 scansioni.



Figura 4.8: Rappresentazione schematica dello FTIR IFS-120HR.

4.3 Spettrometro Raman

Per completezza verrà brevemente descritto anche lo spettrometro Raman che, nel corso degli esperimenti svolti durante questo lavoro, è stato talvolta utilizzato, prevalentemente per la ricerca del rubino in cella e per una regolazione maggiormente precisa e raffinata della pressione.



Figura 4.9: Raman, motorizzazione cella ed ingresso rilevatori.

Il fascio laser, proveniente da una sorgente a ioni Kr^+ selezionabile tra 350 e 753 nm, passa attraverso un *espansore di fascio* ed un *filtro olografico* che ne migliorano la pulizia. Inoltre il raggio percorre un cammino guidato da una serie di specchi, in quanto la sorgente laser è posta su di un banco da lavoro diverso rispetto a quello che ospita la restante parte dello strumento. La radiazione quindi viene inviata ad un *obiettivo da microscopio* (Mitutoyo 20x) che la focalizza sul campione in uno spot fino a 5 µm, e che raccoglie la luce diffusa da esso per indirizzarla al rilevatore. Il micro-obiettivo è costituito da una serie di lenti disegnate appositamente per minimizzare le varie aberrazioni ottiche, geometriche e cromatiche.

4.3 Spettrometro Raman

Un'importante limitazione posta dall'utilizzo della DAC riguarda la distanza minima di lavoro tra obiettivo e campione, compresa tra 15 e 30 mm e dovuto alle caratteristiche geometriche delle celle, in cui il campione è situato approssimativamente al centro del loro volume [48].



Figura 4.10: Particolare telecamere ed obiettivo.

In configurazione di *back scattering normale* la radiazione diffusa viene raccolta lungo la stessa direzione del raggio incidente. All'altezza del *beam splitter* la radiazione diffusa viene trasmessa e giunge al *monocromatore* attraverso una serie di filtri (filtro spaziale e filtri notch). Particolarmente importante è il filtro spaziale, nel quale due lenti producono e raccolgono un'immagine del campione magnificata di un fattore 10. Un pin hole posto tra le due lenti permette di selezionare la parte dell'immagine illuminata dallo spot del laser [48]. Il *monocromatore Acton SpectraPro 2500i* è costituito da tre blocchi e può funzionare in configurazione di triplo o singolo stadio. I reticoli possono essere selezionati tra 300, 900 e 1800 solchi/mm. Dal monocromatore la radiazione arriva al *rivelatore*, un sensore CCD (*Princeton Instrument Spec-10:100 BR*). Il campione può essere osservato direttamente attraverso il microscopio grazie all'introduzione, sullo stesso cammino ottico della luce diffusa, di una telecamera (Figura 4.10). Questo accorgimento è risultato molto utile, insieme al sistema di motorizzazione del supporto della cella, per trovare il rubino all'interno della cella e per centrarlo con il fascio laser. L'illuminazione del campione in DAC può essere effettuata sfruttando un illuminatore a fibre od anche un fotodiodo, inseribile sul cammino ottico in caso di necessità.

La risoluzione spettrale dello strumento arriva fino a 0.7 cm^{-1} , con una risoluzione spaziale di 5 µm e una profondità di campo di 15 µm.

Un'ulteriore implementazione del sistema Raman è stata realizzata con la motorizzazione della zona campione (Figura 4.9). Le traslazioni lungo x ed y sono realizzate da due traslatori micrometrici collegati a dei motori *Pollux* e possono essere controllate in remoto dall'operatore tramite il software *Raman Control*, scritto in ambiente *LabView*. Con questo accorgimento diventano teoricamente possibili movimenti fini per lunghezze dell'ordine del micron, al netto di eventuali errori meccanici. Unitamente alla presenza del microscopio, l'automazione delle traslazioni ortogonali permette l'esecuzione di mappature del campione, realizzare matrici di assorbimento scegliendo manualmente i punti di interesse sul campione o ancora, scegliendo un unico punto centrale, operare acquisizioni in *mesh*, stabilendo lunghezza del passo e numero di punti per lato.

Capitolo 5

Risultati

La soglia di instabilità dell'etilene fluido è stata determinata attraverso un riscaldamento quasi isobaro del campione, alle pressioni di 0.4, 0.8 ed 1.4GPa. Il campione è stato riscaldato gradualmente, a partire da temperatura ambiente ad intervalli di 5 K, acquisendo uno spettro ad ogni intervallo. Come è possibile osservare in figura 5.1 la qualità degli spettri non risente dell'aumento di temperatura. Non appena rilevato l'innesco della reazione, la pressione è stata portata al valore di 1.5 GPa per tutti gli esperimenti e la temperatura rispettivamente a 354, 414 e 423 K, per poi seguirne l'evoluzione temporale. Le bande scelte per determinare il punto d'innesco della polimerizzazione sono quelle situate tra $2850 \text{ e } 3000 \text{ cm}^{-1}$. Queste bande sono le più intense osservabili e le prime a comparire, esse sono dovute ai modi di CH stretching relativi al carbonio sp^3 . In figura 5.2 è riportato in rosso il primo spettro di una serie, in cui si osserva la comparsa di queste bande, la prima traccia in basso invece è lo spettro di un campione di etilene puro. Altri assorbimenti caratteristici del polietilene, che sono situati rispettivamente a $\simeq 1470 \text{ cm}^{-1}$ (CH₂, bending) ed ai modi di rocking posizionati $a \simeq 725 \text{ cm}^{-1}$, diventano rilevabili soltanto a reazione inoltrata. Nel corso di questi esperimenti sono state raccolte le coppie di parametri (P,T) per cui la reazione risulta innescarsi. Questi valori, uniti a quelli derivanti dalla letteratura [11, 20, 39, 43, 44, 59], hanno permesso la costruzione di un più dettagliato diagramma di fase. Esso è riportato in figura 5.3.



Figura 5.1: Confronto tra gli sepettri IR misurati a 0.4-0.5 GPa durante un riscaldamento isobaro.



Figura 5.2: Evoluzione temporale dello spettro dell'etilene. Gli spettri sono stati acquisiti a 423 K e 1.5 GPa. Nello spettro colorato in rosso compaiono le prime bande del polietilene. La taccia più in basso invece è relativa al campione di etilene puro.


Figura 5.3: Diagramma di fase dell'etilene. Nel grafico sono presenti due curve che rappresentano il confine di stabilità tra fase I, fase II e fluido, ricavate dalla letteratura. Il quadratino pieno rappresenta la pressione alla quale l'etilene polimerizza nella fase I a T_{amb} . La curva nera tratteggiata è una guida visiva che stabilisce approssimativamente il confine di instabilità del fluido. Essa cerca di ricalcare i tre punti sperimentali ottenuti nel corso dei presenti esperimenti (pallini rossi pieni) ed un altro puno ottenuto isocoricamente (pallino rosso vuoto). La linea blu indica la regione di temperature dove è stata osservata polimerizzazione nell'esperimento condotto a 0.2 GPa da M. Buback ed infine, la retta tratteggiata rossa esprime la curva di fusione del polietilene ortorombico.

La curva tratteggiata in nero presente nel diagramma di fase rappresenta il confine di instabilità dell'etilene. Essa non è una funzione analitica, bensì una guida visiva che ricalca approssimativamente i dati sperimentali. La porzione di diagramma nella quale esiste etilene in forma fluida, risulta essere ben sovrapposta alla regione T,P in cui è stabile il polietilene ortorombico. Questo è vero per la maggior parte del diagramma (al di sotto della curva che delimita la fase II), eccezion fatta per la porzione a bassa pressione delimitata da una retta tratteggiata rossa. Essa indica la curva di fusione del polietilene. La conseguenza di ciò è che si attende una cristallizzazione del polietilene in una matrice di etilene fluido, al di sopra delle condizioni delimitate dalla retta. Al di sotto di essa invece, il polietilene formatesi durante la reazione, dovrebbe coesistere in forma liquida con l'etilene, generando una soluzione omogenea. Tutti gli esperimenti svolti nel presente lavoro sono stati condotti alle pressioni e temperature per cui si verifica la condizione.

Come già detto, oltre alla soglia di instabilità è stata misurata anche l'evoluzione temporale della reazione alla pressione di 1.5 GPa ed a tre diverse temperature (354, 414 e 423 K), con lo scopo di ricavare l'energia di attivazione della reazione. La cinetica è stata seguita misurando l'evoluzione delle bande dovute ai modi di bending CH_2 situate rispettivamente a 1463 e 1472 cm⁻¹. Sono stati acquisiti spettri ad intervalli di circa 20-30 minuti durante tutta la durata degli esperimenti, misurando frequentemente la pressione in cella ed aggiustandola ad 1.5 GPa quando necessario. La deconvoluzione è stata svolta con delle curve *Voigt* per riprodurre al meglio il profilo di assorbimento. L'evoluzione temporale di queste bande è stata riprodotta utilizzando il modello di Avrami.

$$\frac{A^t}{A^{\infty}} = 1 - e^{[k(t-t_0)]^n} \tag{5.1}$$



Figura 5.4: Evoluzione temporale relativa all'esperimento condotto a T = 354K, P = 1.5GPa in accordo con l'equazione 3.35. La linea continua (rossa) rappresenta l'interpolazione da cui sono stati ricavati i parametri cinetici riportati in figura. La linea tratteggiata (verde) ricalca la prima parte della cinetica di reazione (da 0 a circa 1200 minuti).



Figura 5.5: Evoluzione temporale relativa all'esperimento condotto a T = 414K, P = 1.5GPa in accordo con l'equazione 3.35.



Figura 5.6: Evoluzione temporale relativa all'esperimento condotto a T = 423K, P = 1.5GPa in accordo con l'equazione 3.35.

Per quanto riguarda le cinetiche sudiate a 414 e 423 K, la curva di interpolazione ricalca bene l'andamento dei dati sperimentali. Nella cinetica a 354 K invece, si può notare un forte discostamento dei dati dalla curva. Tra i 500 ed i 1500 minuti dall'innesco della reazione, si produce prima un avvallamento e dopo un brusco aumento di pendenza. I dati sono stati quindi riprodotti con due differenti curve, una che ricalca l'andamento globale della cinetica (curva rossa) ed un'altra che ricalca solo il primo stadio (fino a 1200 minuti). La seconda curva (tratteggiata in verde) è stata scartata, in quanto i parametri corrispondenti risultavano incoerenti con l'andamento generale degli esperimenti. Si esclude anche che l'andamento dei dati sperimentali sia dovuto a particolari meccanismi di reazione, analoghi a quelli riscontrati nella polimerizzazione da etilene solido (Figura 3.11) [15], in quanto la reazione si svolge completamente in etilene fluido. Il fenomeno è stato attribuito alla tipologia di misura della pressione. Nel corso dell'esperimento in esame infatti, la pressione era monitorata prima e dopo l'acquisizione di ogni spettro. La misura viene svolta irraggiando il campione con una riga laser verde (532 nm) eccitante la fluorescenza dei rubini (Paragrafo 4.1.2). Osservando la figura 3.13, secondo tracciato a partire dal basso, si nota che la polimerizzazione è indotta già con radiazione a 514 nm. Il laser impiegato per misurare la pressione possiede un'intensità molto più bassa dei 25 mW (inferiore a 5 mW) a cui si riferisce lo spettro in figura, inoltre l'irraggiamento allo scopo di misurare la pressione, viene eseguito in pochi secondi per ogni acquisizione. Oltre a questo si nota che l'effetto dell'irraggiamento con quella lunghezza d'onda sulla polimerizzazione è minimale rispetto alle altre utilizzate. Nonostante questo ciò deve aver perturbato il sistema, accelerando la reazione quando la pressione era frequentemente monitorata e causandone la decelerazione in assenza di irraggiamento. Infatti, l'intervallo di tempo tra circa 500 e 1200 minuti dove si osserva il brusco rallentamento della reazione, corrisponde alle ore notturne in cui gli spettri sono stati misurati in remoto, senza misurare la pressione. Inoltre la bassa costante di velocità ricavata per questa reazione (bassa relativamente alle polimerizzazioni fotoindotte), lascia supporre che l'effetto della radiazione possa risultare non trascurabile. Nei successivi esperimenti la misura della pressione è stata al possibile diradata, ed il fenomeno non si è ripresentato. L'esperimento non è stato scartato in quanto, eliminando i dati relativi all'avvallamento, esso risulta essere comunque ben riproducibile con il modello di Avrami ed i parametri ricavati del tutto plausibili.

Nella seguente tabella sono riportati i valori di n e di k calcolati nelle tre cinetiche:

Temperatura	k	n
(K)		
354	0.002	0.92
414	0.010	0.76
423	0.012	0.50

Tabella 5.1: Parametri ottenuti dai dati sperimentali, in accordo con l'equazione5.1.

Come era atteso il valore della costante di velocità k aumenta all'aumentare della temperatura, n invece risulta minore di 1 in tutti gli esperimenti indicando una crescita monodimensionale delle catene. Questo è un indice della buona qualità del polimero, ottenuto indirettamente dal meccanismo di reazione.

La dipendenza della costante di velocità dalla temperatura a pressione costante è data dall'equazione:

$$\left(\frac{\partial \log k}{\partial T}\right)_P = \frac{E_a}{RT^2} \tag{5.2}$$

che, una volta integrata, conduce all'energia di attivazione E_a e può essere calcolata per mezzo di un'interpolazione lineare, dalla relazione tra log k ed 1/T. In figura 5.7 sono riportati i valori di k ottenuti dall'analisi dei dati di assorbanza in funzione del tempo con l'equazione di Avrami (Tabella 5.1) contro T⁻¹, e la relativa regressione lineare.



Figura 5.7: Regressione lineare dell'evoluzione di $\log k$ contro 1/T. I parametri della retta sono riportati nel grafico.

I dati sono approssimati molto bene con una retta, dal cui coefficiente angolare si ricava un'energia di attivazione pari a $31.5 \pm 1.1 \, kJ/mol$.

I dati ottenuti sono anche stati anche analizzati per mezzo del semplice modello utilizzato da Buback (Paragrafo 3.4.2), utilizzando la legge:

$$v = k \left[C_2 H_4 \right]^m \tag{5.3}$$

La reazione è stata seguita integrando le intensità delle bande di combinazione dei modi $\nu_5 + \nu_{12}$ e $\nu_2 + \nu_9$ situate rispettivamente a 4518 e 4735 cm⁻¹ (Figura 3.10). La deconvoluzione è stata effettuata utilizzando delle funzioni gaussiane che ben si adattavano alla forma degli assorbimenti. L'evoluzione temporale è stata riprodotta utilizzando una funzione esponenziale del tipo:

$$y = A + Be^{-\frac{t\beta}{\tau}} \tag{5.4}$$

allo scopo di ottenere una legge analitica che permettesse di ricavare il valore della velocità di reazione per ogni tempo t. I valori per l'ordine di reazione me la costante di velocità k sono stati ottenuti riportando in grafico il logaritmo della velocità di reazione v_i , contro il logaritmo dell'area delle bande prima citate $(Int. ABS)_i$, dove il pedice "i" si riferisce ad un dato relativo al tempo t_i .

I calcoli sono stati effettuati per gli esperimenti condotti alla pressione di 1.5 GPa ed alle temperature di 414 e 423 K. L'esperimento condotto a 354 K non è stato utilizzato per questo scopo. Le bande relative all'etilene di questo esperimento infatti, risultano quasi immutate dal primo all'ultimo spettro acquisito. Questo probabilmente è dovuto al fatto che solo una piccola frazione di polietilene si è formata, rispetto a quello potenzialmente sintetizzabile, data la quantità di reagente. Anche negli altri esperimenti il polietilene non si forma quantitativamente, infatti in essi risultano sempre presenti le intense bande dovute al monomero. D'altro canto la costante di velocità dell'esperimento a 354 K, risulta almeno 5 volte inferiore rispetto a quella relativa agli altri due, il tempo di reazione invece è comparabile nei tre esperimento. Si attende quindi che la quantità di polietilene sintetizzata nell'esperimento a 354 K sia, considerando per le reazioni una molecolarità comparabile, relativamente inferiore (in percentuale) rispetto a quella sintetizzata negli altri due. Infine queste bande risultano piuttosto irregolari. Questi fatti, uniti alla quantità molto minore di etilene consumato nell'esperimento a 354 K, non permettono l'integrazione delle aree con una sensibilità sufficientemente elevata da apprezzarne l'evoluzione temporale, nell'intervallo di tempo studiato per questo esperimento.

Di seguito sono riportati i dati sperimentali e le varie interpolazioni effettuati utilizzando le equazioni 5.4 e 5.3. Si ottengono i parametri riportati nella seguente tabella riassuntiva.

Temperatura	log k	m
(K)		
414	-24.1	8.11
423	-26.0	9.18

Tabella 5.2: Valori ottenuti per log k ed m dall'analisi dei dati con metodo Buback



Figura 5.8: Interpolazione dei dati sperimentali con il metodo utilizzato da Buback. Nel pannello a sinistra è presente l'evoluzione temporale della cinetica, sono state integrate le aree delle bande relative i modi $\nu_5 + \nu_{12} \in \nu_2 + \nu_9$ dell'etilene a T = 414K, P = 1.5GPa. La curva di interpolazione è quella riportata nell'equazione 5.4, con coefficiente pari a $\beta = 0.324$. Nel pannello a destra invece è presente il grafico log-log della velocità v contro l'area integrata delle precedenti bande. La regressione lineare è in accordo con l'equazione 5.3, dove il termine "log $[C_2H_2]$ " viene sostituito da "log [Int.ABS]".



Figura 5.9: Interpolazioni come in figura 5.8, per l'esperimento condotto a T = 423K, P = 1.5GPa.

Dalla spettroscopia vibrazionale è possibile ricavare velocemente diverse informazioni riguardanti la cristallinità del prodotto, anche se un'analisi maggiormente precisa e più diretta è la diffrazione ai raggi-X. Per quanto riguarda i tre esperimenti svolti, sia i pattern di diffrazione, sia gli spettri vibrazionali, risultano essere sostanzialmente indistinguibili fra loro.

Nella figura 5.10 è presente lo spettro IR del polimero sintetizzato alle condizioni di 423 K ed 1.5 GPa.



Figura 5.10: Spettro acquisito a T_{amb} del campione di polietilene sintetizzato a 423 K ed 1.5 GPa.

Sono visibili due doppietti caratteristici della porzione cristallina situati rispettivamente a 725 e 1440 cm⁻¹, dovuti allo splitting di Davidov dei modi di rocking e bending CH₂. Questi doppietti (come è possibile osservare meglio nell'ingrandimento) risultano essere ben risolti, peculiarità del solo polieti-lene ad alta densità. Nella zona compresa tra 1240 e 1440 cm⁻¹ dovrebbero

essere presenti delle deboli bande dovute ai difetti gauche del polietilene (Figura 3.9), nel presente spettro essi si confondono con il rumore di fondo e ciò denota una elevatissima qualità del prodotto, con pochi difetti conformazionali. Altre bande che non compaiono negli spettri acquisiti sono quelle relative ai gruppi metilici (umbrella mode), ciò suggerisce una scarsissima e non rilevabile presenza di gruppi terminali, ovvero catene molto lunghe e poco ramificate. Queste conclusioni sono ulteriormente supportate dalla mancanza di assorbimenti relativi allo stretching CH di carboni insaturi, che potrebbero andarsi a sostituire ai gruppi metilici come terminazioni delle catene.



Figura 5.11: Deconvoluzione dei segnali relativi alle bande dovute ai modi di CH_2 bending. Sono indicati rispettivamente con C_1 e C_2 gli assorbimenti della frazione cristallina, mentre con A_1 ed A_2 quelli relativi alla frazione amorfa.

Un'ultima informazione relativa alla qualità del polimero, che può essere ottenuta dall'analisi vibrazionale infrarossa, corrisponde al rapporto delle intensità delle bande situate a 1462.6 e 1473.1 cm⁻¹. Come riportato in sezione 3.3, in un cristallo di polietilene perfettamente ortorombico, costituito da soli legami in posizione trans, il rapporto tra le intensità (aree integrate) della banda a più alta frequenza su quella a più bassa frequenza, entro l'approssimazione del gas orientato, dovrebbe essere pari d 1.2333. Per quanto riguarda i campioni ottenuti nel presente lavoro, la regione spettrale in questione è stata riprodotta adattando queste con quatto funzioni Pseudo Voigt. Il numero delle funzioni utilizzate è dovuto alla presenza di un ulteriore doppietto che va a sovrapporsi a quello studiato, di intensità molto più debole e dalla forma maggiormente slargata, le cui bande cadono a 1445.6 e 1467.0 cm⁻¹. Quest'ultimo è dovuto al polietilene amorfo. La deconvoluzione effettuata ed i relativi valori delle aree integrate, sono riportate in figura 5.11, da cui si ricava un valori pari ad 1.2419 per quanto riguarda il rapporto delle aree (C_2/C_1) . Questo valore risulta in ottimo accordo a quanto atteso per un cristallo di polietilene perfettamente ortorombico.

Per quanto riguarda la spettroscopia Raman, è riportato un confronto fra gi spettri di polietilene ad alta densità (HDPE), bassa densità (LDPE), e quello sintetizzato alle condizioni di 340 K ed 1.5 GPa (Figura 5.12). Le bande migliori per confrontare gli spettri sono evidenziate da una segmento tratteggiato, e sono comprese tra i 1060 e 1100 cm⁻¹ e tra i 1300 ed i 1330 cm⁻¹. Le larghe bande che qua compaiono, sono dovute ai difetti cristallini del polietilene, e si attende che siano tanto più intense quanto minore è la densità del polimero. Nel prodotto sintetizzato anche questi assorbimenti risultano poco percettibili.

Infine, nell'analisi della struttura dei cristalli di polietilene sintetizzato,



Figura 5.12: Confronto di spettri Raman tra polietilene commerciale e polietilene sintetizzato. I segmenti tratteggiati indicano le regioni degli spettri in cui maggiormente sono osservabili le bande relative alla frazione amorfa.

la miglior misura viene svolta per mezzo di diffrazione ai raggi-X.

In figura 5.13 è riportato il pattern ADXRD del polimero sintetizzato alle condizioni di 423 K ed 1.5 GPa. Questo è caratterizzato da due picchi situati a 9.868° ed 10.963° che dominano il pattern di diffrazione. Essi vengono assegnati alle riflessioni (110) e (200) rispettivamente che, utilizzando le impostazioni standard relative ad una struttura ortorombica P_{nam} , sono attese per 9.829° ed 10.883°. Le costanti di cella impiegate corrispondono ad a = 7.48 Å, b = 4.97 Å e c = 2.55 Å, dove l'asse c è diretta parallelamenteall'asse della catena. La corrispettiva spaziatura <math>d è 4.138 e 3.730 Å, valore da confrontarsi con il polietilene ad alta densità, che presenta valori compresi tra 4.11-4.14 Å e 3.70-3.75 Å. Un aspetto molto rilevante consiste nella completa assenza nel pattern di ulteriori picchi relativi ad altre configura-



Figura 5.13: Pattern di diffrazione ADXRD del polimero sintetizzato alle condizioni di 423 K ed 1.5 GPa. Il fondo dello spettro è stato corretto sottraendovi i segnali dovuti alle incudini di diamante.

zioni. Nella regione delle riflessioni (110) e (200) infatti sono generalmente presenti contributi dovuti ad altre strutture, come tre picchi dovuti alla fase monoclina A2/m. Questa fase è termodinamicamente stabile solo per pressioni superiori a 14 GPa, ma è normalmente visibile negli spettri dei polimeri sintetizzati in quanto stabilizzata in alcune zone del polietilene sottoposte a stress conformazionale. Infine si attenderebbe un picco largo dovuto essenzialmente alla presenza di difetti conformazionali, non presente nei pattern di diffrazione dei tre esperimenti svolti.

Capitolo 6

Discussione

I risultati presentati possiedono rilevanza sia dal punto di vista applicativo, sia dal punto di vista fondamentale. E' stato determinato per la prima volta il confine di instabilità dell'etilene fluido, inoltre è stato sintetizzato un polimero di elevatissima qualità. Quest'ultimo fatto non è sorprendente, in quanto la sintesi è stata condotta in condizioni ottimali per la crescita delle catene e per la formazione di un cristallo senza difetti conformazionali, ovvero all'interno di un fluido. Oltre al polietilene sintetizzato nel corso di questi esperimenti, un altro polimero degno di nota è quello prodotto per foto-induzione (Sezione 3.6), anche esso senza l'utilizzo di solventi, catalizzatori od iniziatori radicalici di sorta [15, 14]. Nonostante questo, dal confronto dei dati spettroscopici, in particolare dall'analisi delle bande dovute ai difetti conformazionali, alle terminazione ed alle ramificazioni, risulta evidente che il polimero sintetizzato nel corso di questi esperimenti sia di qualità ancora maggiore. Non si nota alcuna sostanziale differenza tra gli spettri del polietilene sintetizzato alle tre diverse temperature, nonostante si osservi una sistematica diminuzione di n ed aumento di k all'aumentare della temperatura. L'andamento di n suggerisce un aumento della dimensionalità del processo, ovvero un aumento delle ramificazioni presenti nelle catene al diminuirsi della temperatura, fenomeno probabilmente correlato alla diminuzione della velocità di reazione. Altre reazioni termiche precedentemente studiate, che implicano una reattività dovuta alla formazione di specie biradicaliche, hanno portato essenzialmente alla formazione di oligomeri, come ad esempio per lo stirene a pressione ambiente ed alta temperatura [36], o nelle trasformazioni del propene [18] e dell'isopropene [19]. Anche per questi motivi risulta rilevante l'ottenimento di un polimero di alta qualità, per mezzo di una reazione temica.

Grazie alle cinetiche misurate ad 1.5 GPa a differenti temperature, è stato possibile ricavare informazioni per quanto riguarda il meccanismo della reazione ed altri fondamentali aspetti, come il profilo termodinamico di questa. La pressione scelta consente l'investigazione di un largo intervallo di temperature, inoltre differisce dalla pressione indagata nei lavori di Buback (0,2 GPa) [12, 13] permettendo così una comparazione dei due esperimenti, da cui ricavare informazioni che possono chiarire l'effetto della pressione nella reazione di polimerizzazione.

Utilizzando il metodo di Avrami è stata calcolata un'energia di attivazione pari a $31.5 \pm 1.1 \, kJ/mol$. Questo valore è abbastanza inferiore rispetto a quello ottenuto da Buback nella polimerizzazione termica (condotta a 0.2 GPa), ovvero pari a $136 \pm 6 \, kJ/mol$. Al contrario il valore trovato è ben confrontabile a quello riportato per la reazione fotoindotta da radiazione UV $(37 \pm 8 \, kJ/mol)$ [12]. Per comparare i dati sperimentali, è stata svolta una trattazione analoga a quella sviluppata da Buback [12, 13], separando quindi l'energia di attivazione nella somma di tre contributi (Paragrafo 3.4.2): uno dovuto all'energia di iniziazione E_i , uno dovuto all'energia di propagazione E_p ed infine uno dovuto all'energia di terminazione E_t . Detto questo è possibile scrivere:

$$E_{tot} = \frac{1}{2}E_i + E_p - \frac{1}{2}E_t$$

Buback adottò un valore pari a $31.4 \pm 6 \, kJ/mol$ per descrivere il termine $E_p - \frac{1}{2}E_t$, valore dedotto [13] da dati riportati in letteratura [22, 32, 54], ricavando così per l'energia di iniziazione un valore pari a $209, 8 \pm 12 \, kJ/mol$. Seguendo lo stesso procedimento, per quanto riguarda gli esperimenti effettuati nel presente lavoro, si ricava $E_i \sim 0 kJ/mol$. Tuttavia ciò non significa necessariamente che l'energia di iniziazione nelle sintesi svolte sia nulla, è possibile ragionevolmente ipotizzare infatti, che il termine relativo all'energia di propagazione diminuisca all'aumentare della pressione. In tal caso il valore nullo ottenuto per E_i potrebbe risultare sottostimato. Ciò nonostante l'energia di iniziazione risulterebbe comunque sensibilmente più piccola rispetto a quella ottenuta da Buback. Una variazione consistente dell'energia di attivazione in funzione della pressione, particolarmente per quanto riguarda quella di iniziazione, non è in ogni caso imprevedibile. Infatti, sottoponendo le molecole di reagente ad una forte pressione, ne viene profondamente modificata la struttura elettronica. Non risulta quindi sorprendente il valore nullo ottenuto per l'energia di iniziazione. Riducendo le distanze intermolecolari e minimizzando l'ingombro sterico, la barriera energetica che separa i reagenti dai prodotti, può essere notevolmente ridotta fino al completo (o quasi) abbattimento di questa. Nella fase fluida l'energia necessaria allo stadio di iniziazione, essenzialmente è dovuta alla barriera che deve essere superata per permettere le rotazioni interne alle molecole, impedite dalla presenza del doppio legame. Il valore nullo di questa può essere interpretato come una preventiva strutturizzazione del fluido, dovuta all'alta densità del sistema, indotta dall'alta pressione. Le molecole già predisposte in una geometria idonea alla polimerizzazione, non dovranno superare la barriera relativa alla torsione del legame C-C.

Anche nel caso della reazione fotoindotta viene ricavato da Buback un valore nullo per E_i . Nei suoi esperimenti la fotopolimerizzazione è stata indotta da irraggiamento UV, alla pressione di 0,2 GPa ed in un intervallo di temperature compreso tra 470 e 500 K [12]. In questo caso il valore di E_i nullo può essere spiegato sulla base del meccanismo di attivazione fotochimica della reazione, evidenziato nello studio della polimerizzazione indotta da assorbimento a due fotoni verso lo stato eccitato π^* [14, 15]. Il fenomeno porta ad accrescere la caratteristica sp^3 degli atomi di carbonio, riducendo ad 1 l'ordine del legame. Ciò causa lo stiramento delle molecole ed una torsione lungo l'asse C-C di 90° (gruppo puntuale D_{2d}), portando il sistema alla minimizzazione delle interazioni repulsive nei confronti delle molecole prime vicine, e rendendo l'etilene un classico esempio di specie biradicalica [33]. A causa dell'alta densità dell fluido, queste specie radicaliche innescano molto efficacemente e velocemente una reazione con i monomeri primi vicini, agendo da iniziatori per la reazione di polimerizzazione.

Questo fenomeno supporta l'ipotesi precedente sul meccanismo della reazione termica studiata nel presente lavoro, suggerendo che le condizioni di alta densità, unite all'alta temperatura del fluido, portino il sistema in condizioni per le quali viene favorito lo spostamento lungo la coordinata di torsione nello stato fondamentale dell'etilene. Ciò porta conseguentemente ad una riduzione della caratteristica π del legame carbonio-carbonio, ed alla formazione di una specie biradicalica, come precedentemente detto nel caso di irraggiamento luminoso. In analogia quindi, la specie reattiva formata, agirà da iniziatore radicalico nei confronti dei monomeri vicini conducendo, in termini di energia, all'abbattimento delle barriere dovute agli stadi di iniziazione e propagazione delle catene.

Per quanto riguarda l'ordine di reazione, il valore per m trovato da Buback a 0.2 GPa, va da 2 (reazione fotoindotta) a 2.5 (reazione termica), il che corrisponde ad un ordine di reazione rispettivamente uguale a 2 ed a 3 [12, 13]. Negli esperimenti svolti nel presente lavoro invece, si calcolano valori per m compresi nell'intervallo tra 8 e 9, molto superiori a quelli ottenuti da Buback e corrispondenti rispettivamente ad un ordine di reazione pari a 14 e 16. Il significato dei dati ottenuti non risulta completamente chiaro. Esso dovrebbe essere relazionato al numero di molecole che interagiscono nei primi stadi della reazione. Considerando quanto ricavato dagli esperimenti svolti in questo lavoro, insieme ad i risultati ottenuti da Buback, si suppone che il processo diventi tanto più cooperativo, tanto maggiore è la densità (pressione) del sistema.

Capitolo 7

Conclusioni

Nel corso del presente lavoro è stata determinata la soglia di instabilità dell'etilene fluido tramite spettroscopia FTIR, le analisi sono state condotte nell'intervallo di pressioni compreso tra 0.4 ed 1.5 GPa e di temperature compreso tra 336 e 423 K. Questo confine è stato determinato per mezzo di un riscaldamento quasi isobaro del campione, che ha permesso la definizione di una soglia oltre la quale l'etilene fluido reagisce spontaneamente, formando polietilene ortorombico. L'unica eccezione consiste in una piccola regione al di sotto di 0.2 GPa, nella quale il polietilene formato si trova a condizioni (P,T) per le quali anch'esso è in forma fluida, producendo una soluzione omogenea di etilene-polietilene. Per quanto riguarda la restante porzione del diagramma, l'etilene fluido polimerizza in una regione di condizioni per le quali è stabile una fase cristallina del polimero, con struttura ortorombica P_{nam} (Figura 5.3).

Alle condizioni di esercizio degli esperimenti svolti, il polimero sintetizzato è caratterizzato da proprietà sorprendenti. Sia per quanto riguarda l'analisi di diffrazione ai raggi-X, sia per quanto riguarda lo studio della spettroscopia vibrazionale, ed il rapporto tra le intensità degli assorbimenti IR relativi ai modi di CH_2 bending, si ottengono indizi riguardanti la presenza di un cristallo esente da difetti e, nei limiti della sensibilità degli strumenti, costituito da catene polimeriche ideali.

Le cinetiche di reazione sono state studiate ad 1.5 GPa, in un intervallo di temperature compreso tra i 354 e 423 K, accessibile per lo studio della reazione. Le alte temperature non hanno influito sulla qualità degli spettri. Sono state ricavate le costanti di velocità k nei tre esperimenti condotti, in accordo con il modello di Avrami e, per mezzo di successive analisi dei dati, è stata calcolata per la reazione un'energia di attivazione pari a $31.5 \pm 1.1 \, kJ/mol$, attribuibile agli stadi di propagazione e terminazione. Per l'energia di iniziazione è stato ricavato un valore nullo, attribuito al particolare meccanismo di reazione. Da una semplice analisi cinetica, condotta in linea con gli esperimenti di Buback a scopo comparativo [12, 13], nella quale è stata seguita l'evoluzione temporale di alcune bande di assorbimento IR attribuite al monomero, si è mostrato un considerevole aumento della molecolarità del processo all'aumentare della pressione. Operando da 0.2 ad 1.5 GPa viene coinvolto un numero sempre maggiore di molecole, l'energia di iniziazione tende a zero e ciò porta ad un processo collettivo nel quale l'alta densità (pressione) del sistema gioca un ruolo fondamentale nella strutturizzazione del fluido, favorendo la reazione. Si è ipotizzato che l'elevata densità abbia portato ad una forte perturbazione della struttura elettronica del monomero, causando la torsione della molecola lungo l'asse del legame C-C, con conseguente rottura del legame π e formazione di una specie biradicalica agente da iniziatore. Questo meccanismo è ipotizzato dall'analogia con gli esperimenti di fotopolimerizzazione dell'etilene [12, 15, 14], nei quali il fenomeno però è dovuto ad un processo di assorbimento a due fotoni.

Elenco delle tabelle

3.1	Principali proprietà dell'etilene.	20
3.2	Classificazione del polietilene in funzione della densità	24
3.3	Modi vibrazionali attivi in IR (u) e Raman (g) relativi al polie-	
	tilene. L'apice "a" indica dati relativi agli spettri ottenuti a	
	5 K, tutti gli altri si riferiscono a ${\rm T}_{\rm amb}$ mentre l'apice "b" che	
	affianca la frequenza indica una banda relativa alla frazione	
	amorfa	29
3.4	Equazioni che regolano la crescita dei nuclei per una reazione	
	controllata dalla superficie della fase	42
3.5	Significato chimico dei valori assunti dal parametro adimen-	
	sionale n	43
4.1	Configurazioni di sorgenti, beam splitter e rivelatori per lo	
	spettrometro FTIR Bruker IFS-120HR	64
5.1	Parametri ottenuti dai dati sperimentali, in accordo con l'e-	
	quazione 5.1	78
5.2	Valori ottenuti per log k ed m dall'analisi dei dati con metodo	
	Buback	81

Elenco delle figure

1.1	Istogramma di alcune pressioni.	6
1.2	Pressioni caratteristiche dei vari strati della Terra	7
2.1	Componente DAC, incudine di diamante e relativo alloggio	12
2.2	Facce piccole parallele delle incudini.	13
2.3	Assorbimento di radiazione dovuta a diamante tipo IIa	14
2.4	Dipendenza tra velocità di reazione e pressione. Il grafico mo-	
	stra la dipendenza tra k e P per diversi valori di ΔV^{\neq} (da -50	
	a -10). I dati sono stati ottenuti a temperatura ambiente $\ .$.	18
3.1	Principali orbitali atomici dei vari atomi componenti l'etile-	
	$\mathit{ne.}$ Sono evidenziati gli orbitali atomici che partecipano alla	
	formazione degli orbitali molecolari σ e $\pi.$	19
3.2	Porzione del diagramma di fase dell'etilene. I simboli pieni	
	rappresentano i confini fra le diverse fasi. I simboli vuoti invece	
	si riferiscono alle condizioni di T e P nelle quali la reazione di	
	polimerizzazione è stata studiata in precedenti lavori [15]	21
3.3	Evoluzione degli spettri IR dell'etilene per alcuni incrementi	
	<i>di pressione [15].</i>	22
3.4	Modello 3D di tratto lineare di polietilene	23

3.5	Spettri IR relativi ad alcuni stadi della polimerizzazione del-	
	l'etilene	26
3.6	Parziale ingrandimento della figura 3.5	27
3.7	Assegnazione dei vari modi vibrazionali Spettro etilene in DAC,	
	$\simeq 1$ GPa	28
3.8	Spettro relativo ad un recuperato (acquisito in DAC). Sono	
	indicate le assegnazioni relative alle bande del polietilene	30
3.9	Alcuni assorbimenti IR dovuti alle varie strutture del polie-	
	tilene. Le frecce rosse indicano bande dovute al polietilene	
	amorfo, quelle blu invece sono relative alla fase con struttura	
	monoclina. Le altre bande indicano polietilene con struttura	
	cristallina ortorombica $(P_{nam}).\ .\ .\ .$	31
3.10	Sequenza di acquisizioni relative alla reazione di polimerizza-	
	zione, zona overtone. Sono evidenziate con frecce le bande	
	utilizzate relative all'etilene.	44
3.11	$Evoluzione \ temporale \ dell'assorbimento \ delle \ bande \ relative \ a$	
	stretching CH. I dati sono stati riprodotti con il modello di	
	Avrami come da paragrafo 3.4.1, nella figura sono presenti i	
	parametri ricavati.	47
3.12	$Cella\ cristallina\ dell'etilene\ compressa\ anisotropicamente.\ L'im-$	
	magine rappresenta un cristallo nella fase I $(P2_1/n,C_{2h},{\rm Z=}2)$	
	riprodotto per 99 K e 0.2 GPa. Le varie costanti sono: $a=$	
	$4.506 \mathring{A}, \; b \; = \; 5.558 \mathring{A} \; \mathrm{e} \; c \; = \; 3.977 \mathring{A}.$ L'angolo monoclino è	
	$\beta=94.4^\circ$ mentre le orientazioni dell'asse dell'etilene nei con-	
	fronti dell'asse a e del piano ab risultano essere rispettivamente	
	di 36° e di 14.6°	49

3.13	Effetto dell'irraggiamento nella polimerizzazione dell'etilene.	
	Per ogni spettro è riportata la potenza della radiazione ed il	
	tempo di irraggiamento. Il riquadro rappresenta lo spettro di	
	assorbimento UV dell'etilene misurato ad 1 GPa	51
3.14	Pasticca di HDPE ottenuta ad alta pressione per mezzo di	
	irraggiamento ultravioletto	53
4.1	Membrane Diamond Anvil Cell, componenti principali. Dal-	
	l'alto verso il basso è possibile osservare rispettivamente: il	
	tubo capillare con microvalvola, il cappello, la membrana con	
	relativa guarnizione protettiva, l'alloggio del diamante mobile	
	ed infine la base avvitabile contenente il diamante fisso	56
4.2	Elettroerosore	57
4.3	Particolare della zona portacampione. Si noti il foro porta-	
	campione e l'impronta delle incudini dovuta al processo di	
	indenting.	57
4.4	Particolare gasket.	58
4.5	Cella per Cryo-loading	60
4.6	Struttura cristallina del Corindone.	62
4.7	Bruker IFS-120HR, componenti principali	64
4.8	Rappresentazione schematica dello FTIR IFS-120HR	66
4.9	Raman, motorizzazione cella ed ingresso rilevatori.	67
4.10	Particolare telecamere ed obiettivo.	68
5.1	Confronto tra gli sepettri IR misurati a 0.4-0.5 GPa durante	
	un riscaldamento isobaro.	71

- 5.2 Evoluzione temporale dello spettro dell'etilene. Gli spettri sono stati acquisiti a 423 K e 1.5 GPa. Nello spettro colorato in rosso compaiono le prime bande del polietilene. La taccia più in basso invece è relativa al campione di etilene puro. 72

5.7	Regressione lineare dell'evoluzione di $\log k$ contro $1/T$. I pa-	
	rametri della retta sono riportati nel grafico.	79
5.8	Interpolazione dei dati sperimentali con il metodo utilizzato da	
	Buback. Nel pannello a sinistra è presente l'evoluzione tem-	
	porale della cinetica, sono state integrate le aree delle bande	
	relative i modi $\nu_5 + \nu_{12}$ e $\nu_2 + \nu_9$ dell'etilene a $T = 414K$,	
	P = 1.5 GPa. La curva di interpolazione è quella riportata	
	nell'equazione 5.4, con coefficiente pari a $\beta=0.324.$ Nel pan-	
	nello a destra invece è presente il grafico log-log della velocità	
	\boldsymbol{v} contro l'area integrata delle precedenti bande. La regres-	
	sione lineare è in accordo con l'equazione 5.3, dove il termine	
	"log $[C_2H_2]$ " viene sostituito da "log $[Int.ABS]$ "	82
5.9	Interpolazioni come in figura 5.8, per l'esperimento condotto	
	$a T = 423K, P = 1.5GPa. \dots \dots$	83
5.10	Spettro acquisito a T_{amb} del campione di polietilene sintetizzato	
	a 423 K ed 1.5 GPa	84
5.11	Deconvoluzione dei segnali relativi alle bande dovute ai modi	
	$di\ CH_2\ bending.$ Sono indicati rispettivamente con C_1 e C_2 gli	
	assorbimenti della frazione cristallina, mentre con \mathbf{A}_1 ed \mathbf{A}_2	
	quelli relativi alla frazione amorfa	85
5.12	Confronto di spettri Raman tra polietilene commerciale e po-	
	lietilene sintetizzato. I segmenti tratteggiati indicano le regio-	
	ni degli spettri in cui maggiormente sono osservabili le bande	
	relative alla frazione amorfa	87
5.13	Pattern di diffrazione ADXRD del polimero sintetizzato alle	
	$condizioni\ di\ 423\ K\ ed\ 1.5\ GPa.$ Il fondo dello spettro è stato	
	corretto sottraendovi i segnali dovuti alle incudini di diamante.	88

Ringraziamenti

Un primo grazie va con dovere, ma soprattutto piacere, al mio professore e relatore Roberto Bini. Se questa tesi è stata scritta è solo grazie alla sua grande pazienza, sia nelle spiegazioni che mi ha dato, sia nelle innumerevoli delucidazioni, sia nel correggere tutto quanto ciò che ho scritto. In ultimo ma non meno importante luogo, per aver contribuito nel farmi appassionare a questa bellissima branca della chimica.

Un altro doveroso, se non necessario ringraziamento, va ai dottori Matteo Ceppatelli e Demetrio Scelta, entrambi indispensabili guide del mio percorso ed instancabili scienziati. Essi sarebbero in grado di tirar su un laboratorio svuotando il mio garage, ed i grandi insegnamenti che mi hanno dato son stati dovuti solo in parte alle parole. Ascoltando i consigli di tutti loro, mi sento sicuro ad affermare che spesso nulla in confronto sia il valore delle incudini (Sezione 4.1).

Detto questo non mi rimane che ringraziare tutto il resto dello staff del LENS con cui son venuto a contatto, soprattutto per quanto riguarda la loro grande simpatia.

Ringraziamenti

Questi altri ringraziamenti son più indiretti ma dovuti in egual misura. A dire il vero son molto più difficili dei precedenti, non solo perchè è impossibile quantificarli, ma anche in quanto le persone che dovrei nominare mi farebbero spender tutti i risparmi nella stampa delle pagine da aggiungere alla tesi. Ho deciso quindi di non mettere il nome di nessuno, ma di limitarmi a ringraziare tutti, ed ognuno capirà.

Innanzi tutto ringrazio i miei genitori, che mi hanno supportato ed anche finanziato fino ad ora, ringrazio mia nonna che sarà felicissima ed orgogliosa della mia laurea in "economia e commercio". Ringrazio anche gli altri miei nonni, che non son qua ma è come se lo fossero, così come ringrazio la mia adorata cuginetta, i miei zii ed il resto della famiglia. Ringrazio chi ha studiato con me, così tanto da perdere i capelli. Ringrazio chi non ha studiato con me, ma mi ha trascinato fuori casa. Ringrazio tutti i miei amici, che con l'università non c'entrano nulla. Ringrazio i compagni di corso (prima amici, solo dopo "colleghi"), in particolare i membri (e l'ex membro, l'SDA) di B.G., a cui auguro con affetto di brc.vvi.dhn. Ringrazio anche i miei coinquilini, quelli attuali certamente, ma anche quello brizzolato. Ringrazio il mio compagno di stanza, soprattutto per le graziose perle che mi fornisce e per i variopinti aneddoti che quotidianamente regala, ed anche quell'altro, quello che alla fine (ma prorprio alla fine) i soldi per le bollette li mette sempre. Ringrazio tutte le P.G., altro gruppo ormai storico, sia lo sceriffo sia i suoi nobili adepti. Un immenso ed importantissimo grazie va ad una certa particella, che contro le leggi dell'equilibrio ancora mi è legata ed ogni giorno mi s(o)upporta.

In generale, ringrazio chiunque mi abbia supportato in questi anni. E con tali ringraziamenti, concludo questa esperienza.

Bibliografia

- Y. Akahama, H. Kawamura, D. Hausermann, M. Hanfland, O. Shimomura, Phys. Rev. Lett., 1995, 74, 4690–4693.
- [2] G. Amandola, V. Terreni, Analisi chimica strumentale e tecnica, 1995, Masson Scuola.
- [3] N.W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, 1976, New York, Holt, Rinehart and Winston.
- [4] P. Atkins, J. De Paula, *Phisical Chemistry*, 2006, Oxford, University Press.
- [5] M. Avrami, Kinetics of Phase Change. I General Theory, J. Phys. Chem., 1939, 7, 1103-1112.
- [6] M. Avrami, Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei, J. Phys. Chem., 1940, 8, 212-224.
- [7] M. Avrami, Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III, J. Phys. Chem, 1941, 9, 177-184.
- [8] D. C. Bassett, S. Block, G. J. Piermarini, J. Appl. Phys., 1974, 45, 4146.

BIBLIOGRAFIA

- [9] D. C. Bassett, B. Turner, Nature, 1972, 240, 146.
- [10] C. W. Bunn, Trans. Faraday Soc., 1939, **35**, 482.
- [11] C. Brecher, R. Halford, J. Chem. Phys., 1961, 35, 1109.
- M. Buback, Spectroscopic Investigation of the High Pressure Ethylene Polymerization, Z. Naturforsch, 1984, 39a, 399-411.
- M. Buback, The High Pressure Polymerization of Pure Ethylene, Makromol. Chem., 1980, 181, 373-382.
- [14] M. Ceppatelli, R. Bini, Light Induced Catalyst and Solvent Free High Pressure Synthesis of High Density Polyethylene at Ambient Temperature, Macromol. Rapid Commun., 2014, 35, 787-793.
- [15] D. Chelazzi, M. Ceppatelli, M. Santoro, R. Bini, V. Schettino, Pressure-Induced Polymerization in Solid Ethylene, J. Phys. Chem. 2005, 109, 21658-21663.
- [16] D. Chelazzi, M. Ceppatelli, M. Santoro, R. Bini, V. Schettino, High-Pressure synthesis of crystalline polyethylene using optical catalysis, Nature, 2004, 3, 470-475.
- [17] M. Citroni, M. Ceppatelli, R. Bini, V. Schettino, Laser-induced selectivity for dimerization versus polymerization of butadiene under pressure, Science, 2002, 295, 2058-2060.
- [18] M. Citroni, M. Ceppatelli, R. Bini and V. Schettino, J. Chem. Phys., 2005, **123**, 194510.
- [19] M. Citroni, M. Ceppatelli, R. Bini and V. Schettino, J. Phys. Chem., 2007, B111, 3910.

BIBLIOGRAFIA

- [20] D. A. Dows, J. Chem, Phys., 1961, 36, 2836.
- [21] H. G. Drickamer, C. W. Frank, Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids, 1973, Chapman and Hall, London.
- [22] P. Ehrlich, R. N. Pittilo, J. Polym. Sci., 1960, 43, 389.
- [23] L. Fontana, M. Santoro, R. Bini, D. Q. Vinh, S. Scandolo, *High-pressure vibrational proprieties of polyethylene*, J. Chem. Phys., 2010, 133, 204502.
- [24] A. Gedanken, N. A. Kuebler, M. B. Robin, An MPI search for the $\pi \rightarrow 3p$ Rydberg states of ethylene, J.Chem. Phys., 1982, **76**, 46–52.
- [25] A. F. Goncharov, E. Gregoryanz, H. Mao, Z. Liu, R. J. Hemley, Phys. Rev. Lett., 2000, 85, 1262–1265.
- [26] F. A. Gorelli, L. Ulivi, M. Santoro, R. Bini, Phys. Rev. B, 1999, 60, 6179.
- [27] M. Hikosaka, K. Tsukijima, S. Rastogi, A. Keller, Polymer, 1992, 33, 2502.
- [28] M. Hikosaka, S. Miniomura, T. Seto, Jpn. J. Appl. Phys., 1980, 19, 1763.
- [29] Hulbert, S. F. J. Br. Ceram. Soc., 1969, 6, 11.
- [30] V. Iota, C. S. Yoo and H. Cynn, Science, 1999, **283**, 1510–1513.
- [31] T. Ito, H. Marui, Polym. J. (Tokio, Jpn), 1971, 2, 768.

BIBLIOGRAFIA

- [32] A. D. Jenkins, A. Ledwith (eds.), Reactivity Mechanism, and Structure in Polymer Chemistry, 1974, New York, Jhon Wiley & sons.
- [33] M. Klessinger, J. Michl, Excited States and Photochemistry of Or- ganic Molecules, 1995, VCH, New York.
- [34] J. van Kranendonk, Physica, 1959, **25**, 1080.
- [35] P. Loubeyre, R. Le Toullec, J. P. Pinceaux, Phys. Rev. B., 1992, 45, 12844
- [36] F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 1289.
- [37] F. Moshary, N. H. Chen, I. F. Silvera, Phys. Rev. B, 1993, 62, 3604.
- [38] NASA/WMAP Science Team (24 January 2014). "Universe 101: What is the Universe Made Of?". NASA. Retrieved 2015-02-17.
- [39] G. J. H. van Ness, A. Vos, Acta Crystallogr., 1979, **B35**, 2593.
- [40] R. Noyori (ed.), Supercritical Fluids, Chem. Rev., 1999, 99.
- [41] A. J. Peacock, Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications, 2000, 57, Plastics engineering, CRC Press.
- [42] J. J. Ploskonka, R. A. Gsell, H. L. Stein, Characterization and Properties of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene, 1998, ASTM International.
- [43] W. Press, J. Eckert, J. Chem. Phys, 1961, 65, 4362.
- [44] L. van der Putten, J. A. Schouten, N. J. Trappeniers, High Temp.-High Press., 1986, 18, 255.

- [45] B. M. Riggleman and H. G. Drickamer, J. Chem. Phys., 1963, 38, 2721–2724.
- [46] R. Robertson, J. J. Fox and A. E. Martin, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A, 1934, 232, 463.
- [47] K. E. Russell, B. K. Hunter, R. D. Heyding, Polymer, 1997, 38, 1409.
- [48] M. Santoro, Optical Spectroscopy at High Pressure, in High-Pressure Physics, 2012, edited by J. Loveday, Scottish Graduate Series, CRC Press; New Yoirk, 111- 129.
- [49] V. Schettino, R. Bini, M. Ceppatelli, L. Ciabini and M. Citroni. Chemical Reactions at Very High Pressure, 2005, ChemInform, 36(40).
- [50] V. Schettino, and R. Bini. Constraining Molecules at the Closest Approach: Chemistry at High Pressure. ChemInform, 2007, 38(33).
- [51] T. Seto, T. Hara, K. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys., 1968, 7, 31.
- [52] J. Smukala, R. Span and W. Wagner, J. Phys. Chem. Ref. Data 29, 2000, 1053.
- [53] D. Skoog, F. Holler, S. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 2009, Napoli, EdiSES S.r.l..
- [54] J. M. Tedder, The Reactivity of Free Radicals, in [32].
- [55] T. Yamamoto, H. Miyaji, K.Asai, Jpn. J. Appl. Phys., 1977, 16, 1891.
- [56] M. Yasuniwa, R. Enoshita, T. Takemura, Jpn. J. Appl. Phys., 1976, 15, 1421.
BIBLIOGRAFIA

- [57] L. Serrano-Andrès, M. Merchàn, I. Nebot-Gil, R. Lindh, B. O. Roos, Towards an accurate molecular-orbital theory for excited-states: ethene, butadiene, and hexatriene, J. Chem. Phys., 1993, 98, 3151–3162.
- [58] K. Syassen, *High Pressure Research* 2008, **28(2)**, 75.
- [59] N. J. Trappeniers, F. A. S. Ligthard, *Chem. Phys. Lett.*, 1973, 19(4), 465.
- [60] V. Villavecchia, G. Eigenmann, I. Ubaldini, Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata, 1975, 5, Hoepli editore.
- [61] K. S. Whiteley, T. G. Heggs, H. Koch, R. L. Mawer, W. Immel, *Polyolefins*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.
- [62] H. Wieldraijer, J. A. Schouten, N. J. Trappeniers, *High Temp.-High Press.*, 1983, 3, 470.
- [63] B. A. Williams, T. A. Cool, Two-photon spectroscopy of rydberg states of jet-cooled C₂H₄ and C₂D₄, J. Chem. Phys., 1991, **94**, 6358–6366.
- [64] G. Zerbi, M. del Zoppo, Modern Polymer Spectroscopy, 1999, (Wiley-VCH, Weinheim), 87-206.