Università degli Studi di Napoli "Federico II"

Scuola Politecnica e delle Scienze di Base Area Didattica di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Dipartimento di Fisica "Ettore Pancini"



Laurea triennale in Ottica e Optometria

Filtri polarizzatori a base di materiali polimerici

Relatore: Prof. Oreste Tarallo Candidata:

Borrelli Francesca Matricola: M44000087

A.A. 2017/2018

Indice

Intro	luzione4
Capit 1.1 1.1.1 1.2 1.2.1	olo 1 Luce e polarizzazione
Capit 2.1 2.1.1 2.1.2 2.2 2.1.2	polo 2 Polimeri 15 Polimeri vinilici
Capit 3.1 3.2 • • 3.3	blo 3 Materiali e metodi
3.4 • •	Tecniche di caratterizzazione
Capit 4.1 4.2 	clo 4 Caratterizzazione del PVA tal quale
PVA- 4.4 PVA-	I_2

Conclusioni	44
Bibliografia	45

Introduzione

Lo scopo di questo lavoro di tesi è la realizzazione e la caratterizzazione ottica di filtri polarizzatori analoghi a quelli commercialmente utilizzati e introdotti sul mercato con il nome di *H-sheet*® dall'azienda Polaroid®.

In optometria i filtri polarizzatori sono utilizzati nella produzione di obiettivi per macchine fotografiche, telescopi e microscopi ma soprattutto nella realizzazione di lenti polarizzate per occhiali. A titolo di esempio, nel caso delle macchine fotografiche l'utilizzo di un filtro polarizzatore è importante soprattutto nella fotografia paesaggistica in quanto rende il cielo di un colore blu molto saturo, eliminando o riducendo la foschia atmosferica. Nel caso dell'occhialeria, le lenti polarizzate, in situazione di luce intensa, migliorano la percezione del contrasto, migliorano la visione anche in lontananza, non modificano la nitidezza dei colori, diminuiscono l'affaticamento della vista.

In particolare, in questo lavoro è stata descritta la procedura sperimentale per ottenere filtri polarizzatori a base di un complesso molecolare costituito da *alcol polivinilico e iodio* (PVA-I₂). La struttura e le proprietà chimico fisiche di film realizzati con tali complessi molecolari sono state studiate mediante diffrazione dei raggi X ad alto angolo (WAXD), termo-gravimetria (TGA) e calorimetria differenziale a scansione (DSC). La caratterizzazione ottica è stata eseguita mediante misure di dicroismo.

La scelta del complesso molecolare $PVA-I_2$ per la realizzazione di film polarizzatori è stata dettata da fatto che è il PVA è un polimero termoplastico dotato di un'ottima trasparenza alla luce visibile e stabilità termica ed è il grado di complessarsi con diverse molecole di bassa massa molecolare dando luogo a complessi molecolari che ne permettono di modulare le interessanti proprietà ottiche.

La struttura di questo elaborato è la seguente:

1. Nel primo capitolo viene illustrato il fenomeno della polarizzazione con riferimenti alla legge di Malus;

2. Nel secondo capitolo vengono discusse le caratteristiche chimico-fisiche dei materiali polimerici;

3. Nel terzo capitolo viene esposta la procedura sperimentale per la realizzazione dei film di poli(vinil alcol) e dei suoi complessi molecolari con lo iodio

4. Nel quarto capitolo sono discussi i risultati ottenuti e formulate le conclusioni del lavoro.

Capitolo 1

1.1 Luce e polarizzazione

La luce diffusa da una sorgente comune, come il sole o una lampadina, è emessa sotto forma di onde elettromagnetiche in cui i vettori \vec{E} (vettore campo elettrico) e \vec{B} (vettore campo magnetico) pur mantenendosi perpendicolari tra loro, sono orientati a caso attorno alla direzione di propagazione dell'onda. Un'onda elettromagnetica si dice *polarizzata* quando il vettore campo elettrico \vec{E} , oscillando, mantiene sempre la stessa direzione. Il piano individuato dalla direzione del vettore \vec{E} e dalla direzione di propagazione dell'onda è detto *piano di polarizzazione* di \vec{E} . Ovviamente, poiché i vettori \vec{E} e \vec{B} sono sempre tra loro perpendicolari, anche il vettore campo magnetico oscillerà mantenendosi su un suo piano di polarizzazione. Si parla di luce polarizzata linearmente (o polarizzata circolarmente o ellitticamente quando l'estremo del vettore campo elettrico, descrive rispettivamente una circonferenza o una ellisse.

1.1.1 Polarizzatori

Esistono appositi dispositivi che permettono di polarizzare in una certa direzione la luce non polarizzata, detti polarizzatori.

I polarizzatori vengono utilizzati in molti sistemi ottici come, ad esempio, polaroid, reflex e occhiali da sole. Un polarizzatore, o lente polarizzante, è un filtro che blocca le radiazioni elettromagnetiche a seconda della loro polarizzazione. Se si fa incidere sul polarizzatore della luce naturale, la luce uscente da esso ha una intensità minore poiché parte delle onde con polarizzazione casuale che incidono sul polarizzatore sono bloccate. Un polarizzatore lineare può essere attraversato soltanto da luce polarizzata linearmente nella direzione dell'asse di trasmissione del polarizzatore (Figura 1). Esso, tipicamente, contiene al suo interno delle fibre conduttrici allineate tra loro in una certa direzione e spaziate fra loro di una distanza confrontabile con la lunghezza d'onda della luce. Quando la luce incide sul filtro, la componente del campo elettrico parallelo alle fibre viene assorbita, perché è in grado di muovere i portatori di carica presenti nelle fibre e compie lavoro su di essi lasciando passare soltanto la parte di radiazione il cui campo elettrico oscilla in direzione perpendicolare alle fibre (Figure 1 e 2). La luce risulta quindi polarizzata.



Figura_1: Rappresentazione schematica del fenomeno della polarizzazione della luce mediante un filtro polarizzatore. Come accennato precedentemente, la luce emessa da una sorgente naturale non è polarizzata, poiché essa è il prodotto di numerose sorgenti tra loro scorrelate. Per tale motivo il piano di vibrazione cambia continuamente in modo del tutto casuale.



Figura_2: Principio di funzionamento di un filtro polarizzatore: la componente della radiazione luminosa (freccia gialla) caratterizzata da un piano di polarizzazione parallela alle molecole viene assorbita (figura a sinistra) mentre quella con piano perpendicolare alle molecole è in grado di attraversare il filtro (figura a destra).

Limitandosi alle possibili applicazioni di tali filtri nel campo dell'ottica oftalmica, un uso molto comune dei filtri polarizzatori è quello che se ne fa nella produzione di occhiali da sole. Gli occhiali da sole polarizzanti infatti, oltre alla proprietà di divergere i raggi di luce e attenuare le radiazioni UV-A e UV-B, consentono di schermare il riverbero e le immagini specchio che si creano quando la luce del sole si riflette su superfici piane lisce (come un manto stradale bagnato, uno specchio d'acqua o una superficie metallica). È noto infatti che quando la radiazione elettromagnetica incide su una superficie riflettente, oltre ad essere riflessa essa viene anche parzialmente polarizzata nella direzione parallela alla superficie. Una lente polarizzata allora, lasciando passare solo le componenti della radiazione elettromagnetica caratterizzate dal vettore campo elettrico che oscilla in una specifica direzione, annulla il disturbo della riflessione (Figura 3). Il risultato è un minore rischio di venire abbagliati e una protezione superiore contro l'affaticamento visivo perché l'occhio non è più costretto ad adattarsi costantemente alle diverse condizioni di luce.



Figura_3: Esempio di riduzione della luce riflessa attraverso una lente polarizzatrice.

In commercio vi sono diversi filtri-polarizzatori, ad esempio:

1 filtri assorbenti: sono comunemente di vetro a cui sono stati aggiunti componenti organici e inorganici. Questi componenti selezionano le lunghezze d'onda da assorbire trasmettendo le altre. 2 filtro dicroici: sono fatti da un substrato di vetro con una serie di rivestimenti ottici. I filtri dicroici riflettono la porzione non desiderata di luce e trasmettendo le altre.

3 Filtri UV: bloccano la radiazione ultravioletta lasciano passare la luce visibile.

1.2 Filtri polarizzatori a base di polimeri

Un esempio di filtro polarizzatore commerciale è un filtro Polaroid® (Figura 4).



Figura_4: Un'immagine del cielo osservata attraverso un filtro fotografico polarizzatore Polaroid®.

Film polarizzatori a base di polimeri sono stati sviluppati e commercializzati dalla azienda Polaroid® (Minnetonka, USA, oggi Polaroid Original®, Paesi Bassi) nel corso del secolo scorso sfruttando diverse tecnologie messe a punto principalmente da Edwin H. Land, fondatore dell'azienda stessa [1].

Il primo filtro di questa tipologia fu brevettato nel 1929 e chiamato *J-sheet*. Tali filtri polarizzatori venivano realizzati mediante un film polimerico trasparente di nitrocellulosa in cui erano dispersi microscopici cristalli aghiformi di herapatite (Figura 5), un solfato di iodiochinino di formula $4(C_{20}H_{24}N_2O_2)H_2 \cdot 3SO_4 \cdot 2I_3 \cdot 6H_2O$, che presenta un comportamento dicroico [2] in quanto esso è caratterizzato da una struttura in cui molecole di iodio sono intrappolate in canali costituiti dal solfato di chinino e disposte parallelamente fra loro (Figure 6 e 7) [3]. Durante il processo di fabbricazione dei filtri *J-sheet*, piccoli cristalli di herapatite venivano allineati mediante l'applicazione di un campo magnetico e bloccati in tale disposizione per immersione in una resina polimerica. In questa maniera, si era in grado di orientare parallelamente le molecole di iodio intrappolate nei canali ottenendo così un materiale dicroico capace di assorbire la luce polarizzata parallelamente alla direzione dell'allineamento dei cristalli ma che lascia passare la luce perpendicolare ad essi.



Figura_5: Repliche di ioduro d'argento di aghi di herapathite (disorientati) nel polarizzatore *J-sheet* [1].



Figura_6: Struttura cristallina dell'herapatite: impacchettamento lungo l'asse *a*; asse *b* verticale. Le molecole di iodio sono rappresentate mediate sfere viola. Solventi e controioni sono stati omessi per chiarezza [3].



Figura_7: Struttura cristallina dell'herapatite: impacchettamento lungo l'asse *b*; asse *c* verticale. Le molecole di iodio sono rappresentate mediate sfere viola Solventi e controioni sono stati omessi per chiarezza [3].

Nel 1938, per sopperire alla carenza di chinino dovuta alla II Guerra Mondiale, Land inventò l'*H-Sheet* Polaroid [1]. L'*H-sheet* è basato su di un complesso molecolare a base di alcool polivinilico (PVA) e iodio. Anche in questo caso, lo stiro uniassiale del materiale orienta le catene di PVA e, di conseguenza, le molecole di I_2 in esse disperse, tutte lungo una certa direzione (Figura 8) [4]. Come nello *J-sheet*, la luce polarizzata parallelamente alle catene di polimero e ai filari di molecole di iodio viene assorbita, mentre quella perpendicolare passa attraverso il materiale.



Figura_8: (A) Rappresentazione schematica della disposizione relativa delle catene di PVA (C in grigio, O in rosso, H in bianco) e delle molecole di iodio (in viola) nel complesso molecolare PVA-I₂ [4] che sta alla base dei filtri *H-sheet* sviluppati da Land. [1]. In (B) viene mostrata una possibile disposizione delle molecole di I₂ (in viola) nel cristallo quando le catene di PVA (omesse per chiarezza) sono orientate tutte nella stessa direzione mediante stiro uniassiale [4].

Alla fine degli anni '40 del secolo scorso, per disidratazione del PVA, Land ottenne il cosiddetto *K-sheet*, un film polimerico costituito da catene di poliacetilene (polivinilene) (Figura 9) allineate mediante stiro uniassiale [1]. Questo materiale polarizzante ha riscosso grande successo commerciale in quanto le proprietà polarizzanti sono intrinseche nella matrice polimerica e non nella molecola dopante ed inoltre risulta essere particolarmente resistente all'umidità e al calore.



Figura_9: Formula molecolare di una catena di poliacetilene, $-(C_2H_2)_n$, il polimero di cui sono fatti i *K-sheet* Polaroid® [1].

1.2.1 Legge di Malus

La legge di Malus fu formulata da Entienne Louis Malus (1775-1812), un giovane tenente colonnello francese, a valle di una serie di esperimenti con lo spato d'Islanda che egli condusse per concorrere al premio che nel 1808 *l'Accadèmie Royale des Sciences* aveva bandito sulla teoria matematica della doppia rifrazione. Era allora noto che la luce che attraversava uno di tali cristalli acquisisse delle proprietà particolari, che potevano essere rivelate con un secondo cristallo. Osservando attraverso uno di questi cristalli la luce solare riflessa da una finestra, Malus trovò che la doppia rifrazione non era sempre presente, ma che appariva e scompariva al ruotare del cristallo, analogamente all'esperimento condotto con due cristalli. All'inizio considerò tale comportamento dovuto ad un fenomeno atmosferico, ma poi constatò lo stesso effetto con la luce di una candela riflessa da una superficie d'acqua intorno ad un angolo particolare di incidenza della verticale.

Malus concluse che queste proprietà potevano essere acquisite anche dalla semplice riflessione e nel Gennaio del 1810 presentò la sua scoperta *all'Acadèmie* in una memoria dal titolo *Thèorie de la double rèfraction de la lumière dans les substances cristallisèes*, che fu premiata.

La legge di Malus che afferma che le intensità delle due componenti in cui si divide un fascio di luce polarizzato linearmente sono in proporzione con il quadrato del coseno dell'angolo tra la direzione di polarizzazione lineare originale e quella delle rispettive componenti. In particolare, se un fascio di luce già polarizzato linearmente attraversa un filtro polarizzatore l'intensità luminosa viene smorzata secondo la seguente legge:

$$I = I_0 \cos^2 \theta$$

dove *I* è l'intensità in uscita dal filtro, I_0 è l'intensità in entrata, θ è l'angolo tra le due direzioni di polarizzazione in entrata e in uscita dal filtro.

Di conseguenza se l'angolo $\theta = 90^{\circ}$ la luce viene completamente riflessa, se $\theta = 0^{\circ}$ attraversa totalmente il filtro.



Figura_10: Apparato per la verifica della legge di Malus: la luce polarizzata di intensità I_0 incide su un analizzatore A (un polarizzatore lineare) il cui asse forma un angolo θ con quello della luce. L'intensità della radiazione I al di là di A è data da $I = I_0 cos^2 \theta$.

Capitolo 2

2.1 Polimeri

I polimeri sono una classe di sostanze organiche di grandissima importanza tecnologica. Le fibre tessili, le gomme, le materie plastiche e numerose sostanze organiche naturali, quali la cellulosa e le proteine, sono costituite da polimeri.

La molecola di un polimero è formata dal concatenamento di decine di migliaia di unità chimiche, dette unità ripetitive, che si originano in generale da molecole organiche semplici e reattive, dette monomeri (dal greco *monos* = unico, e *meros* = parte). Per tale motivo la molecola di un polimero è detta anche macromolecola (dal greco *macros* = grande) e la chimica dei polimeri, chimica macromolecolare.

I nomi che vengono dati ai polimeri corrispondono molto spesso al nome della molecola organica da cui prendono origine, preceduta dal prefisso *poli*-. L'etilene, $CH_2=CH_2$, è per esempio un monomero, che dà luogo all'unità ripetitiva - CH_2 - CH_2 -. Tale unità si dice bifunzionale, perché dispone di due valenze libere. Il polietilene è un polimero cui si può assegnare la costituzione:

R-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂(-CH₂-CH₂-)*x*-*R*'

Dove *x* è dell'ordine di qualche migliaio ed *R* e *R'*, agli estremi della molecola, sono due radicali monofunzionali, per esempio $-C_2H_5$ e H-.

La reazione di formazione di un polimero, a partire dal monomero, si dice reazione di polimerizzazione. Un polimero reale è formato da una miscela di molecole a lunghezza finita e diversa l'una dall'altra.

I polimeri si distinguono, per quanto riguarda la loro struttura, in lineari e reticolati; per quanto riguarda la loro origine, in sintetici e naturali.

Ai polimeri lineari corrispondono unità monomeriche bifunzionali, ovvero molecole in grado di dare, a seguito della polimerizzazione due nuovi legami. Il polietilene, ad esempio, è un polimero sintetico e lineare.

I polimeri reticolati sono costituiti da unità monomeriche almeno in parte trifunzionali o tetrafunzionali, cioè con tre o quattro valenze libere.

I polimeri possono essere o totalmente amorfi o parzialmente cristallini ma non possono mai essere completamente cristallini. I polimeri amorfi sono quelli incapaci di cristallizzare. È di interesse tecnologico l'osservazione che tutti i polimeri amorfi, e le parti amorfe dei polimeri cristallini, hanno una temperatura di transizione vetrosa (T_g). Questa temperatura corrisponde al passaggio da uno stato in cui il polimero è plastico e flessibile (ad esempio, nel polivinilcloruro senza plastificanti, sopra gli 80 °C) ad uno stato in cui le macromolecole perdono la loro flessibilità dando luogo ad un prodotto rigido e fragile, che rassomiglia a un vetro.

2.1.1 Polimeri vinilici

I polimeri vinilici derivano da monomeri di formula generale:

CH₂=CH-R

Il radicale CH₂=CH-, che caratterizza tali monomeri si chiama radicale vinilico. I monomeri vinilici danno luogo all'unità ripetitiva:

Le macromolecole, che costituiscono i polimeri vinilici, risultano dal concatenamento di migliaia di unità del tipo suindicato.

Il tipo di polimerizzazione che dà luogo alle macromolecole di un polimero vinilico si dice polimerizzazione per addizione. La reazione di polimerizzazione per addizione può essere iniziata in due modi diversi: radicalico o ionico.

Il composto chimico (o la miscela di composti chimici) che, aggiunto in piccole quantità al monomero, è capace di iniziare una reazione di polimerizzazione si dice iniziatore o, dato che viene aggiunto in piccolissime quantità, catalizzatore di polimerizzazione (impropriamente, perché non si trova invariato al termine della reazione).

Un iniziatore radicalico è un composto chimico, in cui è presente un legame, che si scinde facilmente dando luogo a due radicali, ad esempio, il legame -O-O-presente nei perossidi ($H_2O_2 = \bullet OH + \bullet OH$).

La reazione di polimerizzazione, una volta iniziata, procede a catena e avviene per accrescimento di un macro-anione:

$$\begin{bmatrix} (CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2) - CH - CH_2 - CH_2$$

sul quale si vengono addizionando l'una dopo l'altra le molecole del monomero, attraverso l'apertura del loro doppio legame.

Il tipo di iniziatore che viene usato nella pratica industriale o di laboratorio dipende in generale dal monomero che si intende polimerizzare. Le olefine, $CH_2=CH-R$, dove R è un gruppo alchilico (per es. il propilene: $CH_2=CH-CH_3$), non possono essere polimerizzate facilmente con iniziatori radicalici. Viceversa, si preferisce ricorrere a iniziatori radicalici per la polimerizzazione dello stirene, $CH_2=CH-C_6H_5$, e del cloruro di vinile, $CH_2=CH-Cl$.

2.1.2 Il poli(vinil alcol), PVA

Un importante polimero vinilico è il poli(vinil alcol), la cui unità ripetitiva è mostrata di seguito:



Il poli(vinil alcol) è un polimero termoplastico, solubile in acqua e insolubile nei principali solventi organici. La sua elevata solubilità in acqua è dovuta all'alta concentrazione di gruppi ossidrilici presenti nella sua catena (si veda la figura prima riportata). Il PVA trova molte applicazioni nell'industria farmaceutica, cosmetica e alimentare, sia puro che in miscela con altri polimeri. È un polimero semicristallino (Figura 10) con un grado di cristallinità, tipicamente, pari circa al 50%. Tale polimero può essere facilmente fatto cristallizzare sotto forma di fibre orientate per stiro uniassiale condotto a temperature maggiori della sua Tg (≈80°C) o a temperatura ambiente in presenza di opportuni plasticizzanti (es. acqua) (Figura 11).



Figura_11. Rappresentazione schematica della struttura cristallina del PVA [5]. C= sfere grigie, O= sfere rosse. Gli idrogeni non sono mostrati per semplicità.



Figura_12: Immagine di diffrazione 2D di raggi X per un campione PVA orientato uniassialmente.

Il PVA fu ottenuto per la prima volta nel 1924 dal polivinilacetato mediante idrolisi in etanolo con idrossido di potassio [6, 7]:

che è un polimero di addizione del vinilacetato, CH2=CH-O-CO-CH3

Attualmente, il PVA viene ancora sintetizzato per idrolisi del polivinilacetato (l'alcool vinilico, CH₂=CHOH, da cui potrebbe essere polimerizzato, è difatti un composto instabile che si trasforma spontaneamente in aldeide acetica)

2.2 I clatrati

I clatrati sono solidi cristallini costituiti da almeno due componenti in cui un componente principale denominato *host*, forma una struttura a gabbia in grado di ospitare una molecola di una seconda specie chimica, il *guest* [8].

In questi composti d'inclusione, le interazioni *host-guest* non sono di tipo coordinativo o covalente ma sono tipicamente interazioni intermolecolari come legami idrogeno, interazioni dipolari, forze di van der Waals.

Sia *host* che *guest* possono essere sostanze polimeriche o di bassa massa molecolare. In particolare, quando molecole di bassa massa molecolare sono ospitate all'interno di cavità generate da catene polimeriche, si parla di clatrati - o co-cristalli – polimerici (Figura 12); invece quando polimeri sono ospitati all'interno di strutture cristalline formate da *host* a basso peso molecolare si parla di complessi di inclusione; infine se i guest sono intrappolati in una struttura tipo-sandwich tra due strati di catene polimeriche ad impacchettamento compatto si parla di intercalati (Figura 13) [8].



Figura_13:. Schema della possibile distribuzione dello spazio vuoto disponibile per le molecole ospiti nelle strutture clatrate: cavità separate (A) o canali (B).



Figura_14. Rappresentazione schematica della struttura di un intercalato: il cristallo consiste in un'alternanza di strati *host* e *guest*. All'interno di ogni strato, le molecole ospiti sono generalmente disposte a distanza di van der Waals l'una dall'altra.

Nei clatrati polimerici il *guest* può essere confinato in cavità isolate o in canali formando dei composti cineticamente stabili. La rimozione del componente a basso peso molecolare genera solitamente riarrangiamenti delle catene polimeriche che danno luogo o ad una fase amorfa o ad una differente fase cristallina, di maggiore densità rispetto a quella dell'ipotetico cristallo che si formerebbe con il solo polimero organizzato come nel composto *host-guest* iniziale.

Numerosi polimeri (tra i quali il poli(metilmetacrilato) sindiotattico [s-PMMA], il polietilene ossido [PEO], il polistirene sindiotattico [s-PS]) accanto a forme polimorfe pure, se cristallizzati in opportune condizioni, sono in grado di dar luogo a co-cristalli con molecole di basso peso molecolare (Figure 14 e 15): in tali composti *l'host* è costituito dal polimero, le cui catene si dispongono all'interno del reticolo cristallino in maniera tale da formare delle cavità in cui va a disporsi il *guest* (generalmente una specie chimica di basso peso molecolare) [8].



Figura_15: Rappresentazione schematica della struttura cristallina del complesso molecolare del polietilene ossido (PEO)/cloruro mercurico di tipo I: (A) proiezione lungo c, e (B) proiezione inclinata. Gli atomi di H sono omessi per chiarezza.



Figura_16: Illustrazione schematica dell'inclusione di molecole ospiti di fullerene C60 nella cavità intramolecolare generata all'interno dell'elica di poli(metil metacrilato) sindiotattico, s-PMMA.

Tali materiali co-cristallini possono essere ottenuti facilmente sotto forma di film, fibre, membrane porose, aerogel, etc. e per essi sono state proposte numerose applicazioni nel campo della sensoristica, della separazione molecolare, della realizzazione di materiali con proprietà ottiche, magnetiche o elettriche tecnologicamente rilevanti [8].

2.2.1 Clatrati del PVA

Anche il poli(vinil alcol) forma clatrati per immersione in soluzioni di opportune molecole [4]. E' noto infatti che l'immersione di un film di PVA in una soluzione acquosa di KI e I_2 permette di ottenere un complesso molecolare caratterizzato da un colore che va dal marrone scuro al blu intenso.

In letteratura sono stati descritti due diversi complessi PVA-iodio, denominati complesso I e II [4]. Tali complessi sono stati ottenuti per immersione di campioni di PVA stirati uniassialmente in soluzioni acquose KI/I₂ a diverse concentrazioni: il complesso I si ottiene per concentrazioni di I₂ nell'intervallo 0.5-1 M mentre il complesso II si ottiene quando la concentrazione dello I₂ è maggiore (1-3 M).

Da un punto di vista strutturale, il complesso II è caratterizzato da una cella monoclina con parametri a = 10.02 Å, b = 7.85 Å, c (asse di fibra) = 9.68 Å, $\gamma = 91.0^{\circ}$ in cui le catene di PVA in conformazione *trans*-planare e gli ioni *guest* sono impacchettati secondo il gruppo spaziole $P2_1$. In questa struttura, gli ioni ioduro e potassio sono inseriti a sandwich fra le catene di PVA (Figura 16).



Figura_17: Rappresentazione schematica della struttura cristallina del complesso II PVA/I_2 [4]. C= sfere grigie, O= sfere rosse, I= sfere viola, K= sfere verdi. Si noti che per le catene di PVA è stata assunta una configurazione sindiotattica. Gli idrogeni non sono mostrati.

Il complesso I invece è caratterizzato da una "supercella" elementare costituita da una distribuzione statisticamente casuale di domini con e senza l'occupazione da parte di I³⁻ (e K⁺). Anche in questo caso il gruppo spaziale proposto è $P2_1$ ma i parametri di cella sono molto più grandi che nel complesso II: $a_{super} = 13.5$ Å, $b_{super} = 13.9$ Å, c_{super} (asse di fibra) = 19.36 Å, $\gamma_{super} = 106.0^{\circ}$ (Figura 17).



Figura_18: Rappresentazione schematica della struttura del complesso I del PVA con I₂ [4]. Sulla sinistra viene mostrata la relazione fra cella elementare di dimensioni ridotte (a'_{sub} , b'_{sub}) e supercella (a_{super} , b_{super}). Sulla destra è riportata la struttura secondo la supercella individuata. Le linee nere tratteggiate indicano i legami idrogeno fra le catene di PVA. C= sfere grigie, O= sfere rosse, I= sfere viola. Si noti che per le catene di PVA è stata assunta una configurazione sindiotattica. Gli idrogeni e gli ioni potassio non sono mostrati.

Tali complessi sono caratterizzati da immagini di diffrazione di raggi X molto differenti fra loro (Figura 17), fatto che li rende facilmente individuabili [4].

Quando le catene di PVA vengono orientate lungo una data direzione, attraverso un processo di stiro uniassiale, anche le molecole di iodio si orientano parallelamente alle catene, ottenendo quindi un reticolo bidimensionale ordinato che, se attraversato dalla luce, funge da polarizzatore assorbendo le radiazioni nella direzione parallela a quella a cui sono orientate e facendone passare l'altra componente.



Figura_19: Immagini di diffrazione 2D, di raggi X (Mo K α) misurati per i campioni PVA orientati uniassialmente e immersi in soluzioni KI/I₂ a diversa concentrazione: A) complesso I, ottenuto per immersione in una soluzione 0.5 M di I2 per 48 h, B) complesso II, ottenuto per immersione in una soluzione 3 M di I₂ per 48 h. In A) e B) l'asse di fibra è verticale. In C) sono mostrati invece i profili di intensità letti lungo le linee equatoriali delle immagini di diffrazione riportate in A) e B).

Capitolo 3

3.1 Materiali e metodi

In questo lavoro di tesi abbiamo realizzato dei filtri polarizzatori a base di materiali polimerici. In particolare è stata messa a punto la procedura per l'ottenimento di film semicristallini di poli(vinil alcol) (PVA) clatrato con lo iodio (I₂) e ioduro di potassio (KI). Dopo essere stati caratterizzati strutturalmente per accertarsi della effettiva formazione del complesso molecolare mediante diffrazione di raggi X ad alto angolo (WAXD), misure di termogravimetria (TGA), misure di calorimetria differenziale a scansione (DSC), i campioni sono stati sottoposti a misure di dicroismo per analizzarne la capacità polarizzatrice della luce.

• Poli(vinil alcol), PVA

Il materiale utilizzato è stato acquistato dalla Sigma-Aldrich, con grado di idrolisi 98/99% e massa molecolare media fra 85000 e 124000 Da. Esso si presenta in forma di granuli (pellets).

• I_2 (iodio)

Lo iodio (I₂) è stato acquistato dalla Sigma-Aldrich. Si presenta sotto forma di un solido lucente nero-bluastro che già a temperatura ambiente (20-22°C) sublima in un gas violetto dall'odore irritante. Ha massa molecolare pari a 126,9 g/mol.

• KI (ioduro di potassio)

Lo ioduro di potassio, acquistato dalla Sigma-Aldrich, a temperatura ambiente si presenta come solido bianco e inodore ed ha massa molecolare 166,01 g/mol.

3.2 Tecniche di preparazione dei film

I film del complesso molecolare $PVA-I_2$ sono stati preparati mediate diverse procedure sperimentali: *solution casting*, *swelling* ed esposizione a vapori.

La procedura di *solution casting*, prevede la realizzazione di film polimerici a partire da una soluzione omogenea del polimero in un opportuno solvente. L'allontanamento del solvente viene fatto avvenire per evaporazione e il film recuperato dal fondo del recipiente utilizzato. Lo spessore e l'omogeneità del film ottenuto dipendono da diversi parametri tra i quali la concentrazione della soluzione, la temperatura e la ventilazione.

La procedura di *swelling* prevede invece l'immersione di un film di polimero preformato in una soluzione per tempi differenti. È importante che in questo processo il film polimerico si rigonfi della soluzione ma non si dissolva in essa.

La procedura di esposizione a vapori prevede infine che un film di polimero già formato sia esposto per tempo variabili ai vapori di un solvente/molecola di interesse.

• Preparazione del film di PVA

Prima di procedere alla realizzazione dei film di PVA abbiamo condotto dei test di solubilità del PVA in diversi solventi. I test hanno riguardato i solventi: acqua (H₂O), etanolo (C₂H₆OH) e metanolo (CH₃COH). Miscelando 0.10 g di PVA in 2mL di solvente abbiamo evidenziato l'alta solubilità del PVA in H₂O e una bassissima solubilità, se non nulla, negli altri due solventi organici, anche sotto agitazione. La scelta, pertanto, è ricaduta sull'utilizzo del solvente acquoso.

Di seguito la descrizione della preparazione del campione di film di PVA tal quale: prepariamo una soluzione acquosa pesando il PVA in granuli e l'acqua distillata. L'acqua, posta all'interno di un pallone in vetro munito di refrigerante a ricadere, viene portata ad ebollizione mediante immersione in un bagno ad olio termostatato a 130°C. Raggiunta la temperatura di 100°C si aggiungono gradualmente i granuli di PVA. La soluzione viene lasciata in agitazione magnetica per circa 1h, fin quando non sia ottenuta una soluzione limpida. La soluzione viene rimossa dal bagno e versata in una piastra Petri (diametro 9-14 cm) e lasciata evaporare per circa 24h sotto cappa aspirante a temperatura ambiente (circa 20°C). Questa procedura è stata ripetuta diverse volte con diversi rapporti polimero/acqua.

I migliori risultati in termini di spessore (circa 200 μ m) e uniformità del film sono stati ottenuti per una soluzione acquosa di PVA all'1% in peso (PVA= 0,60g, H₂O=60mL), (Figura 20)



Figura_20: L'immagine mostra un film di PVA tal quale all'interno di una piastra Petri, una volta che l'acqua è evaporata. Lo spessore di questo film è di circa 450 μm.

• Preparazione delle soluzioni di iodio

Una volta ottenuto il film desiderato procediamo con la preparazione di soluzioni di I_2 a diverse concentrazioni.

Vale la pena osservare che lo iodio è scarsamente solubile in acqua. Per ovviare a tale problematica si può aggiunge alla soluzione acquosa dello ioduro di potassio (KI) in modo tale da formare la specie I_3^- , che invece è altamente solubile in acqua.

Al fine di massimizzare la solubilità dello iodio in acqua, sono stati provati diversi rapporti molari KI/I₂. I risultati migliori in termini di incremento della solubilità dello iodio in acqua sono stati ottenuti per il rapporto molare KI/I₂ 4:1.

Fissato tale rapporto abbiamo quindi preparato soluzioni di $KI+I_2$ a diverse concentrazioni di iodio (1M, 2,7M e 3M.) aggiungendo nel solvente (H₂O distillata) a temperatura ambiente i grammi necessari di KI e I₂. Lasciando sotto agitazione per circa 1h si ottiene una soluzione di colore viola intenso.

• Preparazione del complesso molecolare PVA-I₂ per swelling

Come primo *step* si prepara un film di PVA, così come descritto nel paragrafo precedente. Ottenuto il film di PVA, si versa su di esso la soluzione di KI+I₂. Si assiste al rapido rigonfiamento del film di polimero che assorbe quasi tutta la soluzione contenente iodio. Il tutto è lasciato asciugare sotto cappa aspirante a temperatura ambiente per 24/48 ore.

L'eventuale eccesso di iodio e KI che si depositano sotto forma di una efflorescenza cristallina di colore rosa sul film asciutto è stato rimosso mediante lavaggi in metanolo sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente per poche decine di secondi.

Di seguito sono elencate alcuni dettagli sperimentali:

• Preparazione PVA soluzione all'1%:

PVA=0,60g

 $H_2O = 60mL$

• Preparazione soluzione 2% con rapporto tra KI e I_2 4:1 e con una concentrazione dello iodio pari a 0,03 M:

KI=0,50g $I_2 = 0,191g$ $H_2O= 25mL$

Preparazione del complesso molecolare PVA-I₂ per casting

Ottenuta la soluzione acquosa di PVA (come riportato nel paragrafo precedente), il pallone viene rimosso dal bagno termostatato e ad esso viene aggiunta la soluzione di $KI+I_2$ preparata come riportato precedentemente. La miscela viene agitata a mano e versata in una piastra Petri. Il tutto lasciato evaporare sotto cappa aspirante a temperatura ambiente per 24/48h circa.

L'eventuale eccesso di iodio e KI che si depositano sotto forma di una efflorescenza cristallina di colore rosa sul film asciutto è stato rimosso mediante lavaggi in metanolo sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente per poche decine di secondi.

5.1 Ottenimento di campioni di PVA orientati mediante stiro uniassiale

Come descritto nel precedente capitolo, per poter costituire un reticolo polarizzatore, le molecole di iodio del complesso molecolare intrappolate fra le "maglie" costituite dalle catene di PVA devono essere orientate parallelamente fra loro. A tal fine si può procedere all'ottenimento di campioni di clatrato PVA-I₂ orientati a partire da fibre di PVA.

Fibre di PVA possono essere ottenute mediante "stiro umido" o "stiro a caldo". Nel primo caso, la procedura di orientamento delle catene polimeriche di PVA deve avvenire immergendo il film in acqua a 50°C e, tenendolo teso tra due pinzette, stirarlo uniassialmente [4].

La procedura di stiro a caldo prevede invece che il PVA sia portato ad una temperatura un *range* di temperature comprese tra la temperatura di transizione vetrosa (\approx 80°C) e la temperatura di fusione del polimero (\approx 200°C), appoggiandolo su di una piastra riscaldante ricoperta con un foglio di alluminio e stirandolo meccanicamente con l'ausilio di due pinzette metalliche.

Per entrambe le procedure sono stati preparati film più spessi rispetto ai precedenti (circa 300-500 μ m) per poterli stirare agevolmente evitando la rottura degli stessi.

A tal fine, 20g di PVA sono stati sciolti a caldo in 120 mL di H_2O , prepariamo il film seguendo la procedura standard descritta nel capitolo precedente, e lo lasciamo asciugare all'aria per 24h in una capsula di Petri del diametro di 12 cm.

Nonostante i numerosi tentativi, la procedura di stiro umido non ha portato ai risultati sperati in quanto il film immerso in acqua tendeva a sciogliersi molto rapidamente.

La procedura di stiro secco a caldo invece ci ha permesso di ottenere fibre con rapporti di stiro pari al 600% (6 λ) e al 700% (7 λ).

Una volta sinceratici mediante diffrazione di raggi X della orientazione delle catene macromolecolari di PVA nelle fibre così prodotte, queste fibre orientate sono state immerse nelle soluzioni acquose di iodio al 2,7M e 3M per 48h a temperatura ambiente. Per evitare che il contatto con l'acqua potesse comportare una perdita dell'orientazione impartita meccanicamente, i campioni sono stati posti fra due vetrini porta-oggetto e bloccati con delle pinze metalliche.

Le due soluzioni di KI+I₂ utilizzate per la preparazione dei complessi molecolari, una con $[I_2]$ = 2.7M e l'altra con $[I_2]$ = 3.0 M (Figura 21) sono state preparate come segue:

Preparazione soluzione 3M
KI=9,96g
I₂ = 3,807g
H₂O= 5mL
Preparazione soluzione 2,7M
KI=17,92g
I₂ = 0,027g
H₂O= 10mL

Lasciamo sciogliere il tutto sotto agitazione magnetica per 2h finché non otteniamo delle soluzioni limpide.



Figura _21: Soluzione acquosa di I_2 e KI con $[I_2]=2,7M$ (beuta a sinistra) e 3M (beuta a destra)

3.3 Tecniche di caratterizzazione

I materiali di partenza e i film prodotti sono stati sottoposti a caratterizzazioni chimico-fisiche, al fine di monitorare la procedura di realizzazione degli stessi e per studiarne le proprietà ottiche e di polarizzazione.

• Diffrazione di raggi X.

In fisica i raggi X sono quella porzione di spettro elettromagnetico con lunghezza d'onda compresa, approssimativamente, tra i 10 nanometri e 1 picometro. Nei nostri esperimento abbiamo utilizzato la radiazione Cu K α (λ = 0.15418 nm) e Mo K α (λ =0.071073 nm). I profili di diffrazione dei raggi X di campioni non orientati sono stati registrati mediante un diffrattometro per polveri Philips utilizzando la radiazione K α del Cu filtrata con Ni. I profili sono stati registrati mediante una scansione continua dell'angolo di diffrazione 2 θ nell'intervallo 5-40° ad una velocità di 0,02° (2 θ)/s (Δ 2 θ =0,1° e Δ t=5s). Le immagini di diffrazione dei raggi X dei campioni orientati sono state invece ottenute utilizzando la radiazione MoK α con un diffrattometro quattro cerchi della Bruker NoniusBrukerNonius equipaggiato con area detector CCD piatto. Ciascuna immagine è stata acquisita per 180 s.

• TGA (termo-gravimetria)

L'analisi termo-gravimetrica (TGA) è una tecnica sperimentale, che consiste nella misurazione continua nel tempo della massa di un campione, in funzione del tempo o della temperatura (rampa di riscaldamento/raffreddamento) espressa in percentuale.

Una volta inserito il crogiolo all'interno dello strumento, impostiamo la temperatura. Partendo da 30°C, lo porteremo ad una temperatura di 900°C ad una velocità di scansione di 10°C/min. A seconda del materiale che useremo, potremo avere un profilo differente. Alcuni materiali, in questo range di temperatura, non subiscono perdite di peso, altri invece potrebbero degradarsi come ad esempio i materiali organici (ad esempio il PVA, ossia il materiale in questione). La perdita di peso corrisponde alla massa delle molecole che si sono formate a seguito del degradamento termico, e che successivamente si allontaneranno.

• DSC (calorimetria differenziale a scansione)

La calorimetria differenziale a scansione (DSC), è la principale tecnica di analisi termica utilizzata per caratterizzare le proprietà dei materiali, in funzione della variazione di temperatura. I campioni sono stati analizzati mediante un calorimetro differenziale a scansione METTLER DSC/822. Tutti i termogrammi sono stati registrati in un intervallo di temperatura da -50 a 300 °C con una velocità di scansione di 10°C/min.

• Studio del dicroismo e polarizzazione

Il dicroismo in ottica è un fenomeno per il quale i cristalli birifrangenti monoassici, attraversati da un fascio di luce bianca, presentano per trasparenza due colorazioni principali distinte. Un filtro dicroico è un filtro ottico, realizzato depositando su una lastrina di vetro strati alternati di materiali aventi indici di rifrazione diversi, in grado di riflettere una determinata componente cromatica dello spettro di un fascio luminoso, lasciando passare le altre; filtri di questo tipo sono impiegati nella fotografia e nella televisione a colori al fine di scomporre successivamente le immagini nei colori fondamentali (rosso, verde e blu) che le costituiscono.

Le misure sono state eseguite tramite l'ausilio di un cavaliere ottico, un laser e due polaroid. La radiazione è stata acquisita tramite un rilevatore di corrente, impostando la misurazione sui valori del milliampere (mA). I campioni sono stati montati su uno dei due Polaroid e all'accensione del laser la radiazione ha attraversato il campione.

• Laser a rubino

Il laser a rubino è un laser che usa un cristallo di rubino sintetico come mezzo di amplificazione della luce. È formato da un sistema a 3 livelli. Il materiale attivo è una barretta di zaffiro sintetico drogato con circa lo 0,01%-0,5% di cromo e la luce emessa dagli atomi di cromo colora di rosso il cristallo. La luce visibile in una delle due bande di pompaggio, porta gli ioni cromo in una delle due bande eccitate da cui decadono in circa 100 ns ai due livelli metastabili. Il livello fondamentale è quello inferiore della transizione laser e questo vuol dire che è necessaria una pompa ad alta potenza per portare la metà degli atomi, ai livelli più alti di energia e quindi ottenere una inversione di popolazione (Figura 22).



Figura_22: Illustrazione dei livelli energetici del laser a rubino.

L'oscillatore laser a rubino, può produrre impulsi di qualche millisecondo da 50 a 100 Joule. Nella configurazione amplificata può emettere più di 100 Joule. La durata degli impulsi, dipende dalla lunghezza degli impulsi della lampada di pompaggio e va da frazioni a poche unità di millisecondo. La potenza media dell'impulso non supera le decine di KW. Il basso tasso di ripetizione, limita la potenza media di un oscillatore a barretta singola attorno ai 100 W.

Capitolo 4

4.1 Caratterizzazione del PVA tal quale

Come prima cosa abbiamo caratterizzato il PVA tal quale, ovvero così come ottenuto dal fornitore, tramite tecniche sperimentali di diffrazione di raggi X ad alto angolo, misure di termogravimetria e misure di calorimetria differenziale a scansione. Dallo spettro dei raggi X viene evidenziata la natura cristallina del PVA (Figura 23).



Figura_23: Spettro dei raggi X (CuKα) del PVA tal quale. Sono indicate le posizioni (2θ) dei riflessi caratteristici.

Dalle analisi DSC è stato evidenziato che il campione fonde in un intervallo molto ampio (180-230°C) con un picco alla temperatura di 219 °C (Figura 24). A 270°C circa inizia la sua degradazione, come confermato dal dato TGA (Figura 25). Analizzando i dati relativi alla TGA abbiamo costatato inoltre che il polimero, così come ci è stato fornito dal rivenditore, presenta una quantità di acqua del 5% che perde entro la fusione (Figura 25).



Figura_24: Termogrammi ottenuti mediante calorimetria differenziale a scansione del PVA tal quale. Sono indicate le temperatura ed entalpia di fusione.



Figura_25. Curva termo-gravimetrica del campione di PVA tal quale.

4.2 Caratterizzazione strutturale dei campioni non orientati del complesso molecolare PVA-I₂

I campioni del complesso molecolare sono stati caratterizzati strutturalmente mediante WAXD. I profili di diffrazione sono ripostati in Figura 26. È possibile osservare che nel caso del campione esposto alla soluzione 2.7M per 24 ore (pattern A e B di Figura 26) non si ottiene il complesso molecolare ma il campione si amorfizza come evidente dalla presenza nel diffrattogramma di un unico alone molto slargato centrato attorno a 2θ =21°. Si noti che i picchi di diffrazione molto stretti visibili in entrambi i diffrattogrammi sono imputabili alle efflorescenze di KI cristallizzate sulla superficie del film. Nel caso del pattern di diffrazione indicato con la lettera C invece, si nota una forte differenza con quello del PVA tal quale, indice probabilmente della formazione del complesso molecolare.



Figura_26: Profili di diffrazione di raggi X (Cu K α) di film di PVA-I₂ ottenuti per swelling per diversi tempi di immersione in soluzioni a diversa concentrazione.

Nelle tabelle che seguono sono ripostati posizione e d di Bragg dei riflessi caratteristici degli spettri di Figura 26.

PVA film I2 swelling II

prova		
20(deg)	d(mm)	
19,79	0,448	
30,29	0,295	
37,44	0,24	
40,96	0,22	

PVA film I2 swelling bis		
$2\Theta(\text{deg})$	d(mm)	
19,89	0,446	
21,99	0,404	
25,46	0,349	
28,24	0,316	
36,12	0,248	
42,63	0,212	
44,58	0,203	
51,93	0,176	
56,97	0,161	
58,55	0,157	
64,75	0,144	
69,16	0,135	

PVA Film I2 swelling		
20(deg)	d(mm)	
20,21	0,439	
23,04	0,386	
26,62	0,334	
37,7	0,238	

Al fine di ridurre l'assorbimento della radiazione da parte dello iodio abbiamo quindi preparato una nuova serie di campioni che, prima di essere analizzati mediante WAXD, sono stati tenuti sontto cappa aspirante per diverso tempo. In quuesta maniera si ipotizzava che lo iodio peresente nella fase amorfa potesse allontanarsi facilmente mentre quello presente nella fase cristallina potesse invece rimanere nel complesso molecolare. Due spettri rappresentativi sono riportati in Figura 27.



Figura_27: Diffrattogrammi WADX (Cu K α) di un film di PVA con tempi di esposizione ai vapori di I₂ diversi. A) Film di PVA esposto ai vapori di I₂ per 3 giorni e all'aria per 7 giorni; B) Film di PVA esposto ai vapori di I₂ per 20 giorni e all'aria per 1 giorno.

Nella tabella che segue sono ripostati posizione e d di Bragg dei riflessi caratteristici degli spettri di Figura 27.

PVA film I2 esp vapori 3gg e all'aria 7gg		
20(deg)	d(mm)	
19,68	0,451	
40,9	0,22	

Dall'esame dei diffrattogrammi riportati in Figura 26 e 27 si può notare inoltre che in tutti i casi la grande quantità di iodio presente nei campioni comporta un forte assorbimento dalla radiazione X per cui le caratteristiche peculiari dei diffrattogrammi non sono evidenziate. Abbiamo quindi effettuato una caratterizzazione utilizzando la radiazione Mo K α (λ =0.072 nm) in modo tale da minimizzare tale fenomeno. A tal fine abbiamo registrato le immagini di diffrazioni bidimensionali riportate nelle Figure 28 e 29. Le posizioni e le intensità relative dei picchi di diffrazione sono in buon accordo con quelle caratteristiche del complesso II del clatrato PVA-I₂ [4].



Figura_28: Immagine di diffrazione di raggi X (MoK α) bidimensionale un film non orientato di PVA/I₂ ottenuto per immersione in una soluzione 3M di KI/I₂ per 3 giorni.



Figura_29: Immagine di diffrazione di raggi X (MoK α) bidimensionale un film non orientato di PVA/I₂ ottenuto per immersione in una soluzione 3M di KI/I₂

per 3 giorni e lavato in metanolo, in modo da eliminare i cristalli di KI e iodio in eccesso.

4.3 Caratterizzazione strutturale dei campioni orientati del complesso molecolare PVA-I₂

Di seguito sono riportate le immagini di diffrazione bidimensionali registrate con la radiazione MoK α di campioni orientati del complesso molecolare PVA-I₂.

Come si può osservare confrontando le immagini di diffrazione ottenute con quelle riportate in Figura 19 [4], siamo in presenza del complesso molecolare $PVA-I_2$ di tipo II [4] il che indica che la procedura sperimentale seguita ci ha portato all'ottenimento del clatrato cercato.



Figura_30: Immagine di diffrazione di raggi X (MoK α) bidimensionale un film orientato di PVA/I₂. Tempo di acquisizione 180 sec.



Figura_31: Immagine di diffrazione di raggi X (MoK α) bidimensionale un film non orientato di PVA/I₂ ottenuto per immersione di una campione di PVa orientato uniassialmente una soluzione 3M di KI/I₂ per 3 giorni.

4.4 Determinazione della capacità polarizzatrice dei campioni di clatrato PVA-I₂

Una volta ottenuti i campioni abbiamo eseguito su di essi misure volte alla determinazione della capacità polarizzatrice dei film prodotti. I campioni analizzati sono stati sia quelli non orientati che orientati i cui spttri di diffrazione sono mostrati nelle figure 28, 29, 30 e 31.

Purtroppo, in tutti i casi analizzati, l'elevato spessore del campione ha impedito di ottenere un risultato qualitativamente accettabile in quanto la radiazione laser veniva assorbita completamente dal campione stesso.

La preparazione e caratterizzazione di campioni orientati e non del complesso molecolare caratterizzati da uno spessore minore rispetto a quelli a nostra disposizione è stata avviata ma ad oggi non ancora terminata e per questo sarà oggetto di un futuro lavoro di tesi.

Conclusioni

In questo lavoro è stata descritta la una semplice procedura sperimentale per ottenere filtri polarizzatori a base di un complesso molecolare costituito da alcol polivinilico e iodio (PVA-I₂) analoghi a quelli commercialmente noti con il nome di H-sheet® (Polaroid®).

Tale procedura prevede la dissoluzione del PVA in acqua a temperature attorno ai 100°C e l'allontanamento del solvente per *casting*. Il film così ottenuto è stato tagliato in strisce sottili e sottoposto a stiro uniassiale per la produzione di fibre orientate. Tali fibre orientate sono state esposte ad una soluzione acquosa di iodio 3M per 48 ore fra due vetrini portaoggetto in modo tale da non perdere la loro orientazione. I campioni così ottenuti sono stati quindi sottoposti ad una analisi chimico-fisica che ne hanno confermato la natura cristallina e la tipologia di clatrato ottenuto, in perfetto accordo con recenti dati di letteratura che ne hanno descritto la struttura cristallina. In ultimo, si è cercato di studiare le proprietà polarizzatrici di tali film mediante misure di dicroismo purtroppo senza successo a causa dell'elevato spessore dei film che si sono dimostrati in grado di assorbire tutta la radiazione incidente.

Bibliografia

[1] Land, E.H. Journal of the Optical Society of America. 1951, 41 (12): 957–963

[2] West, C.D. (1936). The American Mineralogist: 731

[3] B Kahr, J. Freudenthal, S. Phillips, W. Kaminsky Science 324, 1407 (2009).

[4] K. Tashiro, H. Kitai, S. M. Saharin, A. Shimazu, T. Itou Macromolecules 2015 48 (7), 2138-2148

[5] Bunn, C. W. Nature 1948, 161, 930

[6] W. O. Herrmann, W. Haehnel Chem. Forschungsgemeinschaft, 1924, DE-OS 450 286

[7] Manfred L. Hallensleben "Polyvinyl Compounds, Others" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, Wiley-VCH, Weinheim. doi:10.1002/14356007.a21_743

[8] Tarallo, O. "Clathrates" in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2013, Wiley-VCH, Weinheim, doi:10.1002/0471440264.pst593