



ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, CHIMICA, AMBIENTALE E DEI  
MATERIALI**

**DICAM**

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN  
*INGEGNERIA CHIMICA E DI PROCESSO***

**ASSORBIMENTO DI GAS IN POLIMERI VETROSI  
A BASSA TEMPERATURA: ANALISI  
SPERIMENTALE E MODELLAZIONE  
TERMODINAMICA**

**Relatore**

**Prof. Matteo Minelli**

**Presentata da**

**Giulia Oleari**

---

**Sessione Dicembre 2024**

**Anno Accademico 2023/2024**



ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

# Abstract

La cattura della CO<sub>2</sub> mediante membrane polimeriche rappresenta una tecnologia di grande interesse per la riduzione delle emissioni di gas serra in atmosfera. Questa tesi approfondisce il meccanismo di assorbimento di N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> in polimeri vetrosi, con particolare attenzione alle condizioni criogeniche.

Le isoterme di assorbimento, misurate a 77 K per N<sub>2</sub> e 273 K per CO<sub>2</sub>, sono state determinate tramite un apposito apparato per vari materiali polimerici e analizzate mediante il modello NELF (Non-Equilibrium Lattice Fluid). La tecnica è stata utilizzata su polimeri convenzionali vetrosi, su polimmidi e su polimeri innovativi ad alto volume libero. I risultati ottenuti sono stati analizzati dal modello, che si è rivelato altamente efficace nel descrivere l'assorbimento nei polimeri vetrosi, nonostante le condizioni criogeniche. Questo approccio ha permesso di ricavare parametri termodinamici chiave, fornendo una rappresentazione accurata dei dati sperimentali e una comprensione approfondita delle complesse interazioni gas-polimero.

I risultati confermano l'affidabilità del modello NELF, evidenziando al contempo le limitazioni di approcci tradizionali, come la teoria di Brunauer, Emmett e Teller (BET) sviluppata per il caso di sorbenti solidi porosi, che risulta inadeguata per descrivere l'assorbimento in materiali polimerici. Questo lavoro sottolinea l'importanza di modelli avanzati nello studio delle membrane polimeriche e nel miglioramento delle loro prestazioni per la separazione selettiva della CO<sub>2</sub>.



# Indice

|                          |          |
|--------------------------|----------|
| <b>Introduzione.....</b> | <b>1</b> |
|--------------------------|----------|

## **Capitolo 1**

|                                                                       |          |
|-----------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>Utilizzo dei polimeri nella separazione di gas a membrana.....</b> | <b>6</b> |
|-----------------------------------------------------------------------|----------|

|                                                    |          |
|----------------------------------------------------|----------|
| <b>1.1 Membrane per la separazione di gas.....</b> | <b>6</b> |
|----------------------------------------------------|----------|

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| <b>1.2 Membrane polimeriche .....</b> | <b>10</b> |
|---------------------------------------|-----------|

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| 1.2.1 Struttura membrane ..... | 11 |
|--------------------------------|----|

|                                         |    |
|-----------------------------------------|----|
| 1.2.2 Trasporto in membrane dense ..... | 12 |
|-----------------------------------------|----|

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 1.2.3 Fractional free volume..... | 14 |
|-----------------------------------|----|

|                                                         |           |
|---------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.3 Assorbimento di gas in polimeri vetrosi.....</b> | <b>18</b> |
|---------------------------------------------------------|-----------|

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.3.1 Teoria BET e modello NELF: applicabilità ai polimeri<br>vetrosi ..... | 19 |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| <b>1.4 Overview .....</b> | <b>21</b> |
|---------------------------|-----------|

## **Capitolo 2**

|                                |           |
|--------------------------------|-----------|
| <b>Materiali e metodi.....</b> | <b>23</b> |
|--------------------------------|-----------|

|                            |           |
|----------------------------|-----------|
| <b>2.1 Materiali .....</b> | <b>23</b> |
|----------------------------|-----------|

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 2.1.1 Preparazione materiali..... | 25 |
|-----------------------------------|----|

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| <b>2.2 Metodi .....</b> | <b>26</b> |
|-------------------------|-----------|

|                                                         |    |
|---------------------------------------------------------|----|
| 2.2.1 Principio di funzionamento dello strumento: ..... | 26 |
|---------------------------------------------------------|----|

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| 2.2.2 Svolgimento analisi..... | 28 |
|--------------------------------|----|

|                                          |    |
|------------------------------------------|----|
| 2.2.3 Calcolo area superficiale BET..... | 31 |
|------------------------------------------|----|

|                                                 |    |
|-------------------------------------------------|----|
| 2.2.4 Limiti applicativi della teoria BET ..... | 34 |
|-------------------------------------------------|----|

### **Capitolo 3**

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Modello Non Equilibrium Lattice Fluid (NELF).....</b> | <b>37</b> |
|----------------------------------------------------------|-----------|

### **Capitolo 4**

|                       |           |
|-----------------------|-----------|
| <b>Risultati.....</b> | <b>46</b> |
|-----------------------|-----------|

|                                                         |           |
|---------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4.1 Test con N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.....</b> | <b>46</b> |
|---------------------------------------------------------|-----------|

|                                               |    |
|-----------------------------------------------|----|
| 4.1.1 Isoterme di N <sub>2</sub> a 77 K ..... | 46 |
|-----------------------------------------------|----|

|                                                |    |
|------------------------------------------------|----|
| 4.1.2 Isoterme di CO <sub>2</sub> a 273 K..... | 50 |
|------------------------------------------------|----|

|                                |           |
|--------------------------------|-----------|
| <b>4.2 Risultati BET .....</b> | <b>54</b> |
|--------------------------------|-----------|

### **Capitolo 5**

|                                         |           |
|-----------------------------------------|-----------|
| <b>Modellazione termodinamica .....</b> | <b>58</b> |
|-----------------------------------------|-----------|

|                                                              |           |
|--------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>5.1 Effetto della densità iniziale del polimero .....</b> | <b>75</b> |
|--------------------------------------------------------------|-----------|

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| <b>5.2 Curve di desorbimento.....</b> | <b>78</b> |
|---------------------------------------|-----------|

|                          |           |
|--------------------------|-----------|
| <b>Conclusioni .....</b> | <b>82</b> |
|--------------------------|-----------|

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| <b>Bibliografia .....</b> | <b>84</b> |
|---------------------------|-----------|

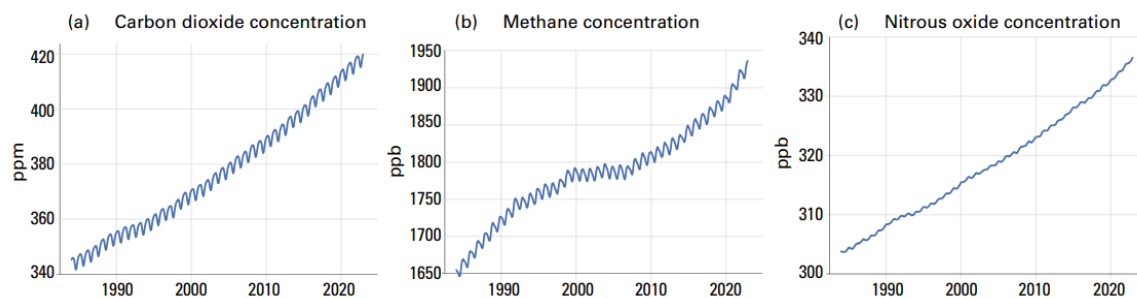
|                       |           |
|-----------------------|-----------|
| <b>Appendice.....</b> | <b>92</b> |
|-----------------------|-----------|

# Introduzione

Il nostro pianeta sta attraversando un periodo di cambiamenti climatici senza precedenti, caratterizzato da un significativo aumento delle temperature globali e da eventi meteorologici estremi sempre più frequenti. Questi fenomeni, in gran parte attribuibili alle attività umane a partire dalla rivoluzione industriale, hanno sollevato preoccupazioni tra scienziati, politici e ingegneri di tutto il mondo [1], [2].

La Convenzione Quadro delle Nazioni Unite sui Cambiamenti Climatici (UNFCCC) definisce il cambiamento climatico come una variazione del clima derivante direttamente o indirettamente dall'attività umana, che modifica la composizione dell'atmosfera e si integra con la variabilità naturale del clima [3]. L'alterazione della composizione atmosferica è principalmente causata dall'emissione di gas a effetto serra (GHG), tra cui CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub> e alocarburi come cloroformio e bromuro di metile [3].

Negli ultimi anni, le concentrazioni di questi gas serra hanno raggiunto livelli record, superando di gran lunga quelli preindustriali, come mostrato in Figura 1.1. Nel 2022, per esempio, la concentrazione media globale di anidride carbonica ha toccato  $417,9 \pm 0,2$  parti per milione (ppm), corrispondente a circa il 150% in più del livello preindustriale [4].



**Figura 1.1** - Frazione molare media globale mensile, dal 1982 al 2022, di (a)  $\text{CO}_2$  in ppm, (b)  $\text{CH}_4$  in ppb, (c)  $\text{N}_2\text{O}$  in ppb [4]

È quindi evidente come, in tempi più recenti, la variabilità naturale del clima giochi un ruolo secondario, e la causa principale dell'aumento della temperatura terrestre sia invece da ricercare nell'attività umana. In particolare, è ad oggi assodato che la causalità principale di tale fenomeno sia da attribuire ad una intensificazione dell'effetto serra naturalmente presente nel pianeta, che porta dunque ad un surriscaldamento globale. Tale effetto è legato in maniera predominante all'emissione dei gas serra da parte delle attività industriali e in particolare, alle emissioni antropogeniche di  $\text{CO}_2$  [3]. La combustione di combustibili fossili (come carbone, petrolio e gas naturale) per la produzione di energia elettrica e termica e i processi industriali come la produzione di cemento, ferro e acciai sono fra le principali fonti di emissioni di  $\text{CO}_2$  [3].

Per cercare di limitare le emissioni di  $\text{CO}_2$  in atmosfera e le sue disastrose conseguenze ambientali, è necessario trovare soluzioni efficienti e sostenibili per mitigare i cambiamenti climatici, arrivando così ad una condizione di "Carbon Neutrality". Sulla base di queste considerazioni, la ricerca ha permesso di sviluppare una tecnologia velocemente realizzabile ed economicamente sostenibile per il contrasto dell'accumulo in atmosfera di anidride carbonica, ovvero la Carbon Capture and Storage (CCS) [5].

Come suggerisce il nome, la CCS consiste nella cattura dell'anidride carbonica emessa da impianti industriali o dalla combustione di materie

prime fossili al fine di impedirne l'emissione in atmosfera. Questa viene poi compressa e trasportata sotto forma di liquido o di fluido supercritico verso giacimenti di gas o petrolio esauriti o acquiferi salini, così da imprigionarla nel sottosuolo [6].

In questo contesto, la cattura del biossido di carbonio proveniente da grandi fonti di emissione rappresenta una sfida cruciale sia dal punto di vista tecnologico che scientifico. La cattura della  $\text{CO}_2$  può essere realizzata attraverso tre strategie principali [7]:

1. Ossicombustione: separazione della  $\text{CO}_2$  dall' $\text{H}_2\text{O}$ ;
2. Recupero pre-combustione: separazione della  $\text{CO}_2$  dall' $\text{H}_2$ ;
3. Recupero post-combustione: separazione della  $\text{CO}_2$  dall' $\text{N}_2$ .

Il recupero post-combustione, in cui la  $\text{CO}_2$  viene catturata e separata dai gas di combustione derivanti dai combustibili fossili, rappresenta l'opzione più facilmente applicabile nei settori industriali e mostra compatibilità con le strategie di retrofit [7].

Grazie ai vantaggi ingegneristici ed economici, è stata esaminata la possibilità di utilizzare la separazione di gas a membrana per la cattura della  $\text{CO}_2$  [8]. In questo ambito, le applicazioni in cui le membrane di separazione dei gas possono mostrare le loro potenzialità sono numerose; tuttavia, questa tesi si concentra sulle membrane per la separazione di miscele di  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  (recupero della  $\text{CO}_2$  post-combustione). In genere, questa separazione avviene a temperature relativamente basse, da un flusso gassoso a pressione atmosferica e con basse concentrazioni di  $\text{CO}_2$  [9]. La separazione a membrana per la cattura di  $\text{CO}_2$  rappresenta un'alternativa efficiente in termini di costi e di energia rispetto alle tecnologie tradizionali, quali assorbimento con ammine, adsorbimento con solidi porosi e separazione criogenica [10]. La flessibilità e l'adattabilità dei materiali a membrana agevolano l'adozione industriale di questi processi [11], che offrono vantaggi, per esempio, rispetto ai sistemi di assorbimento con solventi a base di ammine, poiché

non richiedono vapore, risultando più facili da integrare nelle centrali esistenti e privi di impatti ambientali derivanti dalla degradazione o perdita di solventi [12]. Tuttavia, le membrane presentano ancora limitazioni in termini di performance, in particolare dovuti alla loro efficienza e produttività di processo, legate a parametri della membrana quali selettività e permeabilità, requisiti essenziali per un'efficace cattura della CO<sub>2</sub> [8].

Per superare le sfide delle tecnologie carbon capture convenzionali, l'attenzione è rivolta a sistemi di cattura ibridi che combinano i vantaggi delle tecniche a membrana e criogeniche [13]. Air Liquide, ad esempio, sta sviluppando un processo ibrido per la cattura della CO<sub>2</sub> a basso costo, basato su una membrana a fibra cava operante a temperatura sub-ambiente combinata con la distillazione criogenica [14]. Altre tecnologie, quali sistemi ibridi criogenici a membrana (HMC) e criogenici a membrana a bassa temperatura (LTMC) promettono di offrire dimensioni compatte, efficienza energetica, basso impatto ambientale, facilità di scalabilità, poche parti mobili e moderato consumo energetico [13]. A sostegno di queste promettenti tecnologie, sono numerosi gli studi condotti su membrane commerciali a basse temperature che mostrano interessanti aumenti della selettività CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, consentendo la progettazione di processi di cattura della CO<sub>2</sub> energeticamente e economicamente vantaggiosi [11], [13], [14] .

Questa tesi si propone di investigare nuovi materiali polimerici utilizzabili come membrane per il sequestro delle emissioni di CO<sub>2</sub>, con particolare attenzione alla separazione a membrana, una tecnologia emergente nel campo della cattura della CO<sub>2</sub> che offre numerosi vantaggi rispetto ai metodi tradizionali.

L'obiettivo principale di questo lavoro è la caratterizzazione di diversi materiali polimerici in vista della loro applicazione come membrane per la separazione di gas, focalizzandosi in particolare sul processo di separazione tra CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> come strategia per la riduzione delle

emissioni di  $\text{CO}_2$ , e con un interesse specifico per le condizioni criogeniche. Sono stati analizzati polimeri vetrosi che differiscono in termini di volume libero e classe chimica di appartenenza. Tra questi figurano sia polimeri di largo impiego industriale come il PSF (polisulfone) e il PPO (poli(2,6-dimetil-1,4-fenilene ossido)) che polimeri innovativi, come Matrimid, P84 e PTMSP (poli(1-trimetilsilil-1-propino)), sviluppati principalmente per scopi di ricerca. Per questa finalità, sono stati eseguiti test di assorbimento con  $\text{N}_2$  (a 77K) e  $\text{CO}_2$  (a 273K) per valutare il potenziale di questi materiali come membrane ad alta selettività. Questa tecnica di caratterizzazione, sviluppata nel campo dell'analisi di materiali adsorbenti, è stata già ampiamente utilizzata per materiali polimerici per membrane, in particolar modo per polimeri vetrosi. Le informazioni che si possono ricavare sono infatti utili non solo perché forniscono una caratterizzazione dell'interazione del polimero con i diversi penetranti in condizioni di diversa temperatura, ma anche perché sono utilizzabili per valutare in modo indiretto alcune caratteristiche delle membrane e correlarle con i principali parametri di performance.

Una prima interpretazione dei risultati è stata ricercata nell'utilizzo della teoria BET, sviluppata originariamente per la caratterizzazione e la classificazione di materiali adsorbenti porosi, ma oggi impiegata di frequente nell'analisi di alcune classi di polimeri vetrosi. Infatti, poiché diversamente i polimeri vetrosi presentano una struttura densa e un eccesso di volume libero, questa ricerca si propone di valutare se i risultati ottenuti dalla teoria BET possano comunque fornire indicazioni utili sulla permeabilità di questi materiali ai gas in esame.

Successivamente, il modello matematico NELF (Non Equilibrium Lattice Fluid) è stato applicato per interpretare in modo accurato le curve di assorbimento in condizioni criogeniche e confrontare i risultati ottenuti con quelli già presenti in letteratura. In questo modo, la tesi mira a fornire nuovi spunti per l'ottimizzazione dei materiali per membrane destinate alla cattura della  $\text{CO}_2$ .

# **Capitolo 1**

## **Utilizzo dei polimeri nella separazione di gas a membrana**

### **1.1 Membrane per la separazione di gas**

Nonostante la separazione di gas mediante membrane sia diventata un'importante applicazione industriale solo negli ultimi 40 anni, lo studio della permeazione dei gas attraverso le membrane ha una lunga storia [15]. Nel 1829 vennero gettate le fondamenta per la separazione dei gas attraverso un esperimento svolto dal chimico Thomas Graham che studiò il trasporto di gas e vapori in membrane polimeriche. Negli anni successivi si ebbero significativi contributi sulla comprensione dei fenomeni di diffusione dei gas attraverso le membrane grazie alle pubblicazioni dello stesso Graham e del biofisico Adolf Fick ma, per il resto del XIX secolo e l'inizio del XX, questi concetti non ebbero alcuno sbocco industriale o commerciale. La svolta cruciale si ebbe nel 1963 con la nascita del processo Loeb-Sourirajan per la produzione di membrane asimmetriche ad osmosi inversa [16]. Lo sviluppo di queste membrane gettò le basi per le moderne tecnologie di separazione a membrana dei gas permettendo di valutare, per la prima volta, la separazione a membrana non come un solo concetto teorico, ma come una possibile applicazione industriale. Il

progresso della scienza e delle tecnologie delle membrane è stato accelerato negli anni '80 dallo sviluppo e perfezionamento delle membrane polimeriche sintetiche [17].

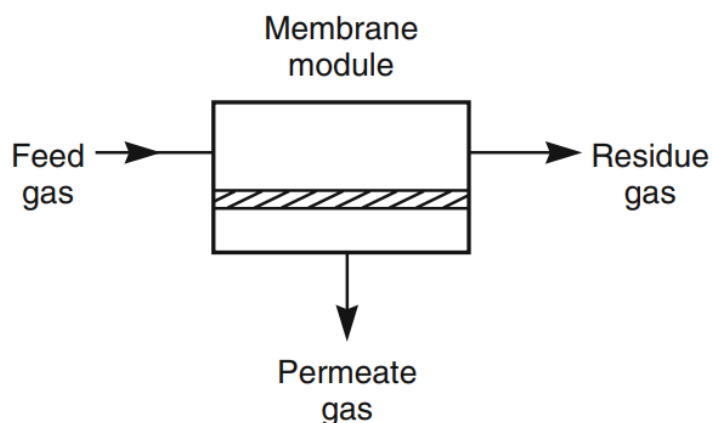
Monsanto nel 1980 fu la prima compagnia ad aprire il mercato delle membrane per la separazione di gas con la membrana Prism utilizzata nella separazione dell'idrogeno. L'azienda venne seguita a ruota da altre compagnie che proposero membrane per la separazione del diossido di carbonio dal metano nell'ambito della purificazione del gas naturale. Negli stessi anni, Dow lanciava Generon, la prima membrana commerciale per la separazione dell'azoto dall'aria [15].

| <b><i>Coppie di gas</i></b>    | <b><i>Area di applicazione</i></b>                   |
|--------------------------------|------------------------------------------------------|
| O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> | Arricchimento di ossigeno, generazione di gas inerti |
| H <sub>2</sub> /idrocarburi    | Recupero di idrogeno da raffineria                   |
| H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> | Gas di spurgo dell'ammoniaca                         |
| H <sub>2</sub> /CO             | Regolazione del rapporto syngas                      |
| CO <sub>2</sub> /idrocarburi   | Trattamento dei gas acidi, cattura dei gas serra     |
| H <sub>2</sub> O/idrocarburi   | Disidratazione del gas naturale                      |
| H <sub>2</sub> S/idrocarburi   | Trattamento dei gas acidi                            |
| He/idrocarburi                 | Separazione dell'elio                                |
| He/N <sub>2</sub>              | Recupero elio                                        |
| Idrocarburi/aria               | Recupero di idrocarburi                              |
| H <sub>2</sub> O/aria          | Deumidificazione dell'aria                           |

**Tabella 1.1** – Applicazioni industriali delle membrane per la separazione di gas [18]

La Tabella 1.1 presenta una rassegna delle principali applicazioni industriali delle membrane per la separazione dei gas, tra cui le più comuni sono la purificazione del gas naturale, il recupero dell'idrogeno e l'arricchimento di ossigeno e azoto [18]. Considerando che la separazione dei gas a membrana è un settore di notevole interesse per la ricerca attuale, il numero delle applicazioni sta aumentando rapidamente [15].

L'elenco rappresenta solo una piccola parte delle numerose potenzialità che questa tecnologia può offrire nelle raffinerie e nelle industrie chimiche, come, ad esempio, il recupero della CO<sub>2</sub> post-combustione da miscele di CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> [19].



**Figura 1.2** – Schema di base del processo di separazione dei gas a membrana [15]

Con il termine membrane si fa riferimento a delle sottili barriere selettive che si interpongono fra due fasi e ne controllano lo scambio di massa [17], [20]. Nel caso specifico della tecnologia di separazione dei gas a membrana, la separazione dei singoli componenti gassosi avviene sulla base della differenza nei loro rate di permeazione attraverso la membrana stessa e l'affinità che questi hanno con il materiale [21]. Il processo di base è illustrato schematicamente in Figura 1.2. La miscela di gas ad alta pressione attraversa la membrana che è selettivamente permeabile a un componente della miscela alimentata rispetto ad un altro: in questo modo il permeato viene arricchito della specie più permeabile, mentre il retentato di quella meno permeabile [15].

L'efficienza con cui una membrana separa la CO<sub>2</sub> dipende fortemente dalle caratteristiche del materiale della membrana e dall'affinità tra questo e i gas in miscela. Per valutare le prestazioni della membrana si utilizzano fattori chiave come la selettività della membrana e la permeabilità [13] [16].

La permeabilità è indice della capacità di un gas di permeare attraverso la membrana [19]. Allo stato stazionario, la permeabilità  $P_i$  della specie  $i$ , si può esprimere come segue [22]:

$$P_i = \frac{\dot{N}_i l}{p_i^u - p_i^d} \quad (1.1)$$

dove  $\dot{N}_i$  è il flusso molare della specie  $i$  allo stato stazionario,  $l$  è lo spessore della membrana e  $p_i^u - p_i^d$  rappresenta la differenza di pressione parziale fra la fase a monte e quella a valle.

La permeabilità è spesso riportata nell'unità di misura *Barrer* [23]:

$$1 \text{ Barrer} = \frac{10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}}{\text{cm}^2 \text{ s cmHg}} \quad (1.2)$$

La selettività esprime la capacità di una membrana di realizzare un determinato componente rispetto ad un altro [19]. Per esprimere la selettività tra la specie  $i$  e la specie  $j$  si usa la seguente formula generale [22]:

$$\alpha_{i,j} = \frac{y_i^d / y_j^d}{y_i^u / y_j^u} \quad (1.3)$$

dove  $y$  è la frazione molare della specie  $i$  o  $j$ , le lettere  $d$  e  $u$  rappresentano rispettivamente le fasi a valle e a monte della membrana.

Solitamente per i casi di separazione di gas  $p^d \ll p^u$ , quindi il calcolo della selettività può essere semplificato come il rapporto fra le permeabilità della specie  $i$  e della specie  $j$  [22]:

$$\alpha_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (1.4)$$

Le permeabilità indicate in (1.4) devono essere calcolate nelle reali condizioni di composizione, pressione e temperatura della miscela gassosa.

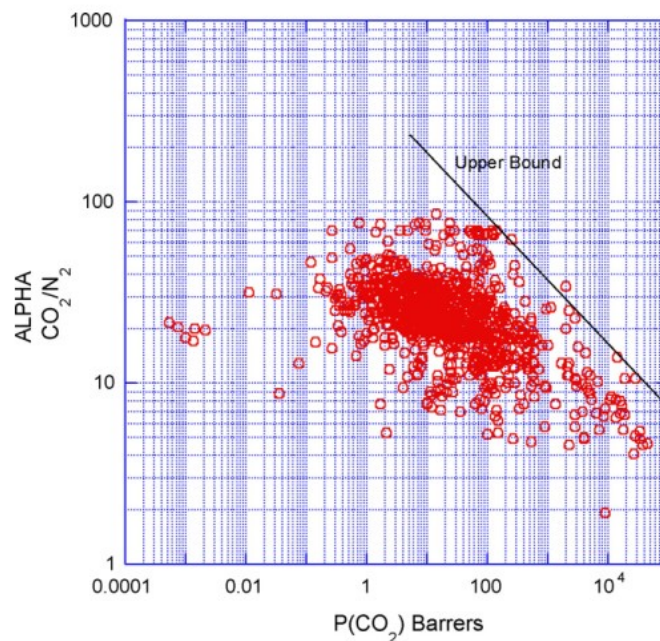
Valori elevati di permeabilità favoriscono l'utilizzo di aree minori con la conseguente diminuzione dei costi di gestione di un impianto. Si può considerare la permeabilità come una quantificazione della produttività di un dato processo di separazione dei gas [24].

Maggiore è la selettività, migliore è il processo di separazione; conseguentemente i valori di selettività sono indice dell'efficacia del processo di separazione.

## **1.2 Membrane polimeriche**

I materiali utilizzati per la fabbricazione di membrane per la separazione di gas includono sia opzioni inorganiche che organiche, ma le membrane polimeriche si sono affermate come le più diffuse nei processi industriali [25], [26]. Le ragioni di questa crescente popolarità includono la fattibilità economica delle materie prime, la facilità di preparazione delle membrane e la possibilità di utilizzo a basse temperature [25].

Le proprietà di separazione dei gas nei materiali polimerici a membrana seguono un trade-off tra selettività e permeabilità: i polimeri più permeabili sono generalmente meno selettivi e viceversa [24]. Questo comportamento è stato dimostrato da Robeson e correlato ad un limite superiore di permeabilità e selettività dei materiali polimerici a membrana noti [26]. La relazione limite superiore è stata dimostrata valida per una moltitudine di coppie di gas, tra cui  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  [26].



**Figura 1.3** – Correlazione per limite superiore nella separazione di  $\text{CO}_2/\text{N}_2$

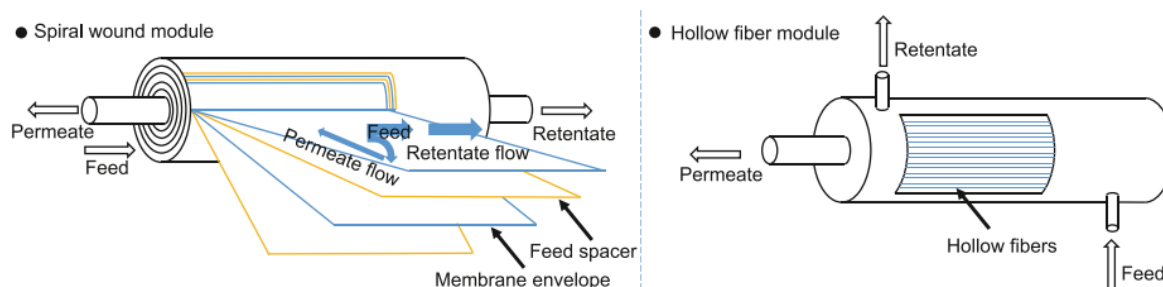
I materiali con le migliori prestazioni per la separazione di  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  si dovrebbero trovare nell'angolo in alto a destra di Figura 1.3. Tuttavia, i materiali con combinazioni di permeabilità/selettività al di sopra del limite superiore sono eccezionalmente rari [24].

La ricerca nel settore è attualmente focalizzata sullo sviluppo di nuovi polimeri che possano garantire una maggiore permeabilità e selettività, elementi chiave per migliorare l'efficienza dei processi di separazione [25].

### 1.2.1 Struttura membrane

Le membrane polimeriche utilizzate nella separazione di gas possono distinguersi in membrane asimmetriche e membrane composite. Nelle membrane asimmetriche la struttura è formata da due layer; il primo strato altamente poroso è utilizzato come supporto per il secondo strato sottile e denso. È proprio la presenza di questo strato superficiale che conferisce alla membrana le sue proprietà di selettività e permeabilità, mentre lo strato poroso ne determina soprattutto la resistenza meccanica [16]. Le membrane composite presentano,

anch'esse, uno strato poroso di sostegno e un sottilissimo strato separativo superficiale denso. A differenza delle membrane asimmetriche sono costituite da due materiali distinti [27]. Questa configurazione consente di combinare materiali con proprietà complementari, ottimizzando la performance e la durata operativa della membrana [28]. Per consentire l'efficacia della separazione, le membrane vengono racchiuse in moduli. I moduli forniscono supporto meccanico e massimizzano l'area disponibile per la separazione minimizzando al contempo l'ingombro. Tra le configurazioni più comuni si trovano i moduli a fibra cava (hollow fiber), costituiti da un fascio di fibre disposte all'interno di un cilindro e i moduli a spirale avvolta (spiral wound) dove la membrana, alternata ad un separatore, è avvolta intorno ad un tubo centrale (Figura 1.4) [29].



**Figura 1.4** – Moduli a spirale avvolta e moduli a fibra cava

### 1.2.2 Trasporto in membrane dense

La tipologia di membrana utilizzata stabilisce con quale meccanismo si realizza il processo di separazione dei gas. Il meccanismo soluzione-diffusione è la teoria più utilizzata per descrivere la permeazione di gas attraverso membrane polimeriche dense [21]. Secondo questo modello i gas si dissolvono nella membrana e diffondono attraverso essa seguendo un gradiente di concentrazione [15].

Nel meccanismo soluzione-diffusione si possono distinguere tre fasi: assorbimento del permeante a monte della membrana, permeazione per diffusione attraverso la membrana ed infine desorbimento sul lato

opposto della membrana [17]. Il movimento delle molecole di gas attraverso le membrane polimeriche è controllato dal coefficiente di diffusività,  $D$ , e dal coefficiente di solubilità,  $S$  [21].

La permeabilità può essere quindi espressa come prodotto fra coefficiente di solubilità  $S$  e diffusività  $D$  [21]:

$$P = D \cdot S \quad (1.5)$$

Più elevati sono i valori di solubilità e diffusività più semplice risulta il trasporto.

Conseguentemente a (1.5), la selettività della membrana si definisce come segue [21]:

$$\alpha_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{D_i S_i}{D_j S_j} \quad (1.6)$$

dove il rapporto  $D_i/D_j$  è chiamato selettività per diffusione e  $S_i/S_j$  selettività per solubilità.

#### *Diffusività:*

Il coefficiente di diffusività è un parametro cinetico che riflette l'effetto dell'ambiente circostante sulla mobilità delle molecole penetranti [21]. Le caratteristiche del polimero quali volume frazionario libero, flessibilità della catena e interazioni polimero-penetrante influenzano fortemente i valori di diffusività del gas [23].

La legge di Fick esprime attraverso la seguente equazione il meccanismo di diffusione alla base del modello soluzione-diffusione [15]:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (1.7)$$

dove  $J_i$  rappresenta il flusso ( $mol/cm^2s$ ),  $dc_i/dx$  è il gradiente di concentrazione del componente  $i$  ( $mol/cm^3cm$ ) e  $D_i$  è il coefficiente di diffusione ( $cm^2/s$ ).

La diffusività del gas è dipendente dalle dimensioni del penetrato, solitamente aumenta al diminuire delle sue dimensioni [23] e funzione delle caratteristiche del polimero.

#### *Solubilità:*

La solubilità è un parametro termodinamico che fornisce informazioni sull'assorbimento del penetrante nelle membrane [21]. Generalmente, la solubilità del penetrante aumenta con l'aumento della condensabilità e delle interazioni favorevoli con il polimero [23]. Nei sistemi ideali, il coefficiente di solubilità,  $S_i$ , è generalmente identificato dalla correlazione tra concentrazione in fase solida e pressione parziale del gas, seguendo la legge di Henry:

$$C_i = \frac{p_i}{H_i} = p_i \cdot S_i \quad (1.8)$$

dove  $C_i$  è la concentrazione del componente  $i$  solubilizzato,  $p_i$  è la sua pressione parziale e  $H_i$  è la costante di Henry.

Le membrane dense, basate sul meccanismo di soluzione-diffusione, separano i penetranti in esse disciolti grazie alle loro differenze di solubilità nel materiale di cui è costituita la membrana [15].

### **1.2.3 Fractional free volume**

Il coefficiente di diffusione può dipendere dalle caratteristiche del polimero, e il volume libero del polimero (FFV) è una delle metriche più di frequente utilizzate per la correlazione con  $D$ .

Il volume libero,  $v_f$ , rappresenta la frazione di volume del polimero non occupata dagli atomi che compongono le catene polimeriche ed è solitamente definito come segue [15]:

$$FFV = \frac{v - v_o}{v} \quad (1.9)$$

dove  $v$  rappresenta il volume specifico del polimero ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) e  $v_o$  è il volume occupato dalle molecole stesse ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ). Questo parametro, FFV, è una importante misura del grado di penetrabilità del polimero, con una influenza non solo sulla diffusività, ma anche sulla permeabilità. Pertanto, non dovrebbe sorprendere che la permeabilità di un gas possa essere direttamente correlata al volume libero presente in un polimero [30].

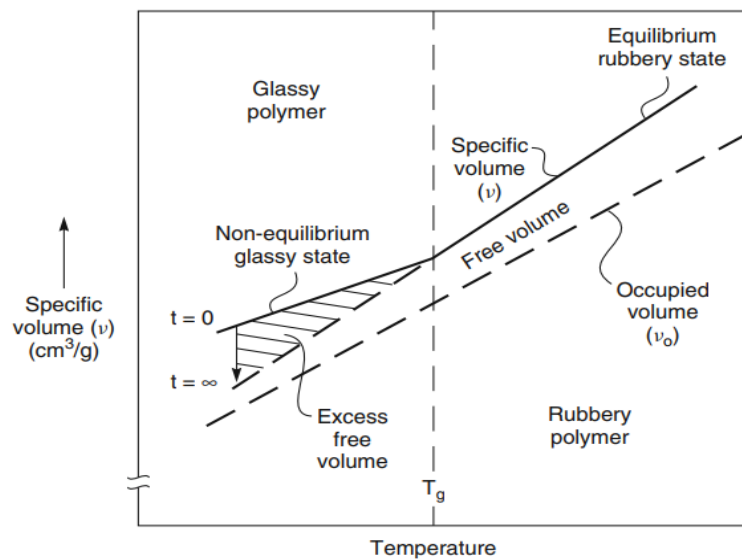
Alcuni studi, ad esempio, mostrando che la permeabilità del gas aumenta all'aumentare del volume libero del polimero secondo la seguente relazione [30]:

$$P = A \exp(-B/FFV) \quad (1.10)$$

dove  $A$  e  $B$  sono costanti relative al gas penetrante.

Il concetto di volume libero nei polimeri è illustrato in Figura 1.5, dove il volume specifico è espresso in funzione della temperatura.

A temperature elevate e superiori alla temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) il polimero presenta una certa quantità di volume libero dovuto all'impacchettamento inefficiente delle catene polimeriche. Al diminuire della temperatura, seguendo la linea di equilibrio del volume specifico ( $t = \infty$ ), la frazione di volume libero diminuisce.



**Figura 1.5** – Andamento del volume specifico nei polimeri in funzione della temperatura [15]

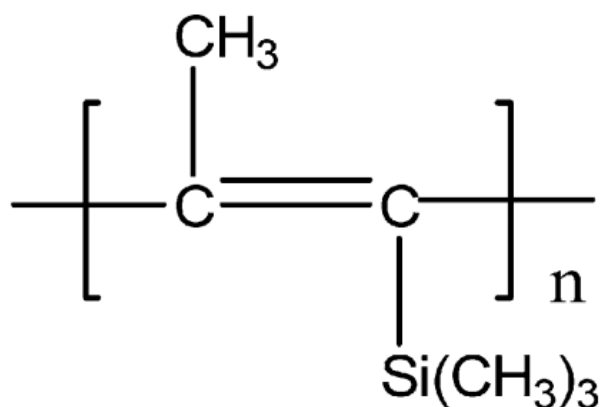
Al di sopra della temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), le catene polimeriche sono dotate di una maggiore mobilità e gli spazi vuoti sono più numerosi: il polimero è allo stato gommoso. Al di sotto della  $T_g$ , le catene polimeriche sono più rigide e il volume libero è minore: il polimero è allo stato vetroso. [15]. La maggiore rigidità dello stato vetroso ostacola la mobilità delle catene congelando volume libero nella struttura. Questa condizione di non-equilibrio, rappresentata in Figura 1.5 dalla linea a  $t = 0$ , comporta un eccesso di volume libero [15].

I polimeri vetrosi offrono una maggiore selettività nella separazione dei gas rispetto ai polimeri gommosi, i quali, pur presentando una maggiore permeabilità, sono meno efficaci nel discriminare tra diverse molecole. È proprio la maggiore selettività intrinseca che porta ad un maggiore impiego dei polimeri vetrosi nelle applicazioni di separazione a membrana. Nei polimeri gommosi, la maggiore mobilità delle catene consente alle molecole di gas di diffondersi più liberamente attraverso la matrice del polimero, aumentando la permeabilità ai gas. Si può affermare che una diminuzione del volume libero (FFV) comporta una diminuzione della permeabilità. Infatti, il volume libero ha un effetto diretto sulla permeabilità ai gas nei polimeri [31].

Questo effetto positivo del volume libero sulla permeabilità ha stimolato, negli ultimi anni, lo sviluppo di materiali innovativi capaci di combinare un volume libero elevato con una struttura rigida, superando i limiti di permeabilità dei polimeri vetrosi convenzionali: è il caso dei polimeri vetrosi ad alto volume libero e dei polimeri a microporosità intrinseca (PIMs), che rappresentano un'importante evoluzione per le applicazioni di separazione dei gas [19], [32].

I polimeri vetrosi ad alto volume libero, come il PTMSP (poli(trimetilsilil-1-propino)) e il PMP (poli(4-metil-2-pentino)), si distinguono per il loro elevatissimo volume libero (FFV), derivante da una combinazione di rigidità della spina dorsale molecolare e struttura contorta, che impedisce un impacchettamento efficiente delle catene polimeriche. A differenza dei polimeri vetrosi convenzionali, il loro volume libero è interconnesso, creando una struttura assimilabile a un materiale microporoso con pori di dimensioni nanometriche. Questo porta a una permeabilità ai gas eccezionalmente elevata, anche di 2-3 ordini di grandezza superiore rispetto ai polimeri vetrosi tradizionali [19].

Il PTMSP, ad esempio, è uno dei materiali più permeabili conosciuti, grazie alla sua struttura molecolare rigida con doppio legame alternato e gruppi trimetilsilici  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$  sostituenti, che riducono la mobilità delle catene e amplificano l'effetto del volume libero [33].



**Figura 1.6** – Struttura chimica PTMSP

I polimeri a microporosità intrinseca (PIMs) si ottengono progettando una spina dorsale rigida e priva di libertà conformazionale, ma sufficientemente contorta da prevenire un impacchettamento efficace. Il risultato è una struttura con pori interconnessi di dimensioni inferiori a 2 nm, che costituiscono vie preferenziali per la diffusione di molecole di gas. Pur mostrando una permeabilità generalmente inferiore di un ordine di grandezza rispetto ai PTMSP, i PIMs offrono una maggiore selettività, rendendoli ideali per applicazioni che richiedono un equilibrio ottimale tra questi due parametri [32], [34].

Entrambe queste classi di materiali rappresentano un passo avanti nella progettazione di membrane per la separazione dei gas. I polimeri vetrosi ad altissimo volume libero, come il PTMSP, si distinguono per la loro ultrapermeabilità e trovano applicazioni dove la permeabilità è il fattore predominante. I PIMs, invece, spostano i limiti del compromesso permeabilità-selettività, ampliando il ventaglio di applicazioni verso soluzioni più selettive, alzando gli upper bound limit definiti da Robeson [26].

### **1.3 Assorbimento di gas in polimeri vetrosi**

Una delle analisi sperimentali più comuni per la caratterizzazione di materiali polimerici sono i test di assorbimento di gas, a diverse temperature, grazie all'utilizzo di sistemi gravimetrici oppure manometrici a volume costante che permettono la determinazione dei parametri fondamentali per il trasporto, quali solubilità e coefficiente di diffusione, in diverse condizioni di temperatura o pressione [35]. Il corretto approccio alla fisica dell'assorbimento è essenziale per interpretare accuratamente i risultati e ottenere informazioni fisiche affidabili. È quindi fondamentale distinguere tra i processi di adsorbimento e assorbimento del gas [32], [36].

*Adsorbimento:* si tratta di un processo superficiale per il quale le molecole di gas aderiscono al solido poroso grazie alla presenza dei vuoti permanenti. Le forze in gioco sono solitamente forze intermolecolari come le forze di Van Der Waals.

*Assorbimento:* è un fenomeno per il quale le molecole di gas penetrano all'interno del materiale diffondendo nella fase solida densa. In questo caso i legami che si instaurano fra molecole assorbite e matrice assorbente sono molto più forti.

### **1.3.1 Teoria BET e modello NELF: applicabilità ai polimeri vetrosi**

Sebbene test di adsorbimento svolti in condizioni criogeniche (ad esempio, con azoto a 77 K) vengano comunemente utilizzati per caratterizzare materiali porosi [37], lo stesso approccio può essere applicato ai polimeri vetrosi per esaminare il loro comportamento, in maniera analoga a quanto fatto con i materiali microporosi [38].

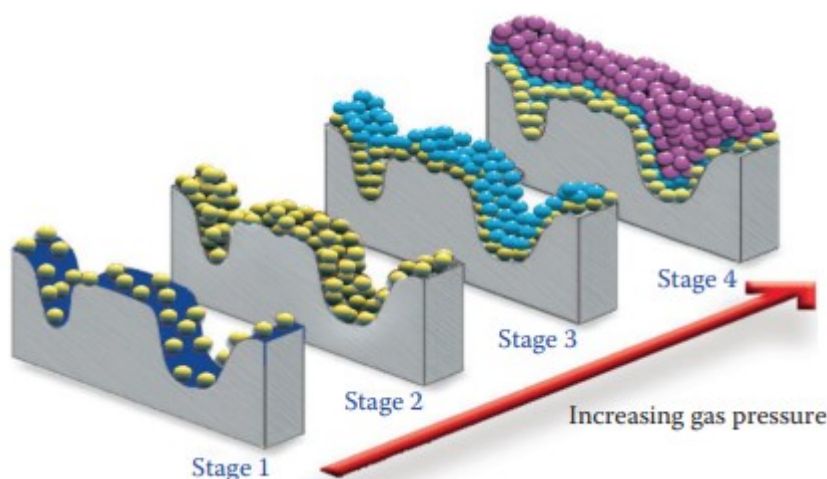
Ai fini di una migliore comprensione è utile richiamare che con il termine poroso si fa riferimento ad un materiale che presenta pori all'interno della sua struttura. Secondo la classificazione IUPAC possiamo distinguere i materiali porosi in tre differenti categorie a seconda della dimensione dei pori [39]:

- Macroporosi: diametro dei pori maggiore di 50 nm;
- Mesoporosi: diametro dei pori compreso fra 2 nm e 50 nm;
- Microporosi: diametro dei pori inferiore a 2 nm.

Differentemente i materiali non porosi sono caratterizzati da una struttura omogenea densa e non contengono al loro interno dei pori veri e propri [27].

La teoria dell'adsorbimento multi-molecolare proposta da Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) è utilizzata per spiegare qualitativamente molte delle caratteristiche comuni delle isoterme di adsorbimento dei gas e per

dare una misura quantitativa della superficie dell'adsorbente [40]. Secondo la teoria BET, l'adsorbimento è descritto come la formazione di un multistrato sulla superficie del materiale, da cui, data la dimensione della molecola di azoto, si può ricavare l'area superficiale [37].



**Figura 1.7** - Illustrazione della teoria dell'adsorbimento dell'azoto [41] Fase 1: inizio dell'adsorbimento a bassa pressione; Stadio 2: formazione del monostrato con l'aumento della pressione dell'azoto; Stadio 3: l'ulteriore aumento della pressione dell'azoto forma una copertura multistrato; qui la teoria BET può essere utilizzata per determinare l'area superficiale; Fase 4: raggiungimento della saturazione di tutti i pori a pressione elevata.

Ad oggi l'applicazione della teoria BET per interpretare le isoterme di assorbimento nei polimeri vetrosi, inclusi quelli con elevato volume libero, è oggetto di forte dibattito. I risultati sperimentali infatti mostrano differenze nelle curve di assorbimento/desorbimento con azoto a 77 K tra polimeri vetrosi e adsorbenti porosi rigidi [36]. Nei polimeri vetrosi, il volume libero è distribuito in maniera disordinata e non è paragonabile ai pori fissi tipici dei materiali microporosi, comportandosi piuttosto come una fase densa. I pori in sostanza hanno dimensioni caratteristiche nell'ordine di grandezza degli atomi o dei penetranti di interesse (es. azoto o anidride carbonica). Questo comportamento è ulteriormente complicato dal rigonfiamento significativo che tali materiali possono subire in presenza di gas condensabili, come la  $\text{CO}_2$  [42].

La teoria BET tradizionale, pur rimanendo un approccio empirico utile per stimare l'area superficiale fisicamente accessibile a una molecola di azoto, si basa sull'assunzione di una struttura porosa stabile e rigida, non compatibile con la flessibilità e la natura metastabile dei polimeri vetrosi [43]. Tuttavia, l'area superficiale stimata con il metodo BET può fornire un'indicazione indiretta del volume libero disponibile e, quindi, della potenziale permeabilità della membrana, risultando un parametro utile per caratterizzare polimeri ad alto volume libero [32], [44].

Per una rappresentazione più accurata del fenomeno di assorbimento e rigonfiamento nei polimeri vetrosi, è necessario un approccio termodinamico che consideri la configurazione metastabile e la distribuzione non uniforme del volume libero [43]. Il modello NET-GP (Nonequilibrium Thermodynamics for Glassy Polymers) risponde a queste esigenze, integrando la natura di non equilibrio dei polimeri vetrosi e fornendo una descrizione più adeguata dei fenomeni di interazione gas-polimero [43]. Questo modello, quindi, si propone come alternativa alle tecniche convenzionali per interpretare l'assorbimento di gas nei polimeri vetrosi, concentrandosi sulla capacità della matrice polimerica di assorbire e deformarsi piuttosto che su un semplice adsorbimento su una superficie porosa fissa [36].

Essendo un modello di tipo termodinamico si basa sull'utilizzo di equazioni di stato (EoS). L'utilizzo dell'EoS LF (lattice fluid) di Sanchez-Lacombe accoppiato all'approccio NET-GP, dà origine al cosiddetto modello Non Equilibrium Lattice Fluid (NELF) utilizzato per l'interpretazione dei risultati sperimentali di questo lavoro di tesi [36].

## **1.4 Overview**

Questa tesi è composta da sei capitoli. Il capitolo 1 ha fornito alcune nozioni di base e di supporto per la comprensione di questo lavoro. Nel

capitolo 2 vengono illustrati i materiali polimerici oggetto dell'analisi, la loro preparazione e i diversi step per la realizzazione dei test di assorbimento. Il capitolo 2 si conclude con una spiegazione più dettagliata del modello BET, del calcolo dell'area superficiale e delle possibili problematiche d'applicazione. Nel terzo capitolo viene trattato il modello NELF utilizzato per l'interpretazione dei risultati, vengono descritti i parametri da cui dipende e le equazioni di stato.

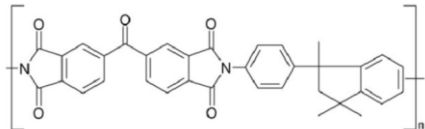
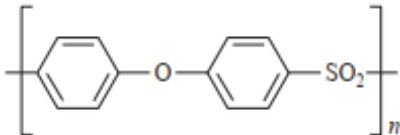
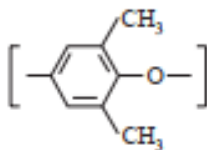
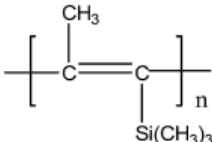
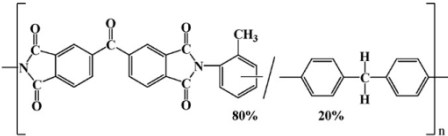
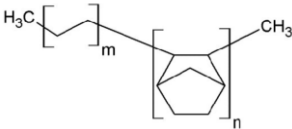
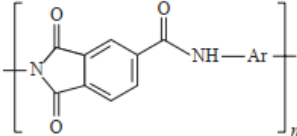
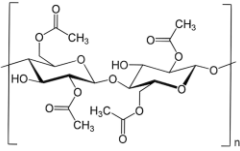
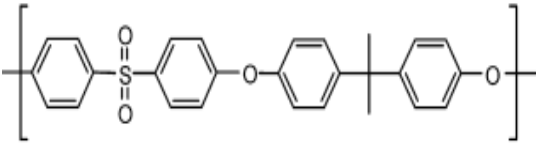
I capitoli 4 e 5 sono dedicati rispettivamente all'analisi dei risultati e alla loro modellazione. In particolare, nel capitolo 4 vengono valutati i valori di area superficiali ottenuti mediante la teoria BET e ne viene discussa la loro attendibilità, mentre nel capitolo 5 vengono confrontati i risultati sperimentali con quelli ricavabili dal modello NELF con giustificazione dei parametri utilizzati. Una sintesi dei test svolti e relative conclusioni sono presentate nel capitolo 5.

## Capitolo 2

### Materiali e metodi

#### 2.1 Materiali

I materiali oggetto di studio per questo lavoro di tesi sono polimeri vetrosi commerciali amorfi forniti dalla compagnia statunitense Sigma Aldrich. La maggior parte dei polimeri si presenta sotto forma di polvere fine, mentre altri sono disponibili in pellets. In tabella 2.1 vengono riepilogati i polimeri testati e la loro struttura chimica; mentre in tabella 2.1 sono riportate alcune proprietà utili ai fini di questo studio, come la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), la densità a  $T_{amb}$  (298 K) e il volume libero (FFV).

| Polimero                                              | Struttura                                                                            |
|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Matrimid</i><br>(Polimide)                         |    |
| <i>PES</i><br>(Poli(eteresulfone))                    |    |
| <i>PPO</i><br>(Poli(2,6-dimetil-1,4-fenilene ossido)) |    |
| <i>PTMSP</i><br>(Poli(1-trimetilsilil-1-propino))     |   |
| <i>P84</i><br>(Polimide)                              |  |
| <i>Topas</i>                                          |  |
| <i>Torlon</i><br>(Poli(amide immide))                 |  |
| <i>Diacetato di cellulosa</i>                         |  |
| <i>PSF</i><br>(Polisulfone)                           |  |

**Tabella 2.1** – Polimeri testati e relativa struttura chimica

| <b>Polimero</b>               | <b>T<sub>g</sub><br/>(°C)</b> | <b>Densità<br/>(g/cm<sup>3</sup>)</b> | <b>FFV</b> | <b>Rif.</b> |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|------------|-------------|
| <i>Matrimid</i>               | 320                           | 1,23                                  | 0,225      | [45], [46]  |
| <i>PES</i>                    | 225                           | 1,37                                  | 0,152      | [45], [47]  |
| <i>PPO</i>                    | 225                           | 1,06                                  | 0,190      | [45], [47]  |
| <i>PTMSP</i>                  | >250                          | 0,75                                  | 0,34       | [45], [47]  |
| <i>P84</i>                    | 300                           | 1,35                                  | 0,203      | [45], [48]  |
| <i>Topas</i>                  | 81                            | 1,02                                  | 0,062      | [49], [50]  |
| <i>Torlon</i>                 | 274                           | 1,38                                  | 0,08       | [47], [51]  |
| <i>Diacetato di cellulosa</i> | 187                           | 1,31                                  | 0,166      | [45], [52]  |
| <i>PSF</i>                    | 186                           | 1,24                                  | 0,152      | [45], [47]  |

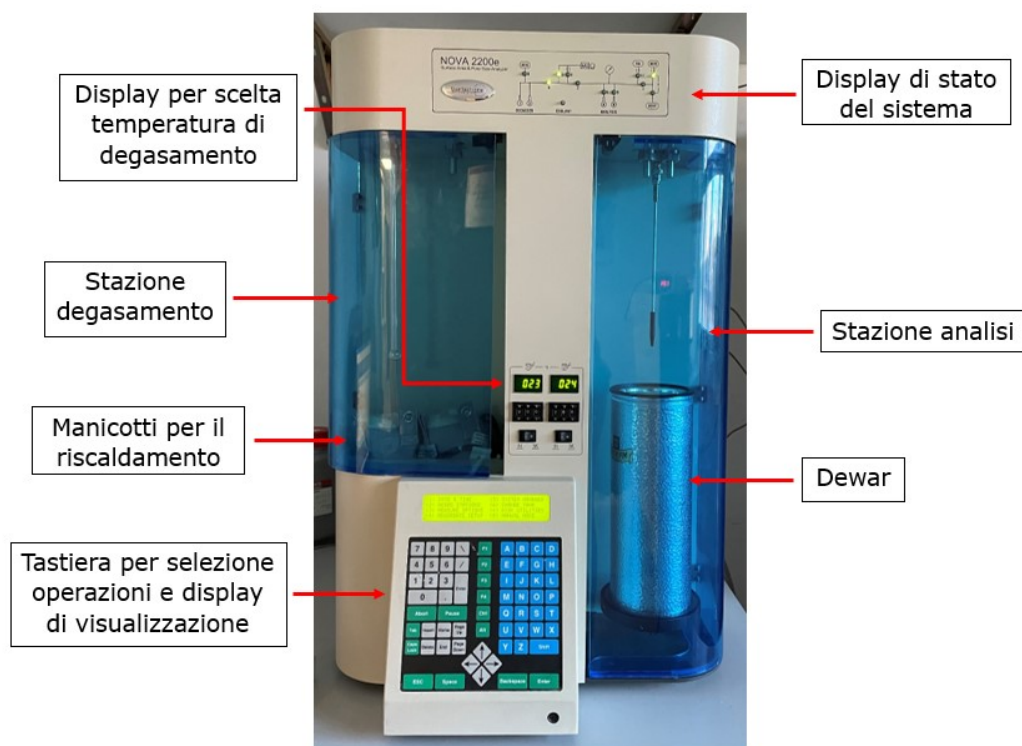
**Tabella 2.2** – Proprietà polimeri testati

### 2.1.1 Preparazione materiali

Per un corretto svolgimento dei test i campioni di materiale devono presentarsi come polvere fine e omogenea. I polimeri disponibili in pellets, quali PSF, PES e TOPAS, sono stati sottoposti a tritramento tramite l'utilizzo di un mulino batch "A 10 basic" ad azoto liquido prodotto dall'azienda IKA, e successivamente sono stati setacciati in modo da uniformare le dimensioni della polvere. Il setaccio utilizzato ha dimensioni dal diametro di 200 mm in acciaio inossidabile, con un'apertura di 0,140 mm in conformità ISO 3310-1:2016. Il tritramento del materiale è necessario per diminuire la dimensione caratteristica dei campioni e consentire cinetiche di assorbimento più veloci e affidabili.

## 2.2 Metodi

Lo strumento Nova 1200e Surface Area & Pore Size Analyzer (Quantachrome Instruments) è stato utilizzato per svolgere i test di assorbimento con  $N_2$  (77 K) e  $CO_2$  (273 K) sui materiali di interesse. In figura 2.1 è illustrato lo strumento e le principali parti che lo compongono:

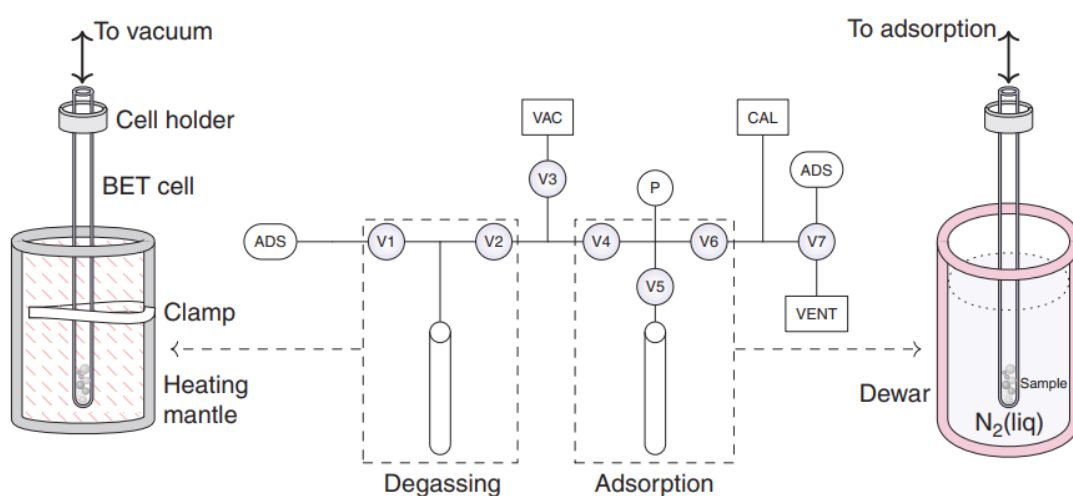


**Figura 2.1** – Nova 1200e Surface Area & Pore Size Analyzer

### 2.2.1 Principio di funzionamento dello strumento:

Lo strumento sfrutta un metodo volumetrico per la misurazione delle isoterme di adsorbimento; la quantità di gas adsorbito viene valutata attraverso la variazione di pressione rispetto a quella prevista in assenza di adsorbente. Durante l'analisi, la temperatura della cella portacampione viene mantenuta costante, generalmente vicino al punto di ebollizione normale del gas utilizzato [53].

Il sistema è composto da due stazioni (Figura 2.2): una per il degasamento del campione e l'altra per l'adsorbimento. Nella stazione di degasamento, il campione, inserito all'interno di una cella di vetro di volume noto, è collegato ad una pompa da vuoto per rimuovere acqua e/o volatili assorbiti all'interno del campione; mentre nella stazione di adsorbimento avviene il ciclo di adsorbimento e le misurazioni di pressione [54].



**Figura 2.2** – Schematizzazione strumento per ottenimento isoterme di adsorbimento/desorbimento

(vacuum (VAC), calibrazione (CAL), adsorbente (ADS), manometro pressione (P), valvole (V1-V7))

L'apparato include un volume tarato a temperatura costante (manifold), un trasduttore di pressione, e connessioni a una pompa da vuoto e ad una bombola contenente il gas adsorbente [55].

L'analisi avviene con una procedura discontinua. Prima, si riempie il manifold con una certa quantità di gas adsorbente, si misura la pressione e la temperatura, e poi si apre la valvola verso la cella del campione. Il gas si espande, entra in contatto con il campione e una parte di esso viene adsorbita sulla superficie dell'analita. Al raggiungimento dell'equilibrio, si chiude la valvola e si registra la pressione del gas non adsorbito. Questo ciclo viene ripetuto aumentando progressivamente la pressione del gas nel manifold in maniera differenziale fino ad arrivare a

valori di attività ( $p/p_0$ ) pari a uno (dove  $p_0$  è la pressione di saturazione del gas alla temperatura di esercizio) [55].

La differenza di pressione tra la cella contenente il campione e quella vuota consente di calcolare il numero di moli di azoto adsorbito. Durante le misurazioni, la cella viene mantenuta al punto di ebollizione normale di  $N_2$ , usando azoto liquido all'interno di un contenitore Dewar [54].

Per questo lavoro di tesi sono stati svolti sia test a 77 K con  $N_2$  che test a 273 K con  $CO_2$ : per mantenere una temperatura di 273 K durante l'analisi con  $CO_2$  il Dewar è stato riempito con acqua e ghiaccio.

### **2.2.2 Svolgimento analisi**

I principali step seguiti per lo svolgimento dei test sono quelli indicati nel dettaglio sul manuale dello strumento per test di questo tipo [56].

#### *Preparazione campione*

Come primo step viene pesata la cella vuota e successivamente inserito un quantitativo sufficiente di campione per ottenere un risultato accurato (massa compresa fra 0,1-0,5 g). Le celle utilizzate presentano un diametro di 9 mm. La scelta fra cella semplice e cella con bulbo (figura 2.3) dipende dal campione, in generale viene sempre scelta la cella più piccola che permetta di accogliere comodamente il campione, in modo da ridurre il più possibile il volume vuoto della cella. È utile scegliere la cella con bulbo per i campioni più leggeri e/o in scaglie, come ad esempio il PTMSP, in modo da avere più volume a disposizione per il campione e riuscire a garantire una massa di almeno 0,1 g.

#### *Fase di degassificazione*

La cella viene posizionata nella stazione di degasaggio e viene portato a vuoto il campione. Per il riscaldamento si posizionano la cella nel mantello riscaldante con l'ausilio di un morsetto e una volta

selezionata la temperatura desiderata si accende il mantello riscaldante. In generale, i campioni devono essere degassati alla temperatura più alta che non provochi un cambiamento strutturale del campione in modo da accelerare il processo di degassificazione e favorire l'eliminazione di acqua o altri composti volatili presenti nel campione. Nel caso specifico di polimeri vetrosi è fondamentale mantenere la temperatura di degassificazione al di sotto della temperatura di transizione vetrosa per evitare che le polveri o le scaglie fondano tra loro, sinterizzando. Considerando che difficilmente si riescono a raggiungere temperature intorno ai 300°C la durata del trattamento è elevata (intorno a 20-24 h). Terminato il ciclo di degasaggio viene spento il mantello e si lascia raffreddare il campione prima di scaricare il degasatore. Si conclude questa prima fase rimuovendo la cella e pesandola nuovamente per ottenere il peso del campione a secco e degassato.

#### *Fase di adsorbimento*

La cella, addizionata di filler rod, viene posizionata nella stazione di adsorbimento. Il filler rod è una bacchetta in vetro che viene inserita all'interno della cella per migliorare la sensibilità e l'accuratezza dell'analisi, andando a limitare il volume vuoto della cella e amplificando quindi il segnale di caduta di pressione. Nel caso di test con azoto, il dewar viene riempito di azoto liquido per mantenere il campione a 77 K, mentre per analisi con diossido di carbonio a 273 K si utilizza un bagno di acqua e ghiaccio.

Successivamente mediante il programma NovaWin si impostano i parametri fondamentali per svolgere l'analisi. Dopo aver selezionato il gas con il quale effettuare l'analisi, le stazioni attive e il gas da utilizzare per il riempimento della cella una volta terminata l'analisi (backfill), si procede con la scelta dei parametri specifici di ciascuna stazione. Le stazioni disponibili per il modello Nova2200e sono due e come gas per

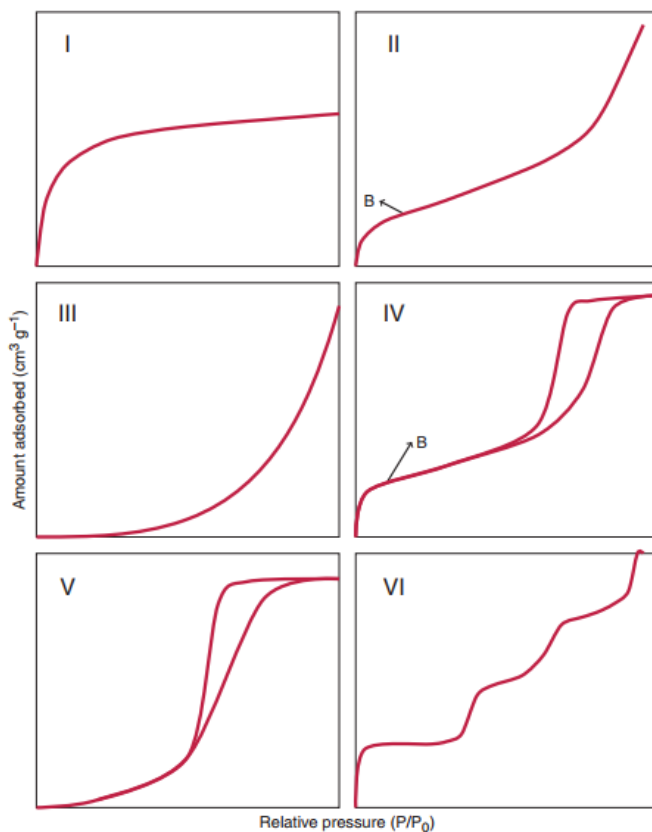
l'operazione di backfill si può scegliere indifferentemente fra elio e gas d'adsorbimento.

Il software Novawin, presenta diverse finestre, sottoelencate, che permettono di settare il tipo di analisi e i valori di interesse specifici:

- Sample: a seconda della stazione selezionata è stato inserito il nome del campione, il peso del campione in grammi e la tipologia di cella utilizzata.
- Points: in questa scheda sono stati indicati i punti d'interesse per le misurazioni di ciascuna stazione indicando con la lettera A i punti per l'adsorbimento e con la lettera D i punti di desorbimento. Sono stati presi 19 punti per l'adsorbimento passando da  $p/p_0$  pari a 0,002 fino a  $p/p_0$  di 0,995 e 18 per il desorbimento passando da  $p/p_0$  pari a 0,95 fino a  $p/p_0$  di 0,002. Con la lettera M sono stati selezionati i valori di  $p/p_0$  da 0,035 a 0,7 in base ai quali calcolare l'area superficiale BET.
- Equilibrium: qui vengono scelte le condizioni di equilibrio per le misurazioni, in modo da determinare se un punto sperimentale può essere accettato come punto valido sull'isoterma. Tra i parametri da scegliere sono presenti il tempo di equilibratura e il timeout di equilibratura. Per tempo di equilibratura si intende il tempo durante il quale la pressione nella cella non deve cambiare oltre la tolleranza di pressione affinché il punto possa essere accettato come punto dati valido. Per i test con  $N_2$  il tempo di equilibratura viene preso pari a 1500 s mentre per i test con  $CO_2$  pari a 1800 s. Il timeout di equilibratura è impostato come il doppio del tempo di equilibratura e rappresenta il tempo dopo il quale un dato viene acquisito nel caso in cui non sia stata rispettata la tolleranza di pressione.

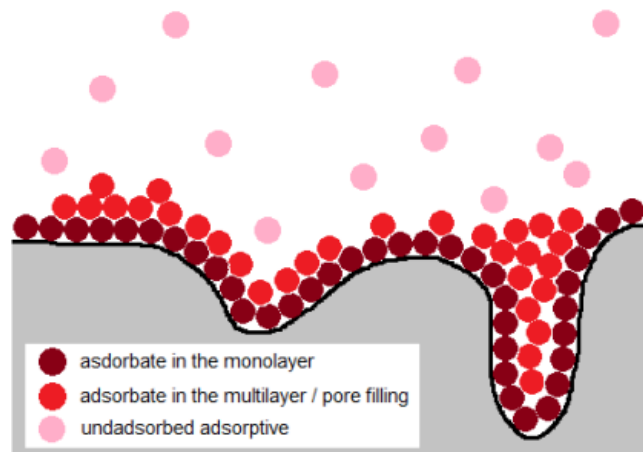
### 2.2.3 Calcolo area superficiale BET

Già da un primo confronto della forma delle isoterme ottenute con la classificazione IUPAC (Figura 2.4) è possibile ricavare alcune informazioni sulla natura porosa/non porosa del materiale e sulle dimensioni caratteristiche delle dimensioni dei pori. Le isoterme di adsorbimento con  $N_2$  sono distinte in 6 categorie [54]. Per materiali che contengono micropori l'isoterma tipica è l'isoterma di tipo I (Figura 2.4). Le isoterme II e III sono caratteristiche dei materiali non porosi o macroporosi, rispettivamente ad alta e bassa energia di adsorbimento. Materiali con mesopori e alta energia di adsorbimento sono rappresentati dall'isoterma IV mentre l'isoterma V è associata a materiali con mesopori e bassa energia di adsorbimento. Infine, l'isoterma VI corrisponde ad un adsorbimento multistrato graduale su una superficie uniforme non porosa [53].

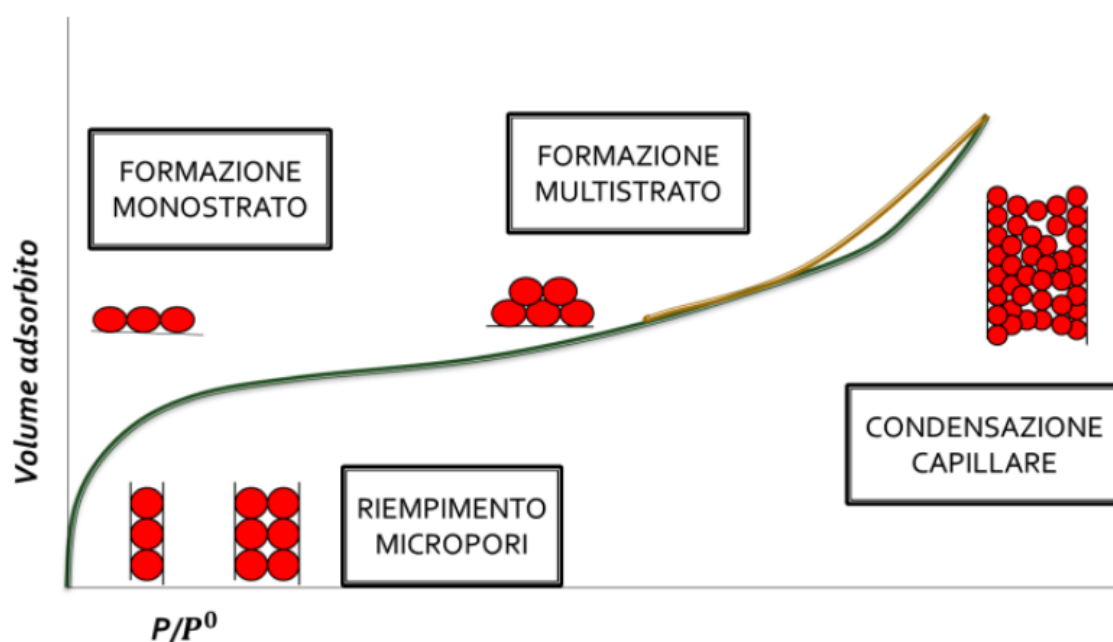


**Figura 2.4** – Classificazione isoterme adsorbimento [54]

Per ottenere informazioni quantitative è necessario considerare il processo di adsorbimento. L'adsorbimento ha inizio a basse pressioni con il riempimento dei micropori e prosegue con la formazione del monostrato o adsorbimento multistrato delle pareti dei mesopori e dei macropori che si verifica a pressioni maggiori. L'adsorbimento può terminare con condensazione capillare nel caso di mesopori (Figura 2.5). Conseguentemente la zona a bassi valori di  $p/p_0$  è utile per ricavare il volume microporoso mentre la zona corrispondente alla formazione del monostrato permette di calcolare l'area superficiale (Figura 2.6) [55].



**Figura 2.5** - Meccanismo di adsorbimento



**Figura 2.6** – Interpretazione isoterma di adsorbimento

Come anticipato nel capitolo 1 il metodo BET è il più utilizzato per la determinazione dell'area superficiale nei materiali porosi e prevede l'utilizzo dell'equazione BET [56]:

$$\frac{1}{W((p_0/p) - 1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad (2.1)$$

dove  $W$  è la massa di gas adsorbito per massa di sorbente ( $\text{g/g}_{\text{sorb}}$ ) alla pressione relativa  $p/p_0$ ,  $W_m$  è la massa di adsorbito che costituisce il monolayer ( $\text{g/g}_{\text{sorb}}$ ) ed il termine  $C$  rappresenta la costante BET, correlata all'energia di adsorbimento nel primo strato adsorbito e di conseguenza il suo valore è un'indicazione dell'entità delle interazioni sorbente/adsorbato. Il termine  $C$  viene definito "costante BET", ma il suo valore è variabile; nel caso dell'azoto  $C$  è solitamente compresa fra 50-250 [56].

Brunauer, Emmett e Teller hanno esteso la teoria di Langmuir all'adsorbimento multistrato, ipotizzando che le molecole adsorbite che si trovano nello strato più alto sono in equilibrio dinamico con il vapore [55].

Le isoterme fornite dallo strumento NOVA 2200e esprimono la quantità adsorbita in termini di volume di gas in condizioni STP in funzione di  $P/P_0$ ; per poter linearizzare la curva secondo (2.1) è necessario convertire la quantità adsorbita in termini massici. Utilizzando la funzione "multipoint BET" disponibile nel programma NovaWin la conversione viene eseguita in automatico. Di seguito vengono mostrati i passaggi per ottenere l'area superficiale; dall'equazione 2.1 si esplicitano la pendenza della retta e l'intercetta:

$$s = \frac{C - 1}{W_m C} \quad (2.2)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (2.3)$$

Risolvendo per  $W_m$ :

$$W_m = \frac{1}{s + i} \quad (2.5)$$

L'area superficiale totale  $S_t$  per unità di massa del sorbente viene calcolata sulla base della massa del monostrato  $W_m$  e dell'area occupata da una singola molecola di adsorbato  $A_m$ :

$$S_t = \frac{W_m L_{av} A_m}{M} \quad (2.6)$$

dove  $M$  rappresenta la massa molare dell'adsorbato (28,02 g/mol per  $N_2$  e 44,01 g/mol per  $CO_2$ ),  $L_{av}=6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  è il numero di Avogadro e  $A_m$  corrisponde all'area occupata dalla molecola di gas utilizzato, nello specifico  $A_m=0,162 \text{ nm}^2$  per  $N_2$  e  $A_m=0,128 \text{ nm}^2$  per  $CO_2$  [57].

Perché l'area superficiale possa essere calcolata utilizzando l'equazione BET, è necessario ottenere un grafico lineare di  $1/W((p_0/p) - 1)$  rispetto a  $p/p_0$ . Questa linearità, considerando l'utilizzo di azoto come adsorbito, è solitamente limitata ad un range di  $p/p_0$ .

Nei test svolti con azoto, per i materiali non porosi l'intervallo è solitamente compreso tra 0,05 e 0,35 mentre per materiali microporosi la regione lineare tende a spostarsi verso valori inferiori di pressioni relative. Per una corretta analisi BET, servono almeno tre punti (meglio cinque) nell'area lineare e nel caso di intercetta negativa l'intervallo deve essere regolato [56].

## 2.2.4 Limiti applicativi della teoria BET

I risultati sperimentali evidenziano differenze qualitative significative rispetto ai materiali porosi, sollevando dubbi sulla validità dell'approccio BET per i polimeri vetrosi amorfi. Il limite principale è

dovuto all'interpretazione fisica e alle ipotesi su cui si basa la teoria BET che sembrano non essere più consistenti quando la dimensione dei pori si avvicina alla scala nanometrica o subnanometrica [32]. A sostegno di ciò alcune simulazioni molecolari svolte su PIM-1 e polimeri ad alto volume libero, come PTMSP, mostrano discrepanze tra i risultati ricavabili dalla teoria BET in termini di area superficiale e distribuzione dei pori rispetto alle reali proprietà fisiche del materiale [38]. Un ulteriore problema legato all'assorbimento di azoto a basse temperature in polimeri vetrosi è il mancato raggiungimento di un plateau e l'osservazione di grandi isteresi, provocate da un gonfiamento della matrice polimerica durante l'assorbimento [38],[43]. Questi comportamenti non completamente attribuibili all'adsorbimento superficiale, tipico dei sorbenti microporosi e dei polimeri vetrosi densi, derivano dalla natura di non equilibrio di tali sistemi, caratterizzati da una complessa distribuzione di volumi liberi difficilmente quantificabili in termini di area superficiale globale e permanente [32]. Infatti, l'assorbimento di molecole di gas in una matrice polimerica è direttamente correlato alla quantità e distribuzione del volume libero nella fase amorfa [42]. Anche il tipo di penetrante utilizzato può fortemente influenzare i risultati a causa delle interazioni con il polimero e delle sue dimensioni. L'azoto, per esempio, mostra difficoltà nel raggiungere pori inferiori a 0,36 nm. Alcuni ricercatori suggeriscono che gas di dimensioni molecolari più piccole, come il biossido di carbonio, possano facilitare l'assorbimento [54]. L'approccio alternativo con CO<sub>2</sub> come molecola di penetrante (a 273 K) è un metodo meno comune per determinare la dimensione dei pori nei polimeri microporosi ma consente la diffusione delle molecole di CO<sub>2</sub> in pori più stretti che non possono essere rilevati da N<sub>2</sub> a 77 K [38].

Le difficoltà mostrate dall'equazione BET per materiali microporosi in aggiunta alla incompleta comprensione dei meccanismi di assorbimento in polimeri vetrosi ad alto volume libero rendono complessa

l'applicazione della teoria BET convenzionale ai test di assorbimento con azoto a 77 K nei polimeri vetrosi.

In conclusione, l'area superficiale ottenuta applicando il metodo BET alle isoterme di assorbimento in materiali microporosi non riflette la vera area superficiale interna, ma deve essere considerata come una sorta di "area BET caratteristica" o "effettiva" [56]. Alcuni criteri da seguire sono stati proposti da Rouquerol, per ottenere la linearità nel grafico BET e diminuire la soggettività dei risultati [56]:

- (1) la costante BET  $C$ , legata all'adsorbimento nel monostato e definita in (2.1) deve essere positiva. Qualsiasi intercetta negativa sull'ordinata del diagramma BET indica che si sta lavorando al di fuori del range valido dell'equazione BET
- (2) l'applicazione dell'equazione BET deve essere limitata al range di pressione in cui il termine  $n(p_0-p)$  o in alternativa  $n(1-p/p_0)$  aumenta continuamente con  $p/p_0$  ( $n$  rappresenta la quantità adsorbita).

## Capitolo 3

### Modello Non Equilibrium Lattice Fluid (NELF)

In questo lavoro, si propone l'impiego del modello NELF per analizzare le isoterme di assorbimento di gas e vapori nei polimeri vetrosi, utilizzando la densità come parametro chiave per descrivere lo stato di non equilibrio del materiale vetroso [58]. Come anticipato nel paragrafo 1.5 il modello NELF (Non Equilibrium Lattice Fluid) si basa sull'estensione alla fase vetrosa delle equazioni di stato per i sistemi polimerici, mediante l'utilizzo del modello NET-GP [36], [59].

Il processo di assorbimento di gas nei polimeri è governato dall'equilibrio di fase del penetrante tra quella gassosa esterna e quella solida polimerica, per cui è richiesta un'analisi accurata dello stato termodinamico di entrambe le fasi [60]. Lo stato della fase gassosa, quando pura, è dipendente da due variabili intensive, come temperatura e pressione. Mentre, il numero delle variabili necessarie per descrivere lo stato della fase solida formata dal polimero e dal gas disciolto varia a seconda dello stato del polimero. Nel caso di un polimero gommoso caratterizzato da una struttura in equilibrio termodinamico, le variabili necessarie sono 3, comunemente  $T$  (temperatura),  $p$  (pressione) e  $\omega_1$

(composizione) . In queste condizioni la densità del polimero coincide con il suo valore di equilibrio ed è univocamente legata alle altre variabili di stato del polimero da un Equazione di Stato (EoS). Differentemente in un polimero vetroso, in cui il sistema non è termodinamicamente in equilibrio, tre variabili non sono sufficienti per descrivere lo stato della fase. Conseguentemente il caso di polimeri vetrosi richiede maggiore attenzione a causa della loro intrinseca natura di non-equilibrio, che preclude l'uso di approcci EoS convenzionali [52].

Il modello NET-GP è stato sviluppato per descrivere le proprietà termodinamiche delle miscele penetrante-polimero allo stato vetroso, fornendo la necessaria estensione agli stati di non equilibrio per i classici approcci con equazioni di stato [32]. La teoria presuppone che lo stato dei sistemi vetrosi, considerati come fasi omogenee, isotrope e amorfe, possa essere descritto dalle variabili termodinamiche classiche (quali temperatura, pressione e composizione) più un parametro di ordine, la densità del polimero  $\rho_{pol}$ , che tiene conto della deviazione dall'equilibrio del sistema [61]. A seguito di queste considerazioni quindi, la densità del polimero costituisce una variabile di stato interna che tiene conto di tutti gli effetti della storia termica e della formazione del polimero, responsabili del suo allontanamento dallo stato di equilibrio [59]. La derivazione di questo modello porta all'interessante considerazione che la densità di energia libera di Helmholtz  $a^{NE}$  della miscela penetrante/polimero non in equilibrio nel sistema vetroso è uguale al corrispondente valore di equilibrio  $a^{Eq}$ , valutato alla stessa temperatura  $T$ , densità del polimero  $\rho_{pol}$  e composizione del penetrante  $\omega_i$  [36]:

$$a^{NE}(T, P, \omega_i, \rho_{pol}) = a^{Eq}(T, \omega_i, \rho_{pol}) \quad (3.1)$$

Analogamente a (3.1), il potenziale chimico per unità di massa di soluto  $i$  nella fase vetrosa è dato da [62];

$$\mu_i^{NE}(T, P, \omega_i, \rho_{pol}) = \mu_i^{Eq}(T, \omega_i, \rho_{pol}) \quad (3.2)$$

L'Equazione 3.1 consente di calcolare tutte le proprietà della miscela in fase vetrosa, inclusi i potenziali chimici dei penetranti, tranne il valore della pressione, che rimane indeterminato a causa della necessità di una variabile di stato interna. Questo rappresenta il risultato centrale della termodinamica di non equilibrio per i polimeri vetrosi (NET-GP), un quadro teorico generale che non dipende da una particolare espressione dell'energia libera di Helmholtz o da una specifica equazione di stato (EoS) [59].

Pertanto, una volta selezionata un'espressione per  $a^{Eq}$  per la miscela polimero-penetrante, l'equazione di non equilibrio corrispondente si ottiene facilmente attraverso le semplici relazioni delle Equazioni 3.1 e 3.2. Tali risultati sono derivati in termini generali e sono indipendenti dal particolare modello EoS utilizzato per valutare l'energia libera [62].

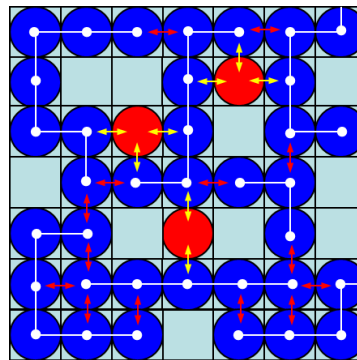
Il modello NET-GP fornisce espressioni per il potenziale chimico in sistemi di non equilibrio a seconda della relazione utilizzata per esprimere l'energia libera. In seguito, il potenziale chimico di non equilibrio può essere utilizzato per risolvere l'equilibrio di fase e calcolare la solubilità nei polimeri vetrosi [52]. L'equilibrio di fase richiede l'uguaglianza fra il potenziale chimico della specie mobile (il gas,  $i$ ) tra la fase fluida ( $\mu_i^g$ ) e quella solida ( $\mu_i^s$ ):

$$\mu_i^s(T, P, \omega_i, \rho_{pol}) = \mu_i^g(T, p) \quad (3.3)$$

Nonostante i polimeri vetrosi non si trovino in una condizione di equilibrio termodinamico e tendano a densificarsi nel tempo, la lentezza di questo processo rispetto al tempo caratteristico di assorbimento permette di assumere che si possa raggiungere una condizione di pseudo equilibrio di fase per il polimero a contatto con la fase gas [49],[59].

L'approccio NET-GP utilizzato in combinazione con l'equazione di stato per fluidi reticolari (LF) da origine al cosiddetto modello NELF. L'utilizzo comune dell' Eos LF di Sanchez-Lacombe deriva dalla sua semplicità e dalle appropriate regole di miscelazione [32].

L'equazione di stato di Sanchez-Lacombe è nota per descrivere le proprietà termodinamiche dei fluidi molecolari di dimensioni arbitrarie, in particolare il comportamento della fase polimero-solvente. Sulla base dell'energia di Helmholtz ottenuta dalla funzione di ripartizione delle miscele, si ricavano solitamente i potenziali chimici per calcolare le condizioni di equilibrio di fase a varie temperature e pressioni [63]. La teoria dei fluidi reticolari, come suggerisce il nome si basa sulla descrizione di un modello reticolare di un fluido. La descrizione è legata alla determinazione del numero di configurazioni disponibili ad un sistema di  $N$  molecole, ognuna delle quali occupa  $r$  siti e  $N_0$  rappresenta la quantità di siti liberi [64], come visibile in Figura 3.1.



**Figura 3.1** – Rappresentazione teoria fluidi reticolari

Per arrivare ad una espressione per  $\mu_i^S$  da utilizzare nell'Equazione 3.3 è utile richiamare alcuni risultati rilevanti ottenuti da Sanchez e Lacombe per componenti puri, estendendoli poi al caso di miscele [58].

### Componente puro

L'espressione per l'energia libera di Gibbs per un componente fluido puro contenente  $n$  moli a determinati valori di temperatura, pressione e densità del polimero è calcolata come:

$$G = rnRT^* \left\{ -\tilde{\rho} + \frac{\tilde{p}}{\tilde{\rho}} + \frac{\tilde{T}}{\tilde{\rho}} \left[ (1 - \tilde{\rho}) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{\tilde{\rho}}{r} \ln(\tilde{\rho}) \right] \right\} \quad (3.4)$$

dove  $r$  è il numero di siti reticolari occupati da una singola molecola,  $R$  è la costante dei gas ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $\tilde{\rho}$ ,  $\tilde{p}$ ,  $\tilde{T}$  sono rispettivamente densità, pressione e temperatura ridotte:

$$\tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho^*} \quad \tilde{p} = \frac{p}{p^*} \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (3.5)$$

L'EoS del fluido reticolare utilizza tre parametri caratteristici per la rappresentazione delle proprietà delle sostanze pure, ovvero la temperatura caratteristica  $T^*$ , la pressione  $p^*$  e la densità di impaccamento  $\rho^*$ ; questa considerazione vale sia per la specie penetrante che per il polimero [36]. Per le specie a basso peso molecolare i valori tipici possono essere ottenuti dall'equilibrio vapore liquido (VLE) mentre per i polimeri si ricavano dai dati di pressione volume temperatura (pVT) al di sotto della  $T_g$ . In alcuni casi i pVT data non sono disponibili o accessibili per cui è necessario applicare altri metodi [22].

I parametri caratteristici del modello  $\rho^*$ ,  $p^*$  e  $T^*$  sono legati al numero  $r$  mediante il volume molare dei siti ( $v^*$ ) e la massa molare del componente puro ( $M$ ) come segue:

$$r = \frac{M}{\rho^* v^*} \quad (3.6)$$

$$v^* = \frac{RT^*}{p^*} \quad (3.7)$$

### Miscela

Per estendere la teoria reticolare al caso di miscele sono state introdotte le regole di miscelamento. Di seguito vengono ricapitolate le regole proposte da Sanchez e Lacombe per una miscela binaria:

1-

$$v^* = \phi_1^\circ v_1^* + \phi_2^\circ v_2^* \quad (3.8)$$

dove  $v^*$  è il volume molare del sito reticolare e la concentrazione  $\phi_1^\circ$  è definita come segue in termini di moli  $n_1$  e  $n_2$  dei rispettivi componenti 1 e 2 della miscela:

$$\phi_1^\circ = \frac{r_1^\circ n_1}{r_1^\circ n_1 + r_2^\circ n_2} \quad (3.9)$$

2-

$$\frac{r_1}{r_1^\circ} = \frac{v_1^*}{v^*} \quad (3.10)$$

dove  $r_1/r_1^\circ$  rappresenta il rapporto tra il numero di siti occupati da una molecola di specie 1 nella miscela ( $r_1$ ) e il numero di siti occupati dalla stessa molecola allo stato puro ( $r_1^\circ$ ).

3-

$$p^* = \phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \phi_2 \Delta p^* \quad (3.11)$$

dove  $p^*$  è la pressione caratteristica e  $\phi_1$  è la frazione di volume delle specie penetrante definita dall'equazione:

$$\phi_1 = \phi_1^\circ \frac{v_1^*}{v^*} \quad (3.12)$$

Per il calcolo della densità caratteristica  $\rho^*$  in funzione della composizione della miscela, utilizzando le regole di miscelazione riportate, si ottiene:

$$\frac{1}{\rho^*} = \frac{w_1}{\rho_1^*} + \frac{w_2}{\rho_2^*} \quad (3.13)$$

Infine, la temperatura caratteristica  $T^*$  può essere ottenuta per la miscela dai valori corrispondenti  $v^*$  e  $p^*$ , attraverso la stessa relazione utilizzata per i fluidi puri (Equazione 3.7).

Considerando la miscela binaria composta dal gas penetrante (1) e dal polimero (2), l'espressione per l'energia libera di Gibbs che si ottiene è la seguente:

$$G = RT^*(r_1 n_1 + r_2 n_2) \left\{ -\tilde{\rho} + \frac{\tilde{p}}{\tilde{\rho}} + \frac{\tilde{T}}{\tilde{\rho}} \left[ (1 - \tilde{\rho}) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{\phi_1}{r_1} \tilde{\rho} \ln(\phi_1 \tilde{\rho}) \right] \right\} \quad (3.14)$$

Come accade anche per il caso dei componenti puri, l'espressione dell'energia libera di Gibbs per miscele del fluido reticolare, si riferisce generalmente alle condizioni di non equilibrio esistenti ai valori prevalenti delle variabili  $T$ ,  $p$ ,  $\omega_1$  e  $\rho$ . In caso di interesse a condizioni di equilibrio, la densità di equilibrio a una data temperatura, pressione e composizione dovrebbe essere calcolata dall'Equazione 3.14 come il valore che minimizza l'energia libera di Gibbs, secondo la seguente espressione:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \rho} \right)_{T, p, n_1, n_2} = 0 \quad \text{all'equilibrio} \quad (3.15)$$

Nel presente lavoro siamo interessati a fluidi reticolari non in equilibrio con la densità del polimero come variabile di stato interna. Pertanto, l'espressione dell'energia libera di Gibbs per il modello è direttamente presente nell'Equazione 3.14, in funzione di temperatura, pressione e concentrazione e della variabile di stato interna  $\rho_2$ , che è correlata alla densità ridotta della miscela  $\tilde{\rho}$  attraverso la seguente relazione:

$$\tilde{\rho} = \frac{\rho_2}{w_2} \frac{1}{\rho^*} \quad (3.16)$$

Dalla rielaborazione dell'equazione 3.14 è possibile ottenere il potenziale chimico della specie penetrante in un fluido reticolare di non equilibrio  $\mu_1^{(s)}$ :

$$\frac{\mu_1^{(s)}}{RT} = \ln(\tilde{\rho}\phi_1) - \left[ r_1^\circ + \frac{r_1 - r_1^\circ}{\tilde{\rho}} \right] \ln(1 - \tilde{\rho}) - r_1 - \frac{\tilde{\rho}[v_1^\circ v_1^*(p_1^* + p^* - \phi_2^2 \Delta p^*)]}{RT} \quad (3.17)$$

L'Equazione 3.17 rappresenta un risultato molto importante per poter descrivere la solubilità in fluidi reticolari di non equilibrio.

Le regole di mescolamento su cui si basa il modello LF richiedono un parametro di interazione binaria  $k_{12}$  per ogni coppia penetrante-polimero.

In aggiunta a  $k_{12}$  il modello NELF richiede la densità del polimero vetroso  $\rho_2$ , ad ogni pressione e temperatura di penetrazione. I valori di densità del polimero puro possono essere ricavati utilizzando un opportuno valore del coefficiente di espansione termica [59].

L'assorbimento di penetrante nella matrice polimerica può indurre a rigonfiamento con conseguenti variazioni di volume. La dipendenza della variazione di volume rispetto alla pressione del penetrante è ben rappresentata dalla seguente relazione, in un intervallo di pressione relativamente ampio [22]:

$$\frac{1}{\rho_2(p)} = \frac{1 + k_{sw}p}{\rho_2^0} \quad (3.18)$$

Dove  $\rho_2^0$  rappresenta la densità di massa del polimero secco.

Nell'equazione si evidenzia un ulteriore parametro: il coefficiente di rigonfiamento,  $k_{sw}$ , caratteristico di ogni coppia penetrante/polimero e

dipendente dalla temperatura. I valori di  $k_{sw}$  possono essere determinati da esperimenti di dilatazione diretta del polimero o stimati dal modello reologico sviluppato da Minelli e Doghieri [65]. Quando non sono disponibili dati specifici, il valore di  $k_{sw}$  può essere determinato direttamente dall'analisi dell'isoterma di assorbimento dei gas nel campione di interesse [32], [36].

Il modello NELF illustrato è utilizzato in questo lavoro di tesi per interpretare le isoterme di assorbimento ricavate dalle analisi sperimentali a 77 K con  $N_2$  e 273 K con  $CO_2$ . Nel capitolo 5 sono illustrati i risultati ottenuti e la scelta dei relativi parametri di modellazione, quali  $k_{sw}$ ,  $k_{12}$  e  $\rho_2$ .

## Capitolo 4

### Risultati

Questo capitolo analizza i risultati dei test di assorbimento condotti sui polimeri vetrosi elencati in Tabella 2.1 con  $N_2$  a 77 K e  $CO_2$  a 273 K, descrivendone le caratteristiche principali. I grafici mostrano la quantità di gas assorbito ( $cm^3(STP)/g_{pol}$ ) in funzione dell'attività del penetrante ( $p/p_0$ ), dove  $p_0$  rappresenta la pressione di saturazione del gas alla temperatura operativa ( $p_0 = 1$  atm per  $N_2$  e  $p_0 = 34$  atm per  $CO_2$ ) [66].

Viene inoltre valutata l'applicabilità della teoria BET per interpretare tali isoterme, evidenziandone le limitazioni derivanti dalla natura strutturale dei polimeri vetrosi.

#### 4.1 Test con $N_2$ e $CO_2$

##### 4.1.1 Isotherme di $N_2$ a 77 K

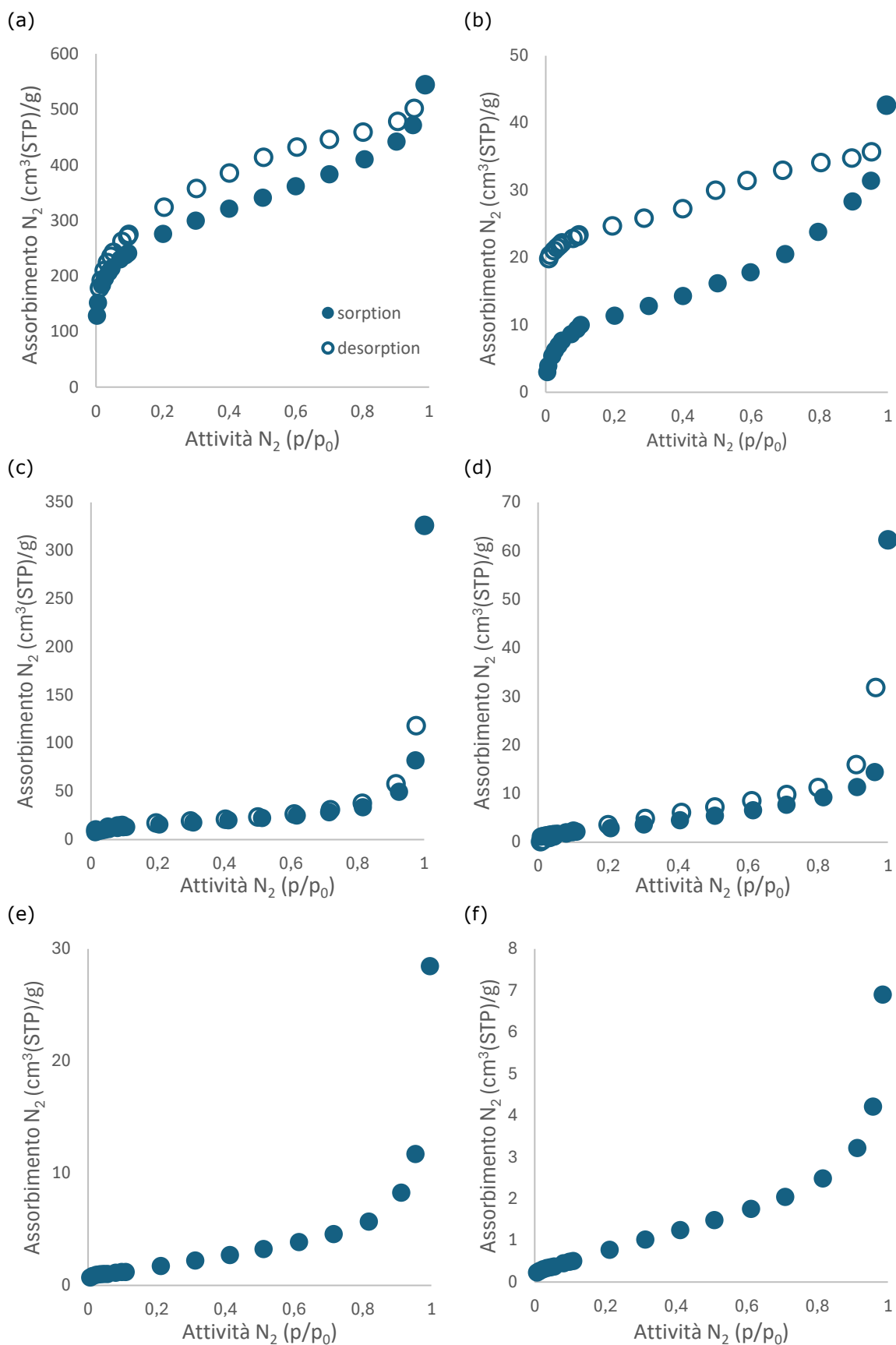
Le curve di assorbimento di azoto a 77 K ottenute per i diversi polimeri vetrosi testati sono illustrate in Figura 4.1 e 4.2. Queste isoterme presentano un andamento caratteristico, in linea con altri risultati disponibili in letteratura per materiali polimerici di questo tipo [36],[63]. In particolare, le curve di assorbimento (rappresentate con pallini pieni)

mostrano, a basse attività, un tratto iniziale ripido e con concavità verso il basso. Questo comportamento è attribuibile alla presenza di un eccesso di volume libero e alla natura di non equilibrio tipica dei polimeri vetrosi. Ad attività intermedie, comprese fra 0,2 e 0,8, le curve di assorbimento non raggiungono un plateau, ma assumono un andamento quasi lineare in cui la quantità di gas assorbito aumenta con la pressione. Questa tendenza alla linearità è indicativa del fenomeno di rigonfiamento, che riflette una progressiva espansione della matrice polimerica con l'assorbimento di azoto [36], [68]. L'effetto del rigonfiamento è ben visibile anche nelle curve di desorbimento (rappresentate con pallini vuoti), che si collocano a livelli superiori rispetto a quelle di assorbimento. Questo scostamento evidenzia un fenomeno di isteresi: il polimero non riesce a tornare alla sua configurazione originaria al rilascio del gas, segno che la struttura ha subito deformazioni irreversibili e ha accumulato volume libero durante il processo di assorbimento e desorbimento [43]. Ad attività elevate (oltre 0,9), le isoterme mostrano un picco di assorbimento (upturn), associabile molto probabilmente a fenomeni di condensazione capillare nei granuli di polvere del polimero.

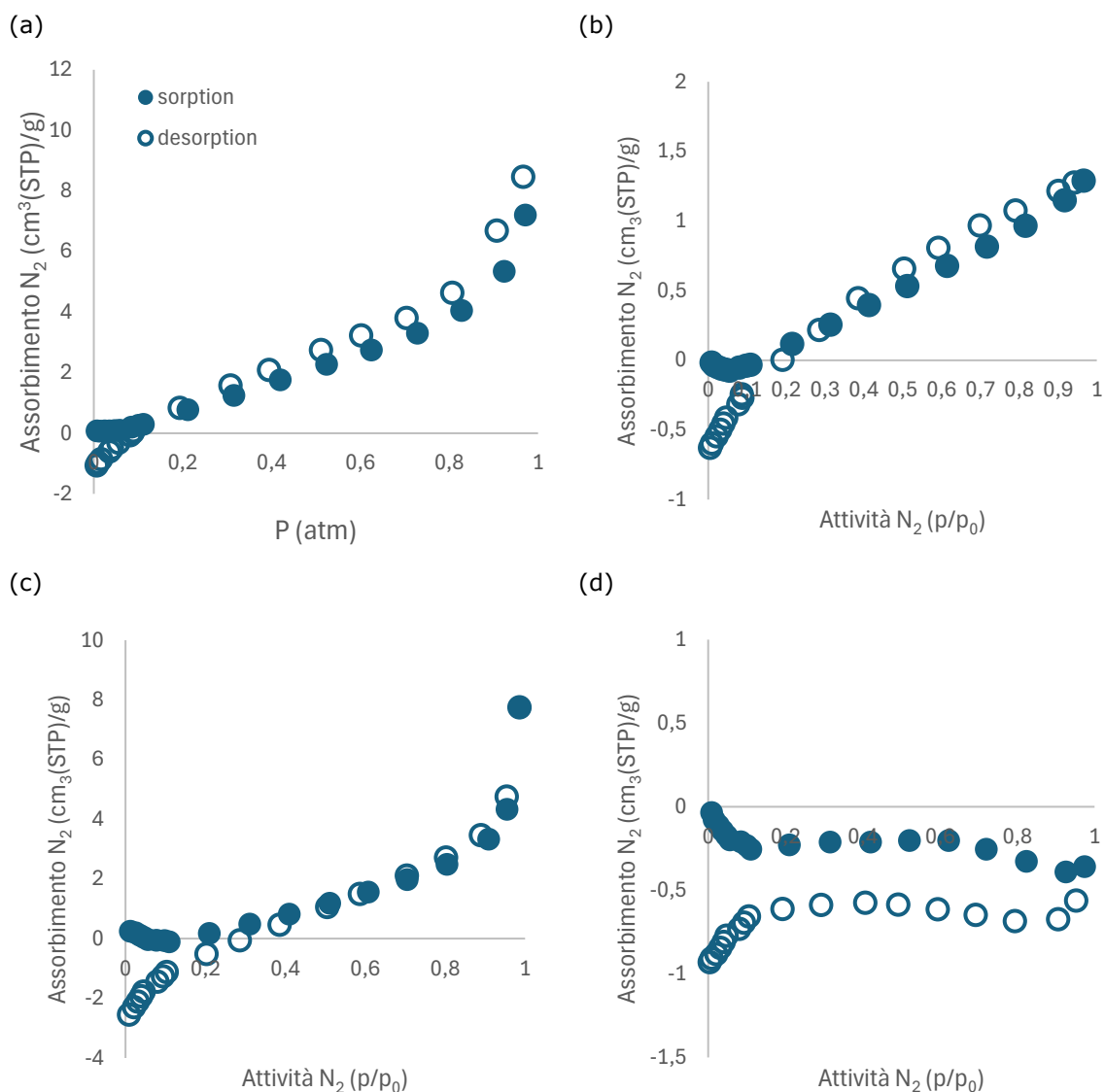
Nonostante l'andamento qualitativo delle curve sia simile tra i polimeri, sono presenti alcune differenze che riflettono la diversità delle loro strutture e proprietà. Una prima differenza è evidente nel ginocchio iniziale, che risulta meno pronunciato in polimeri come Matrimid, P84 e diacetato di cellulosa, rispetto a PTMSP. Questa variazione può essere attribuita ai differenti valori di volume libero frazionario (FFV). Il PTMSP è uno dei polimeri vetrosi che presenta maggiore volume libero frazionario ( $FFV = 0,34$ ) grazie alla presenza di doppi legami alternati e di un ingombrante gruppo laterale trimetilsililico  $[Si(CH_3)_3]$  [33]. Gli altri polimeri mostrano valori di FFV più bassi, come  $FFV = 0,225$  per il Matrimid,  $FFV = 0,203$  per il P84 e  $FFV = 0,166$  per il diacetato di cellulosa [45]. Le scale di assorbimento evidenziano ulteriori differenze nelle quantità di gas assorbito: il PTMSP raggiunge valori molto più alti rispetto

agli altri polimeri testati, dimostrando una maggiore capacità di assorbimento dell'azoto. Differenze significative emergono anche nel comportamento di isteresi. Polimeri come il PTMSP e il PPO (Figura 4.1a e 4.1b) presentano un'isteresi pronunciata, con ampie discrepanze tra le curve di assorbimento e desorbimento. Secondo la classificazione IUPAC (Figura 2.4); tali isoterme risultano simili al tipo IV, tipico di materiali mesoporosi, ma in realtà sono evidenti alcune incongruenze. Nel PTMSP l'isteresi si chiude a valori di  $p/p_0$  molto bassi, mentre nel PPO non si chiude affatto. Questa differenza di comportamento è dovuta al rigonfiamento del campione durante l'assorbimento del gas penetrante [67] e al mancato recupero del volume originario durante il desorbimento. Al contrario, nei polimeri come Matrimid e Torlon l'isteresi è meno marcata. Questo comportamento suggerisce che le deformazioni indotte dall'azoto siano più limitate, probabilmente a causa della maggiore rigidità strutturale, e che questi polimeri riescano a recuperare parzialmente la configurazione iniziale dopo il rilascio del gas.

Per alcuni polimeri, tuttavia, non è stato possibile ricavare dati sperimentali affidabili. In particolare, nel caso di Topas, PSF e PES, le curve di assorbimento risultano compromesse a causa di una combinazione di fattori strutturali e cinematici. Questi materiali presentano un volume libero frazionario (FFV) basso, che limita significativamente la capacità di diffusione dell'azoto, soprattutto alle basse temperature di 77 K. A queste condizioni criogeniche, la diffusione molecolare è già di per sé estremamente lenta, e la presenza di una matrice polimerica particolarmente densa aggrava ulteriormente il problema, impedendo un assorbimento omogeneo e riproducibile. Di conseguenza, i dati raccolti per questi polimeri non possono essere considerati rappresentativi e non sono stati inclusi nella modellazione; le curve sperimentali sono comunque riportati per completezza in Figura 4.2.



**Figura 4.1** – Assorbimento di N<sub>2</sub> a 77 K in (a) PTMSP, (b) PPO, (c) Matrimid, (d) Torlon, (e) P84, (f) Diacetato di cellulosa



**Figura 4.2** – Assorbimento di  $N_2$  a 77 K in (a) PSF, (b) Topas, (c) PES campione 1, (d) PES campione 2

#### 4.1.2 Isotherme di $CO_2$ a 273 K

Le difficoltà incontrate nell'analisi delle isoterme con  $N_2$  a 77 K, soprattutto per la lentezza della diffusione nella matrice polimerica, sono superate nei test con  $CO_2$  a 273 K. L'assorbimento di  $CO_2$  è un processo molto più rapido grazie alla temperatura più alta e quindi alla maggiore mobilità delle molecole di polimero a 273 K. Allo stesso tempo, le molecole di  $CO_2$  raggiungono gli elementi di volume libero più piccoli più

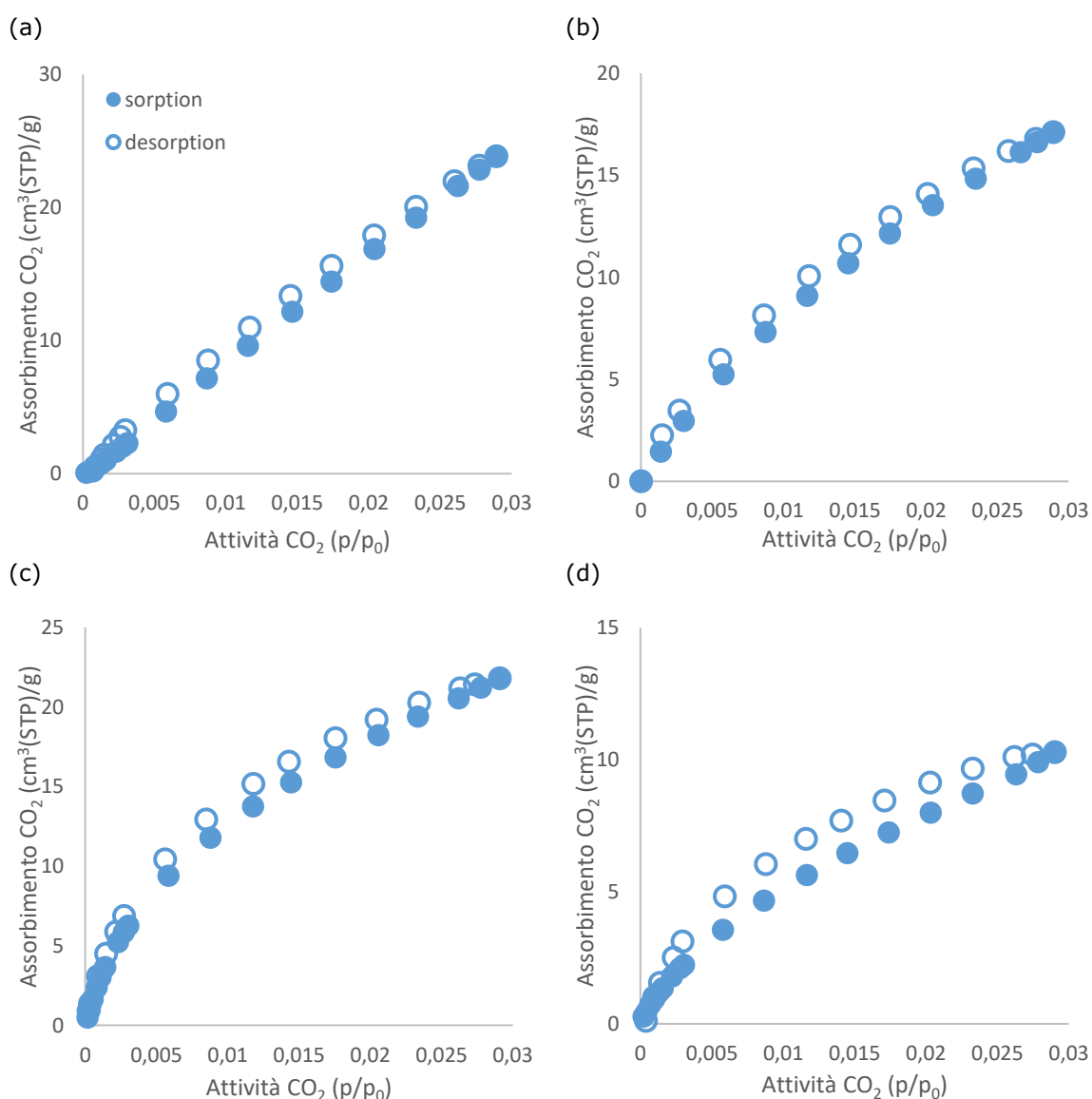
facilmente delle molecole di  $N_2$  a 77 K, visto che le dimensioni molecolari sono leggermente più ridotte [67].

Le isoterme di assorbimento di  $CO_2$  a 273 K sono riportate in Figura 4.3 e 4.4. Le curve mostrano un andamento simile per tutti i polimeri vetrosi testati, con caratteristiche coerenti e in accordo qualitativo con quelle ottenute per l'assorbimento di  $N_2$ , sebbene con alcune differenze. In particolare, la concavità verso il basso risulta meno pronunciata nel caso della  $CO_2$ , a causa della bassa attività che viene esplorata in questo caso e della successiva porzione quasi lineare. L'andamento concavo verso l'asse della pressione è uno dei comportamenti più frequentemente riscontrato durante l'assorbimento di gas condensabili in polimeri vetrosi di interesse per la separazione dei gas [59].

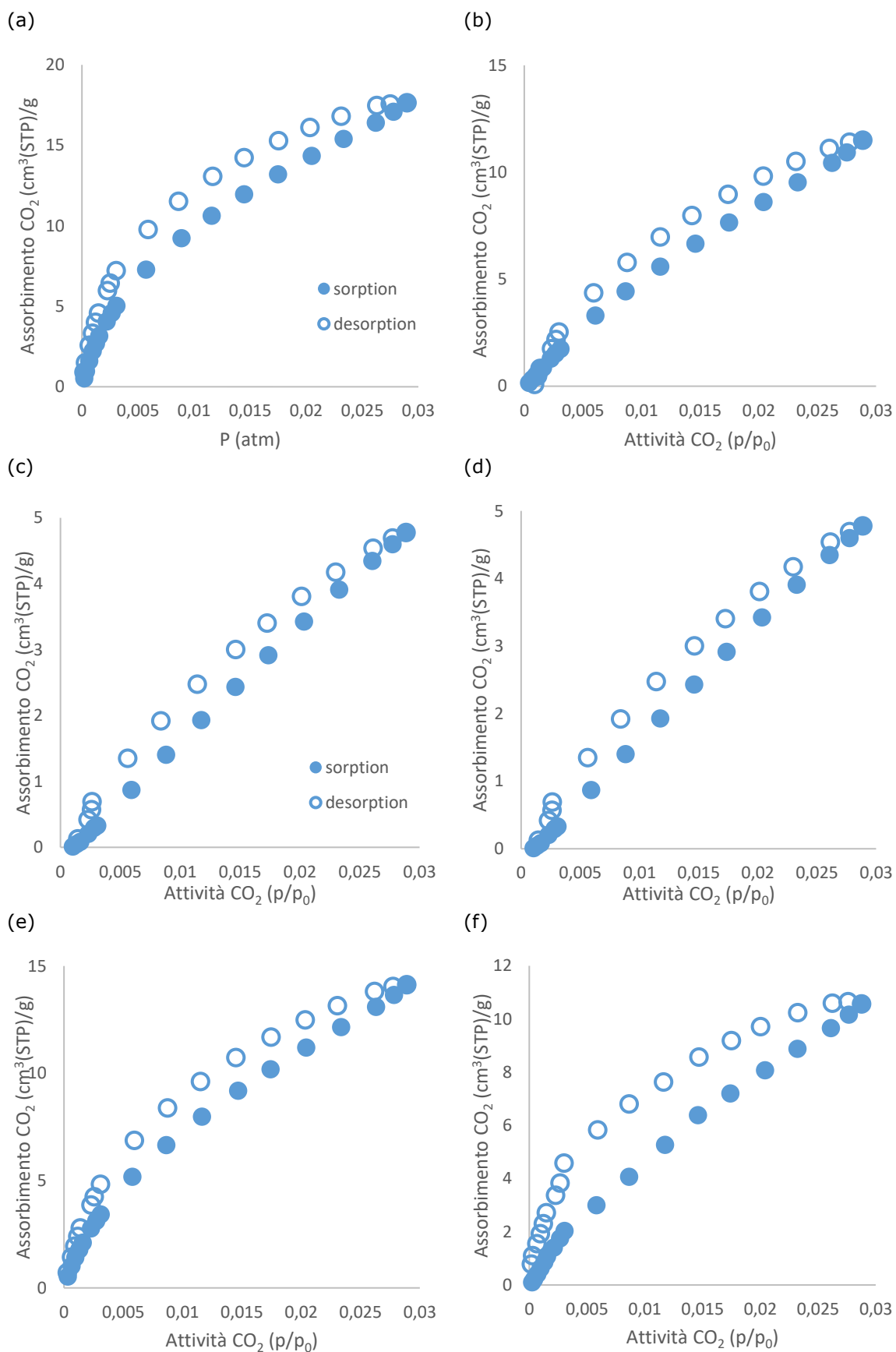
Per quanto riguarda il fenomeno di rigonfiamento della matrice polimerica, numerosi studi supportano l'idea che la  $CO_2$ , agendo come agente plasticizzante, induca cambiamenti strutturali significativi nelle membrane polimeriche, influenzando in modo marcato l'assorbimento e il comportamento meccanico del polimero. In aggiunta, la maggiore polarità della molecola di  $CO_2$  rispetto a quella di  $N_2$  favorisce interazioni più intense con la matrice polimerica, incrementando ulteriormente la capacità di assorbimento e contribuendo a fenomeni di rigonfiamento [45], [68]. Nel Capitolo 5, attraverso il modello NELF, verrà discusso e quantificato l'effetto del rigonfiamento indotto dalla molecola penetrante; nel caso della  $CO_2$ , a causa della sua bassa attività, non è certo che si verifichi un rigonfiamento significativo.

Anche in questo caso, le curve di desorbimento si posizionano a livelli superiori rispetto a quelle di assorbimento, evidenziando l'effetto di rigonfiamento irreversibile della struttura polimerica. Tale effetto è però notevolmente meno marcato, rispetto al caso dell'azoto, come atteso dalle attività esplorate molto ridotte. Al termine del ciclo di assorbimento e desorbimento, la struttura del polimero non riesce a ritornare completamente alla sua configurazione originale, accumulando volume

libero e mantenendo un certo grado di deformazione; tale comportamento potrebbe essere legato alla plasticizzazione. L'effetto di isteresi è coerente con dati di letteratura che descrivono fenomeni simili a temperature e/o pressioni superiori e conferma la tendenza dei polimeri vetrosi a trattenere deformazioni permanenti in seguito all'interazione con molecole di CO<sub>2</sub> [59], [69], [70].



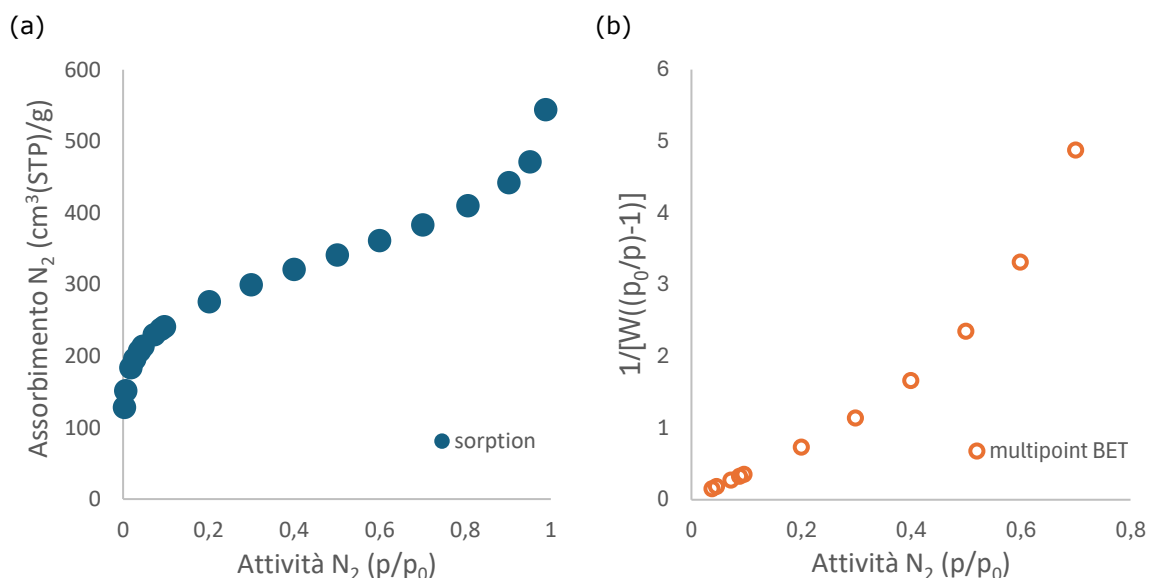
**Figura 4.3** – Assorbimento di CO<sub>2</sub> a 273 K in (a) PTMSP, (b) PPO, (c) Matrimid, (d) Torlon



**Figura 4.4** – Assorbimento di CO<sub>2</sub> a 273 K in (a) P84, (b) Topas, (c) PSF, (d) Topas, (e) PES campione 1, (f) PES campione 2

## 4.2 Risultati BET

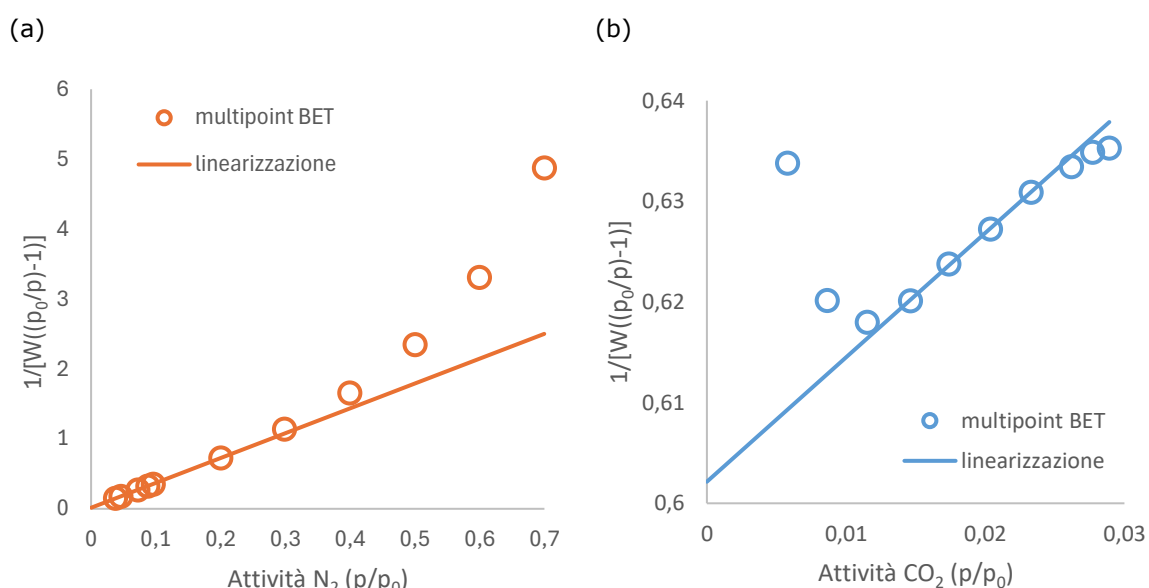
Sebbene la teoria BET sia ampiamente utilizzata per determinare l'area superficiale specifica dei materiali porosi, l'applicazione ai polimeri vetrosi presenta notevoli criticità. I risultati ottenuti per N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> rivelano incoerenze significative, che mettono in discussione l'affidabilità del metodo in questo contesto. Di seguito, vengono analizzati i principali limiti emersi utilizzando il PTMSP come esempio. Le stesse considerazioni sono applicabili anche agli altri polimeri testati, i cui risultati completi sono riportati in Appendice.



**Figura 4.5** – (a) Assorbimento in PTMSP (N<sub>2</sub> a 77 K), (b) Multipoint BET in PTMSP (N<sub>2</sub> a 77 K)

Per calcolare l'area BET dall'isoterma di assorbimento è necessario linearizzare la curva, come descritto nel Capitolo 2. In Figura 4.5 sono riportate le curve di assorbimento sia nella forma originale ( $p/p_0$ ; cm<sup>3</sup>(STP)/g) sia dopo la linearizzazione ( $p/p_0$ ;  $1/[W(p_0/p)-1]$ ). È evidente che, per il range di  $p/p_0$  da 0,037 a 0,7, inizialmente utilizzato, la curva linearizzata non risulta effettivamente lineare e l'intercetta calcolata è negativa (curva con pallini arancioni vuoti in Figura 4.6a). Questo comportamento indica la necessità di modificare il range di  $p/p_0$

da considerare per ottenere una linearità accettabile e un'intercetta positiva, punti essenziali per garantire un valore di area BET accettabile. Restringendo il campo di  $p/p_0$  da 0,037 a 0,02 circa, si ottiene un andamento lineare adeguato, con un'intercetta positiva, come illustrato in Figura 4.6a (retta arancione). In queste condizioni, l'area BET calcolata risulta essere di circa 976 m<sup>2</sup>/g (Tabella 4.1).



**Figura 4.6** – Confronto linearizzazione punti per PTMSP (a) con  $N_2$  a 77 K, (b) con  $CO_2$  a 273 K

Questo valore, tuttavia, appare decisamente fuorviante e non realistico, considerando che il PTMSP è un polimero vetroso e non un solido poroso come le zeoliti, le cui aree BET sono piuttosto alte, fino a valori intorno a 800-900 m<sup>2</sup>/g [71]. Il valore dell'area BET, più che esprimere una misura quantitativa e rigorosa dell'area superficiale di un polimero vetroso può essere interpretata come un indice qualitativo del volume libero presente nella struttura. Il PTMSP fra i polimeri testati è quello che presenta maggiore FFV e che ha mostrato il valore più elevato di area BET nel test a 77 K con  $N_2$ . In appendice per completezza sono riportati i risultati per tutti i polimeri testati.

|                                       | Test con N <sub>2</sub> | Test con CO <sub>2</sub> |
|---------------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| <i>Range (p/p<sub>0</sub>)</i>        | 0,037-0,2               | 0,01-0,02                |
| <i>Intercetta (g<sub>pol</sub>/g)</i> | 0,02                    | 0,6                      |
| <i>Pendenza (g<sub>pol</sub>/g)</i>   | 3,55                    | 1,24                     |
| <i>C</i>                              | 236                     | 3                        |
| <i>Area BET (m<sup>2</sup>/g)</i>     | 976                     | 1623                     |

**Tabella 4.1** – Risultati area BET nei test con N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> in PTMSP

|                               | Area BET (m <sup>2</sup> /g) |                          |
|-------------------------------|------------------------------|--------------------------|
|                               | Test con N <sub>2</sub>      | Test con CO <sub>2</sub> |
| <i>PTMSP</i>                  | 976                          | 1623                     |
| <i>PPO</i>                    | 39                           | 188                      |
| <i>Matrimid</i>               | 54                           | 168                      |
| <i>Torlon</i>                 | 13                           | 93                       |
| <i>P84</i>                    | 8                            | 143                      |
| <i>Diacetato di cellulosa</i> | 4                            | 153                      |
| <i>Topas</i>                  | -                            | 279                      |
| <i>PSF</i>                    | -                            | 182                      |
| <i>PES (campione 1)</i>       | -                            | 122                      |
| <i>PES (campione 2)</i>       | -                            | 136                      |

**Tabella 4.2** – Risultati area BET nei test con N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> nei diversi polimeri testati

Le isoterme di assorbimento ottenute con N<sub>2</sub> a 77 K, come evidenziato nel paragrafo 4.1.1 non sono comparabili con quelle tipiche dei materiali porosi solidi, che raramente mostrano comportamenti di isteresi, o mostrano andamenti di tipo diverso. Nei polimeri vetrosi, specialmente in quelli con alto volume libero, si osserva una marcata isteresi tra le curve di assorbimento e desorbimento, sintomo di fenomeni di rigonfiamento e deformazioni irreversibili nella struttura polimerica. Questo comportamento è incompatibile con le assunzioni alla base della

teoria BET, che presuppone un sistema rigido in cui si realizza adsorbimento multistrato del penetrante nei pori del materiale [55].

Applicando lo stesso metodo illustrato per l'azoto alle isoterme di assorbimento con CO<sub>2</sub> a 273 K, si ottiene un'area BET per il PTMSP di circa 45 m<sup>2</sup>/g. Questa notevole differenza rispetto al valore ottenuto con l'N<sub>2</sub> si è verificata anche con gli altri polimeri testati, come riportato in Tabella 4.2. Tali discrepanze sembrano indicare che l'area superficiale calcolata è fortemente dipendente dalla natura del gas usato e dalla sua interazione specifica con la matrice polimerica.

Anche la forte sensibilità dei calcoli al range di pressioni relative scelto, pone dei dubbi sulla corretta interpretazione dei risultati con la teoria BET. Ad esempio, nel caso del PTMSP, restringendo il campo di  $p/p_0$  a valori più bassi, è possibile ottenere una linearità accettabile e un'intercetta positiva. Tuttavia, questa necessità di limitare il range compromette l'accuratezza e la significatività dei risultati.

In sintesi, i risultati ottenuti mostrano che i polimeri vetrosi amorfi, specialmente quelli ad alto volume libero, presentano comportamenti di assorbimento complessi che non possono essere descritti adeguatamente dalla teoria BET. L'isteresi osservata, le differenze nei risultati tra N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> e la sensibilità del metodo al range di pressioni relative scelto evidenziano la necessità di modelli più sofisticati per interpretare i fenomeni di assorbimento in questi materiali che non sono riconducibili ad un adsorbimento sulla superficie, ma piuttosto ad un assorbimento nella fase polimerica densa [36].

## Capitolo 5

### Modellazione termodinamica

Le curve di assorbimento e desorbimento ottenute dai test con  $N_2$  a 77 K e con  $CO_2$  a 273 K sono state interpretate utilizzando il modello NELF, descritto nel Capitolo 3. Questo approccio ha l'obiettivo di dimostrare la possibilità di descrivere l'assorbimento di gas in polimeri vetrosi a temperature basse sfruttando un modello che si basa su equazioni di stato e che considera la dissoluzione del gas nella matrice polimerica, piuttosto che fenomeni di adsorbimento superficiale.

I parametri dei componenti puri  $T^*$ ,  $p^*$  e  $\rho^*$ , sia per i polimeri che per i penetranti, sono riportati in Tabella 5.1.

Il modello NELF, utilizzato per descrivere accuratamente le isoterme di assorbimento in funzione di temperatura e pressione, richiede l'inserimento di tre parametri principali: la densità iniziale del polimero, il coefficiente di rigonfiamento  $k_{sw}$  e il parametro di interazione binaria  $k_{12}$ . Questi parametri influenzano in modo distinto la forma e le caratteristiche delle curve di assorbimento.

|                               | <b>T* (K)</b> | <b>p* (MPa)</b> | <b><math>\rho^*</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b> | <b>Rif:</b> |
|-------------------------------|---------------|-----------------|-----------------------------------------------|-------------|
| <i>N<sub>2</sub></i>          | 140           | 185             | 0,925                                         | [36]        |
| <i>CO<sub>2</sub></i>         | 300           | 630             | 1,515                                         | [32]        |
| <i>PTMSP</i>                  | 416           | 405             | 1,250                                         | [36]        |
| <i>PPO</i>                    | 739           | 479             | 1,477                                         | [72]        |
| <i>Matrimid</i>               | 880           | 450             | 1,350                                         | [60]        |
| <i>Diacetato di cellulosa</i> | 608           | 730             | 1,440                                         | [52]        |
| <i>PSF</i>                    | 820           | 560             | 1,318                                         | [73]        |
| <i>P84</i>                    | 864           | 686             | 1,456                                         | *           |
| <i>PES</i>                    | 855           | 630             | 1,457                                         | [72]        |

**Tabella 5.1** – Parametri caratteristici per modello NELF per penetrante puro e polimero

\*[paper under revision]

La densità iniziale del polimero riveste un ruolo fondamentale nell'interpretazione delle isoterme, in quanto determina la posizione del "ginocchio" della curva di assorbimento, influenzando direttamente il calcolo della solubilità del penetrante. All'aumentare della densità, il ginocchio tende a spostarsi verso valori più bassi [32]. Le densità a 273 K sono state stimate a partire da quelle note a temperatura ambiente, applicando il coefficiente di espansione termica. Tuttavia, la determinazione della densità a 77 K risulta più complessa, data la marcata dipendenza della densità e della dilatazione cubica dalle condizioni di pretrattamento del campione e dalla velocità della fase di raffreddamento, trattandosi in tutti i casi di polimeri vetrosi. Nel procedimento pratico, il campione viene sottoposto a degasaggio ad alta temperatura e, successivamente, immerso quasi immediatamente in un bagno di azoto liquido a 77 K, subendo così una rapida rampa di raffreddamento. In queste condizioni, i dati di densità non sono disponibili e le misurazioni dirette risultano impraticabili; di conseguenza, la densità a 77 K è stata scelta in base al miglior adattamento alle curve sperimentali. Il parametro binario  $k_{12}$  descrive le interazioni tra il penetrante e le catene polimeriche, influenzando principalmente la

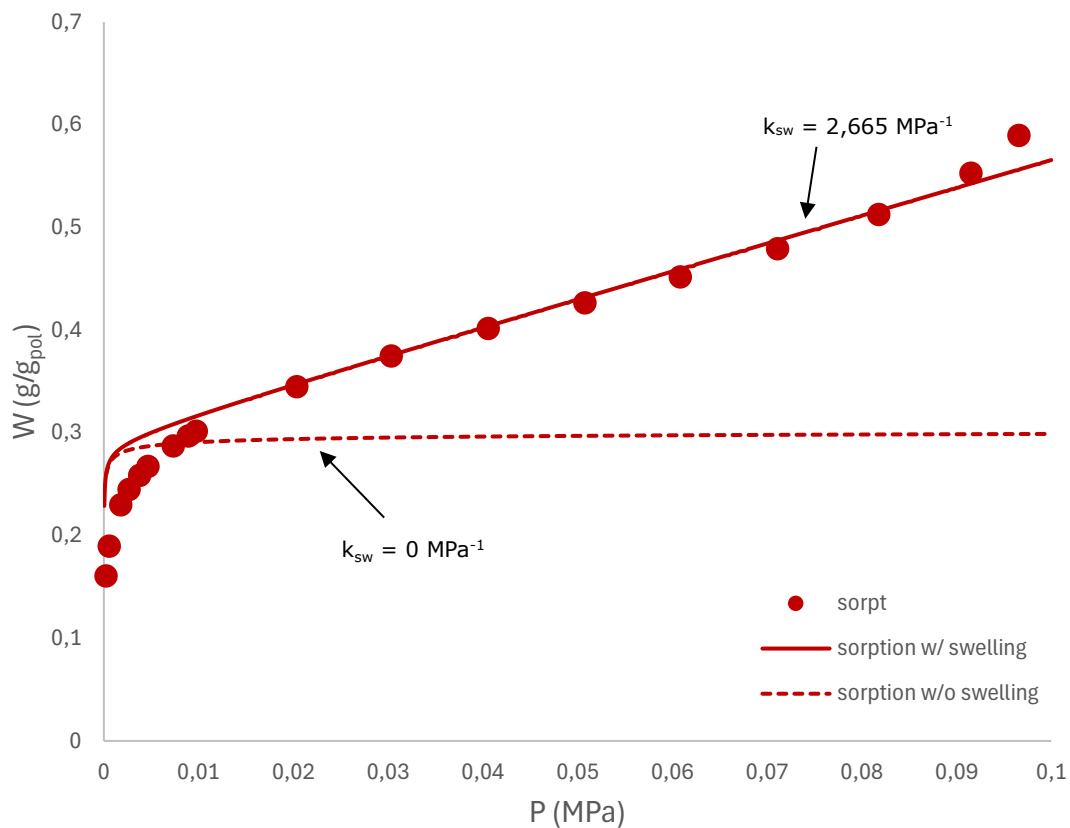
pendenza iniziale della curva di assorbimento [32]. La selezione di  $k_{12}$  è stata effettuata utilizzando valori disponibili in letteratura, considerando che, nella maggior parte dei casi, la sua dipendenza dalla temperatura è trascurabile. Il coefficiente di swelling  $k_{sw}$  rappresenta l'effetto di espansione della matrice polimerica quando esposta a penetranti gassosi a diverse temperature. Questo fenomeno di rigonfiamento diventa più evidente a pressioni elevate; di conseguenza, la scelta di  $k_{sw}$  fornisce indicazioni sull'andamento del tratto finale delle isoterme [32]. Sebbene misurazioni dirette di rigonfiamento volumetrico potrebbero idealmente consentire una stima più precisa di  $k_{sw}$ , tali dati sono generalmente assenti, in particolare alle basse temperature. Pertanto, i valori di  $k_{sw}$  sono stati selezionati basandosi sulla letteratura disponibile e adattati alle specifiche condizioni operative del presente studio, tenendo conto del fatto che l'effetto del rigonfiamento diviene particolarmente rilevante in condizioni criogeniche.

Di seguito, vengono riportate le curve sperimentali dei differenti test svolti con  $N_2$  e  $CO_2$  e la relativa modellazione, con una discussione sulla scelta dei parametri.

#### *PTMSP – $N_2$*

Le curve di assorbimento ottenute per il PTMSP a 77 K con  $N_2$  sono state confrontate con dati di letteratura e relative modellazioni [36]. La curva in Figura 5.1 è ben descritta dal modello NELF con  $p_2^0 = 0,882$  g/cm<sup>3</sup>,  $k_{sw} = 2,665$  MPa<sup>-1</sup> e  $k_{12} = 0$ . I valori di  $k_{sw}$  e  $k_{12}$  sono stati presi come da riferimento [36], [59], tenendo conto che  $k_{12}$  è considerato nullo in prima approssimazione, data la sua scarsa influenza in queste condizioni, mentre la densità è stata adattata per migliorare il fitting. Un valore di densità di 0,882 g/cm<sup>3</sup> a 77 K è coerente con il range di letteratura (da 0,7 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>) [74] e con il valore a  $T_{amb}$  di 0,75 g/cm<sup>3</sup> riportato in Tabella 2.1. Il modello NELF rappresenta efficacemente l'isoterma di assorbimento nell'intervallo di pressione studiato, con lievi

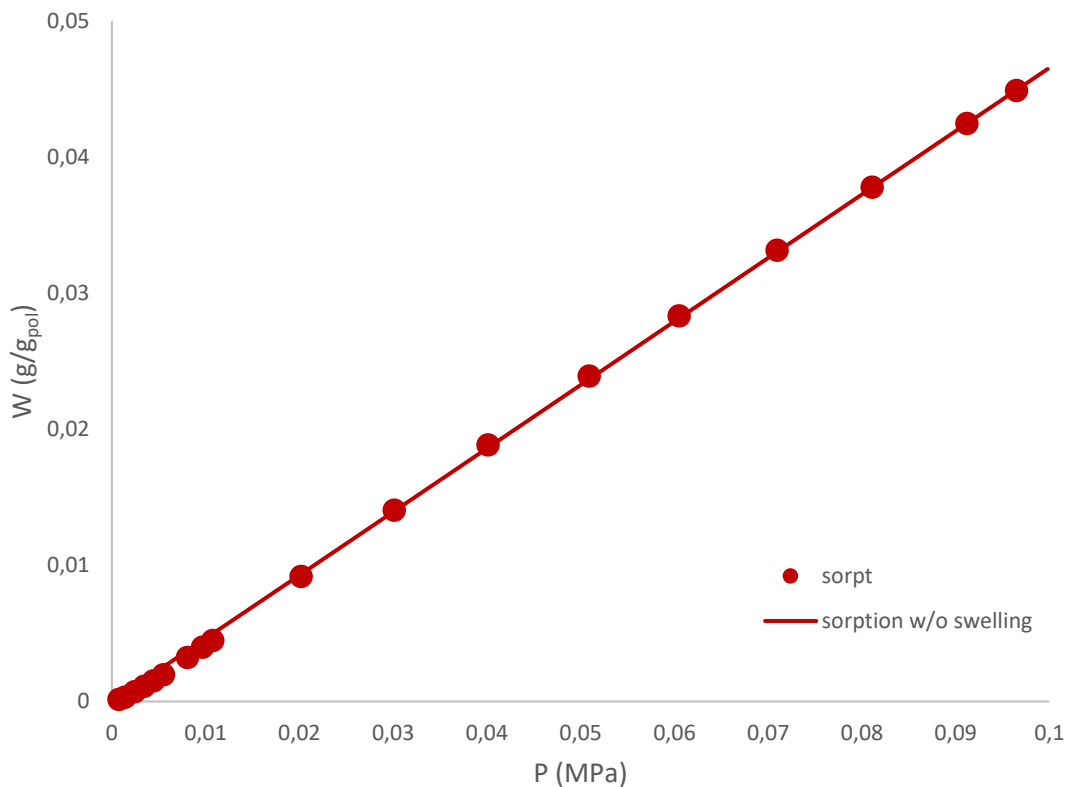
deviazioni dai dati sperimentali a basse pressioni. Questo andamento è coerente con i risultati di assorbimento di  $N_2$  a 77 K per altri polimeri vetrosi o ad alto volume libero riportati in letteratura [36]. Per evidenziare l'effetto di  $k_{sw}$  è stata modellata la curva mantenendo invariati  $k_{ij}$  e densità, ma con coefficiente di rigonfiamento nullo. La linea tratteggiata in Figura 5.1 mostra la differenza tra le due curve. L'adozione di un valore per  $k_{sw}$  ha influenzato la pendenza della curva, descrivendo accuratamente l'assorbimento di  $N_2$  nel PTMSP a 77 K. La differenza di andamento tra le due curve sottolinea il verificarsi del rigonfiamento nella matrice e conferma che il modello NELF può rappresentare tale fenomeno con una scelta adeguata del parametro  $k_{sw}$ .



**Figura 5.1** – Isotherma di assorbimento con  $N_2$  a 77 K per PTMSP: risultati sperimentali (pallini rossi) e modellazione NELF con  $k_{sw}$  (linea rossa continua) e  $k_{sw}$  nullo (linea rossa tratteggiata)

### PTMSP – CO<sub>2</sub>

L'isoterma di assorbimento ottenuta per il PTMSP con CO<sub>2</sub> a 273 K è stata confrontata con i risultati riportati in [59] a 35°C e pressioni fino a 35 atm. La modellazione è stata eseguita utilizzando il parametro  $k_{12} = 0,04$  riportato in letteratura [59], [75] e un coefficiente di swelling nullo. Un valore di  $k_{sw} = 0 \text{ MPa}^{-1}$  implica che la bassa attività della CO<sub>2</sub> nelle condizioni del test non induca rigonfiamento significativo nella matrice.

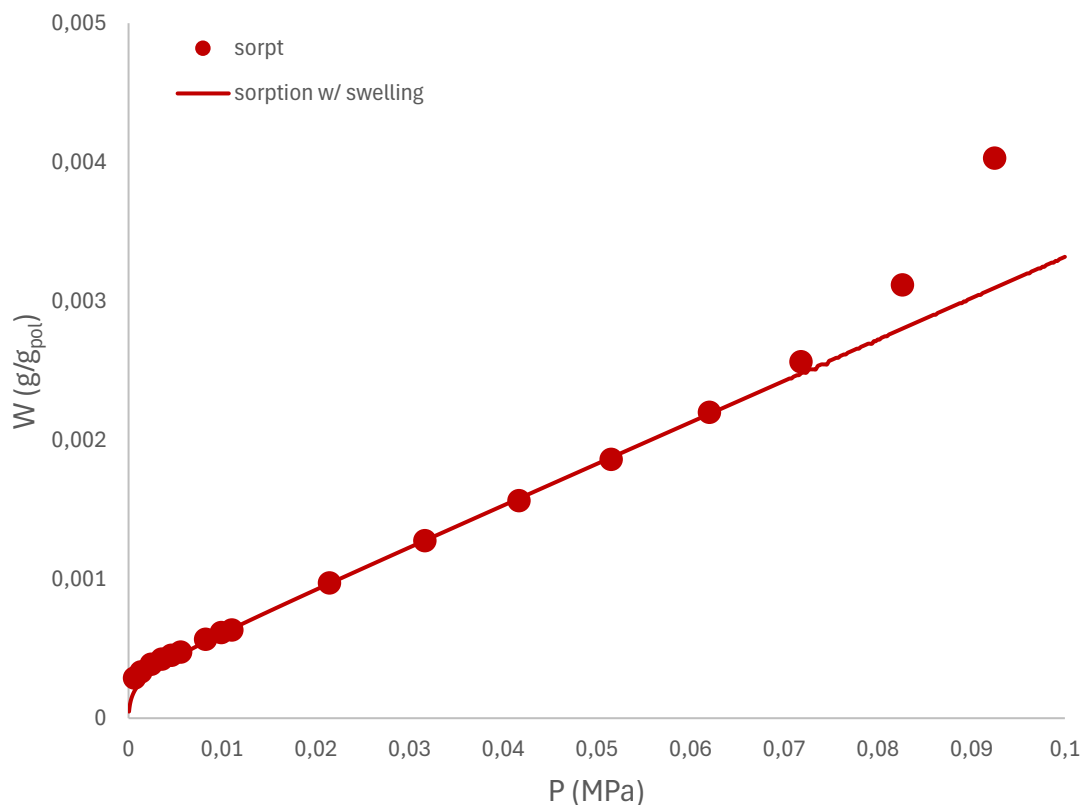


**Figura 5.2** – Isotherma di assorbimento con CO<sub>2</sub> a 273 K per PTMSP: risultati sperimentali (pallini rossi) e modellazione NELF con swelling (linea rossa continua)

La densità ( $\rho_2^0 = 0,74 \text{ g/cm}^3$ ) è stata scelta per un fitting accurato della curva sperimentale. Si osserva come questo valore differisca sensibilmente da quello impiegato per N<sub>2</sub> a 77 K. Tale discrepanza è attribuibile al pretrattamento del campione: il test con CO<sub>2</sub> è stato condotto successivamente a quello con N<sub>2</sub>, senza ripetere il degasaggio. Dato il marcato effetto di isteresi osservato con N<sub>2</sub>, è plausibile che la

densità del campione sia variata. Una discussione più approfondita sulla variazione della densità e sulla curva di desorbimento del PTMSP è presentata nel Paragrafo 5.2.

#### DIACETATO DI CELLULOSA – $N_2$

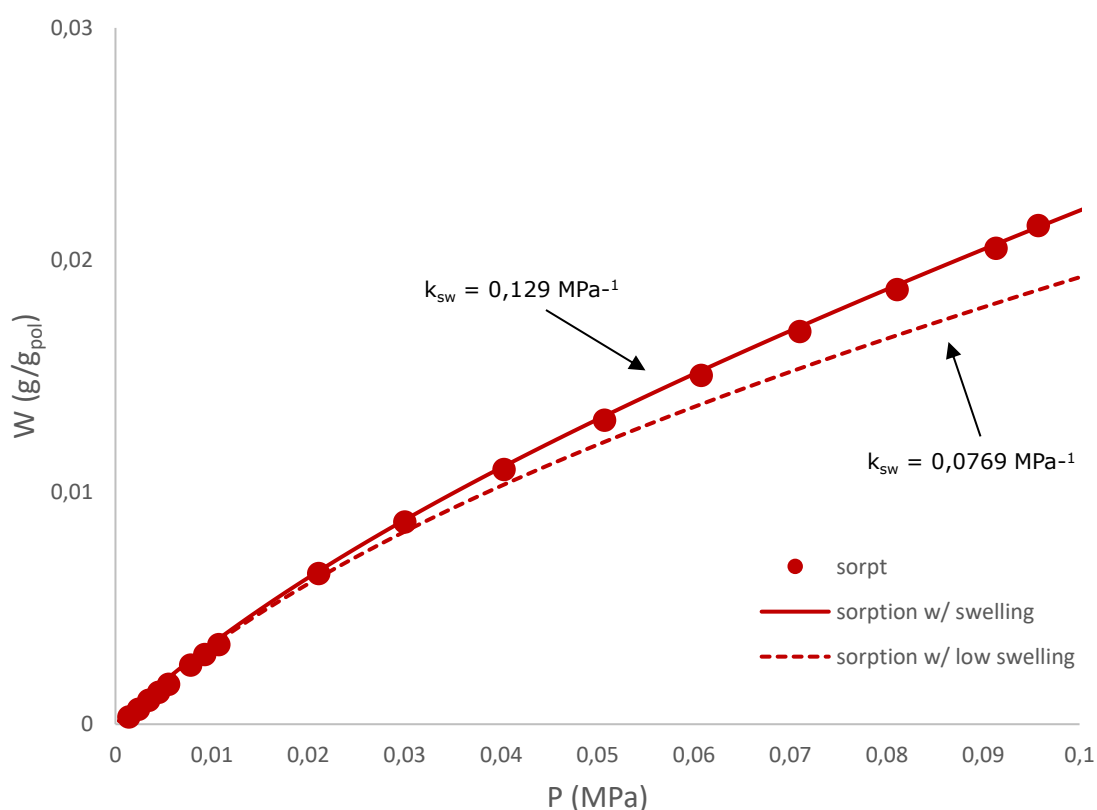


**Figura 5.3** – Isotherma di assorbimento con  $N_2$  a 77 K per diacetato di cellulosa: risultati sperimentali (pallini rossi) e modellazione NELF con swelling (linea rossa continua)

In Figura 5.3 è rappresentata la curva sperimentale di assorbimento a 77 K con  $N_2$  per il diacetato di cellulosa e la relativa modellazione NELF. Non essendo presenti dati in letteratura con cui effettuare un confronto, la modellazione si è basata sull'utilizzo di  $k_{12}$  nullo, come spesso viene assunto in queste condizioni per altri polimeri vetrosi [36]. La densità è stata valutata come nel caso della  $CO_2$ ; partendo dal valore di densità a  $T_{amb}$  pari a  $0,306 \text{ g/cm}^3$  e dai coefficienti di dilatazione termica di  $2,9 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [52], tenendo in considerazione che la rampa rapida di

raffreddamento comporta presumibilmente valori di densità minori di quelli calcolati. Il coefficiente di swelling è pari a  $0,045 \text{ MPa}^{-1}$ . Rispetto al caso del PTMSP notiamo un coefficiente di swelling più basso, questa differenza potrebbe essere dovuta alla struttura rigida e al basso volume libero che caratterizza il diacetato di cellulosa.

#### DIACETATO DI CELLULOSA – $\text{CO}_2$



**Figura 5.4** – Isotherma di assorbimento con  $\text{CO}_2$  a 273 K per diacetato di cellulosa: risultati sperimentali (pallini rossi) e modellazione NELF con 2 differenti valori di  $k_{sw}$  (linea rossa continua e tratteggiata)

La curva di assorbimento ottenuta a 273 K con  $\text{CO}_2$  per il diacetato di cellulosa è stata modellata facendo riferimento ad alcuni risultati presenti in letteratura [52]. I parametri  $k_{sw}$  e  $k_{12}$  sono stati scelti sulla base dei risultati presenti nell'articolo appena citato.

In particolare,  $k_{12}$  non mostra dipendenza con la temperatura ed è pari a -0,07 mentre per il calcolo di  $k_{sw}$  è fornita una polinomiale in funzione della temperatura:

$$k_{sw} = 1,59 \cdot 10^{-6} T^2 - 9,62 \cdot 10^{-4} T + 0,14$$

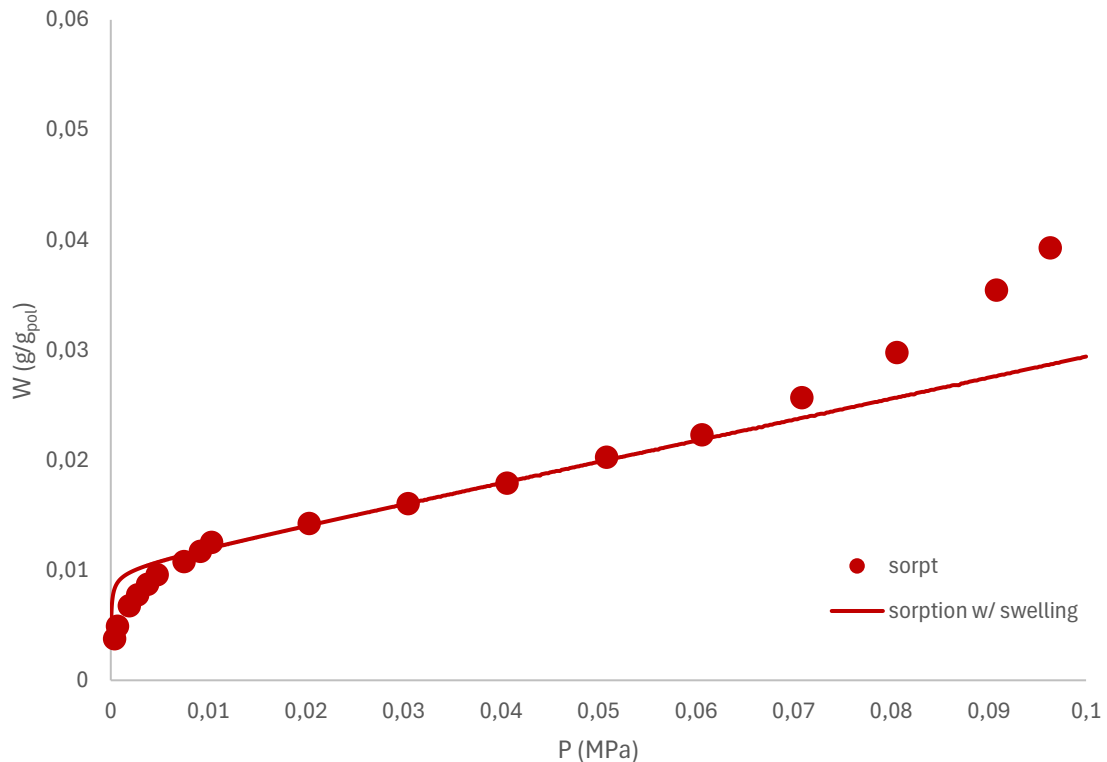
con  $k_{sw}$  in  $\text{MPa}^{-1}$  e  $T$  in K. Alla temperatura di 273 K  $k_{sw}$  risulta pari a 0,0769  $\text{MPa}^{-1}$ .

In Figura 5.4 è mostrato che con i valori appena descritti è possibile ottenere una buona rappresentazione dei dati sperimentali solo nel tratto a basse pressioni. Per migliorare la modellazione termodinamica dei dati sperimentali è stato aumentato il coefficiente di rigonfiamento fino ad un valore  $k_{sw} = 0,129 \text{ MPa}^{-1}$ , mettendo in evidenza come la scelta di questo parametro influisca sul tratto d'isoterma a pressione maggiore e sul rigonfiamento della matrice.

#### *PPO – N<sub>2</sub>*

In Figura 5.5 è mostrata la curva di assorbimento sperimentale a 77 K con N<sub>2</sub> per il PPO (pallini pieni) e la relativa modellazione NELF (linea continua). La modellazione è stata eseguita assumendo un valore di  $k_{12}$  nullo, in accordo con quanto spesso riportato in letteratura [36], [59]. Per rappresentare adeguatamente i dati sperimentali si assume  $k_{sw} = 0,24 \text{ MPa}^{-1}$  e  $\rho_2^0 = 1,161 \text{ g/cm}^3$ . Tuttavia, questo valore di densità risulta eccessivo rispetto a quello stimato a 77 K partendo dalla densità a  $T_{amb}$  e applicando il coefficiente di espansione termica. La difficoltà nell'ottenere curve di assorbimento con N<sub>2</sub> a 77 K, dovuta alla lenta diffusione del gas a queste temperature, potrebbe aver introdotto errori sperimentali. Confrontando i dati di assorbimento con curve disponibili in letteratura [76], si osserva che la curva sperimentale ottenuta si colloca a valori più bassi, pur mantenendo un andamento qualitativo analogo. Questo rafforza l'ipotesi che l'assorbimento sperimentale misurato non

rappresenti fedelmente l'assorbimento reale dell'azoto nel PPO a 77 K. Utilizzando il modello NELF con gli stessi valori di  $k_{12}$  e  $k_{sw}$ , ma una densità pari a  $1,07 \text{ g/cm}^3$ , in linea con la densità a  $T_{amb}$  e il coefficiente di espansione termica, si ottiene una curva con valori di assorbimento più elevati, coerenti con quelli riportati in letteratura.



**Figura 5.5** – Isoterma di assorbimento con  $N_2$  a 77 K per PPO: risultati sperimentali (pallini rossi) e modellazione NELF con swelling (linea continua rossa)

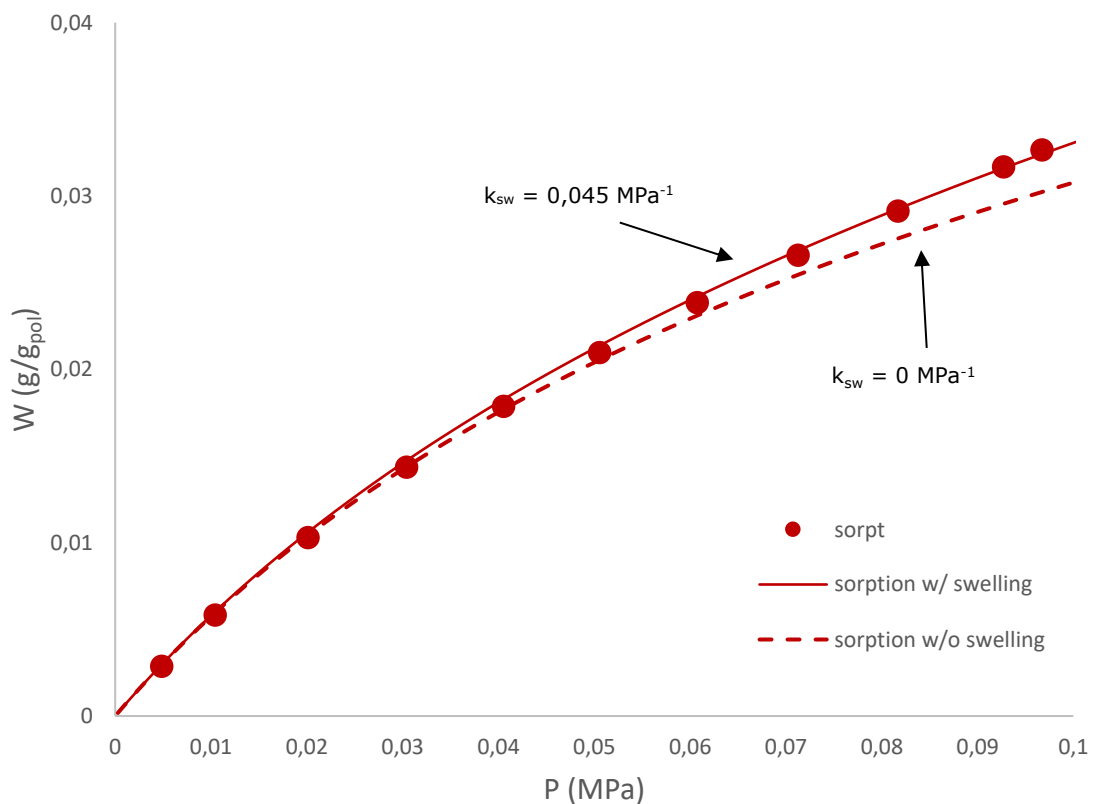
### *PPO -CO<sub>2</sub>*

L'assorbimento di  $CO_2$  a 273 K in PPO è stato modellato come mostrato in Figura 5.6. In [72], viene proposto un coefficiente di interazione binaria di  $k_{12} = -0,012$ , utilizzato per la descrizione della curva sperimentale. Una buona rappresentazione dei dati è stata ottenuta con una densità iniziale di  $1,074 \text{ g/cm}^3$  e un valore di  $k_{sw}$  pari a  $0,045 \text{ MPa}^{-1}$ . Il valore di  $k_{sw}$  riportato in letteratura è stato adattato per rappresentare adeguatamente tutti i punti della curva sperimentale. È importante notare

che l'influenza del coefficiente di rigonfiamento diventa significativa nei tratti finali della curva, a pressioni più elevate. I valori presenti in letteratura si riferiscono a test condotti a temperature superiori e su un intervallo di pressioni molto più ampio, per cui l'adattamento di  $k_{sw}$  al ristretto campo di pressioni analizzato è giustificato. Per confronto, è stata inclusa anche la curva di assorbimento calcolata senza rigonfiamento (linea tratteggiata).

Il valore di  $p_2^0$  è in linea con la densità a  $T_{amb}$  riportata in Tabella 2.2 e con i dati presenti in letteratura, calcolato considerando un coefficiente di espansione termica pari a  $5,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [47].

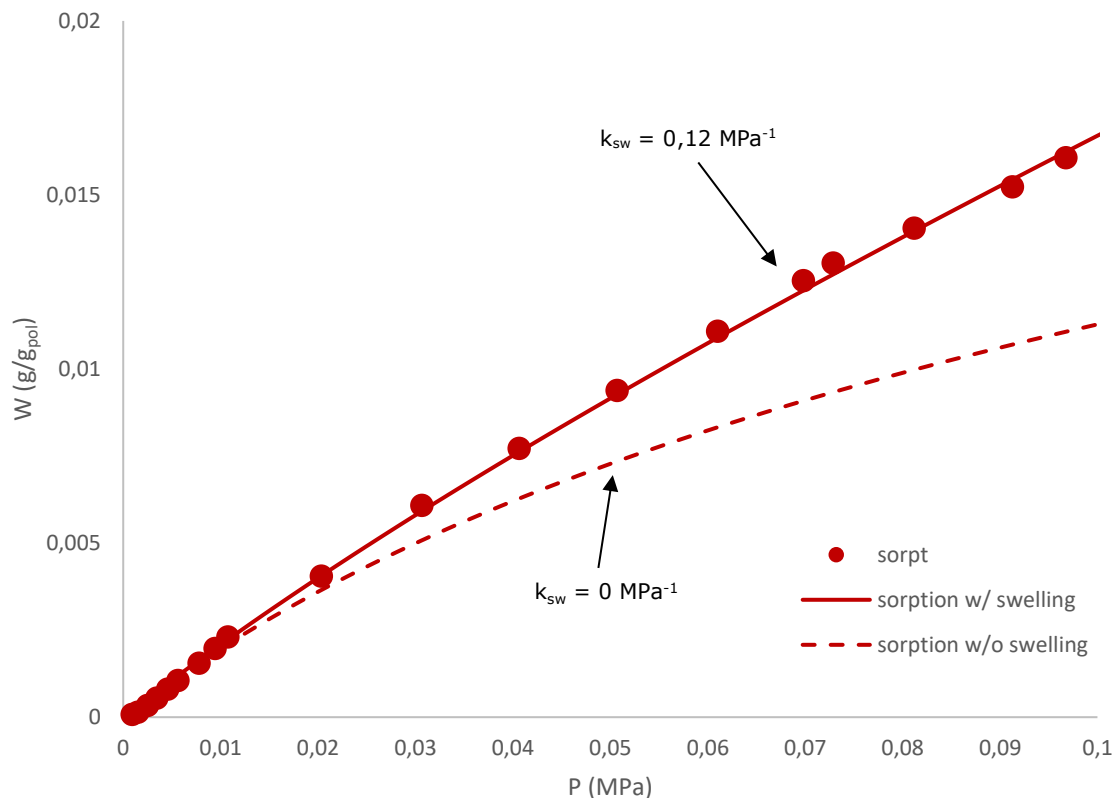
Analizzando i risultati per il PPO con  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ , si osserva che, sebbene la  $\text{CO}_2$  tenda a indurre fenomeni di plasticizzazione e rigonfiamento (come discusso in 4.1), la bassa attività della  $\text{CO}_2$  alle condizioni del test ha portato a un valore di  $k_{sw}$  inferiore rispetto al caso con  $\text{N}_2$ .



**Figura 5.6** – Isotherma di assorbimento con  $\text{CO}_2$  a 273 K per PPO: risultati sperimentali (pallini rossi) e modellazione NELF con  $k_{sw}$  (linea continua rossa) e  $k_{sw}$  nullo (linea tratteggiata rossa)

## PSF – CO<sub>2</sub>

La modellazione dell'assorbimento di CO<sub>2</sub> a 273 K per il PSF è illustrata in Figura 5.8. In letteratura [73], un coefficiente di interazione binaria  $k_{12}$  pari a 0,013 è stato utilizzato come base per il fitting dei dati sperimentali. La densità iniziale è stata impostata a 1,26 g/cm<sup>3</sup>, mentre il coefficiente di rigonfiamento  $k_{sw}$  è stato aggiustato a 0,12 MPa<sup>-1</sup> per descrivere accuratamente i risultati a 273 K. La curva di assorbimento in assenza di rigonfiamento (linea tratteggiata in Figura 5.7) è stata inclusa per evidenziare l'effetto del parametro  $k_{sw}$ . I dati modellati sono in linea con risultati sperimentali presenti in letteratura che riportano il comportamento dell'assorbimento di CO<sub>2</sub> in PSF a temperature superiori (35°C) e su un range di pressioni più ampio [73]. Le considerazioni fatte sulla scelta di  $k_{sw}$  per il PPO possono essere assunte valide anche per il caso del PSF.

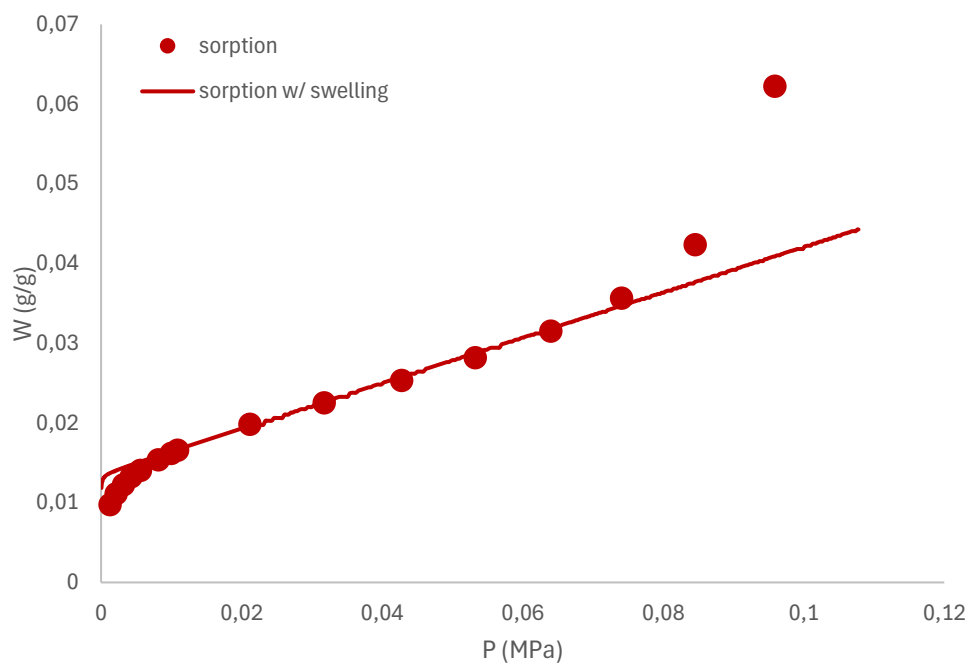


**Figura 5.7** – Isoterma di assorbimento con CO<sub>2</sub> a 273 K per PSF: risultati sperimentali (pallini rossi) e modellazione NELF con  $k_{sw}$  (linea continua rossa) e con  $k_{sw}$  nullo (linea tratteggiata rossa)

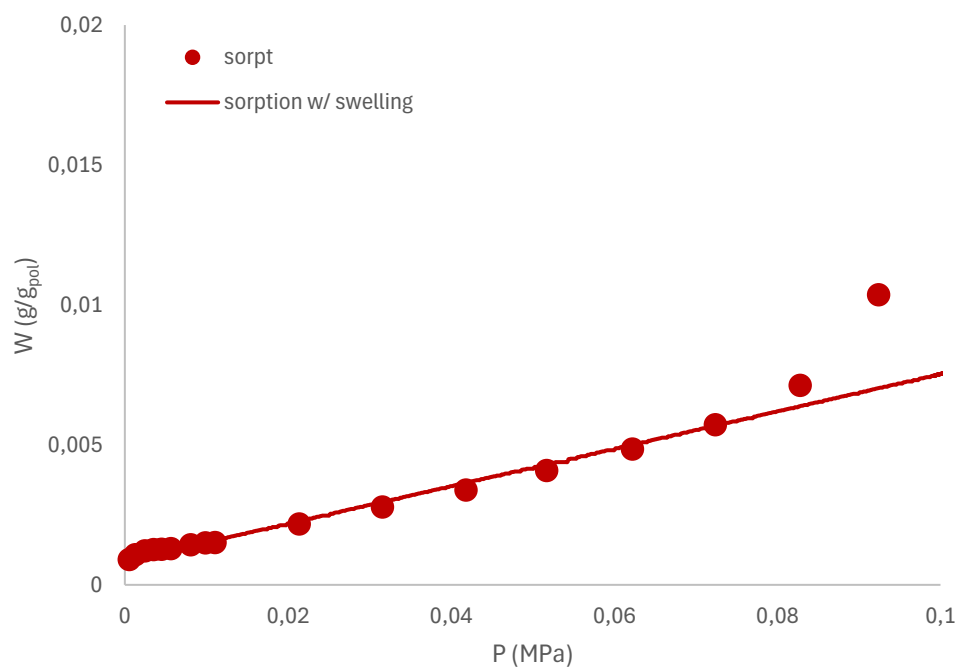
### *MATRIMID e P84 – N<sub>2</sub>*

Per modellare le curve di assorbimento di N<sub>2</sub> a 77 K nel Matrimid e nel P84 sono stati adottati parametri in parte basati sulla letteratura e in parte adattati ai dati sperimentali. Nel caso del Matrimid, è stato utilizzato un valore di  $k_{12} = 0,11$ , come riportato in letteratura per questa combinazione di polimero e gas [46]. Il valore di  $k_{sw}$  è stato scelto pari a 0,4 MPa<sup>-1</sup>, mentre la densità è stata assunta di 1,324 g/cm<sup>3</sup>. Per il P84, il parametro  $k_{12}$  è stato considerato nullo, come solitamente indicato per l'assorbimento di N<sub>2</sub> a 77 K nei polimeri vetrosi [36], mentre  $k_{sw}$  è stato adattato al valore di 0,105 MPa<sup>-1</sup>, con una densità iniziale di 1,454 g/cm<sup>3</sup>. Tuttavia, in entrambi i casi, l'utilizzo di valori di  $k_{12}$  e  $k_{sw}$  coerenti con i dati precedenti e con quelli disponibili in letteratura ha portato a densità apparentemente troppo elevate rispetto a quanto atteso. Questo comportamento potrebbe essere attribuibile alla lentezza della diffusione dell'azoto a 77 K, che potrebbe aver introdotto errori sperimentali nei risultati, come già discusso per il PPO. Di conseguenza, le curve ottenute potrebbero non rappresentare fedelmente l'effettivo assorbimento del gas nei polimeri. Valori di densità inferiori sarebbero più plausibili e compatibili con la natura del fenomeno di assorbimento in queste condizioni operative.

(a)

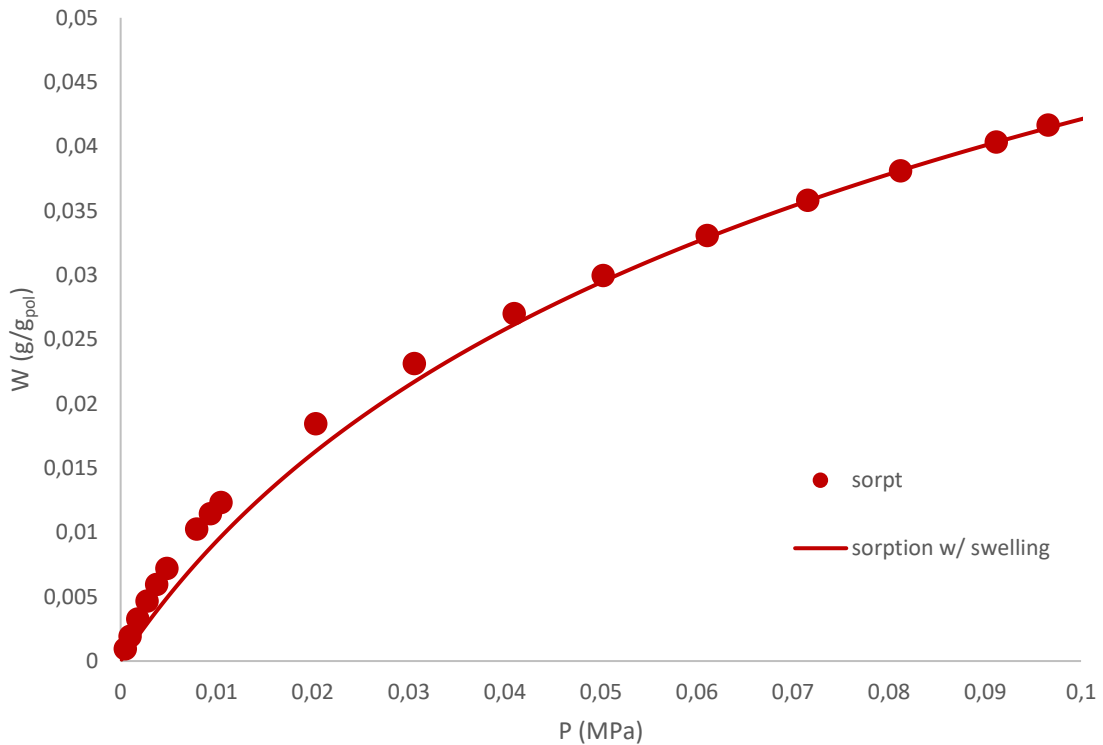


(b)



**Figura 5.8** – Isotherma di assorbimento con N<sub>2</sub> a 77 K per (a) Matrimid, (b) P84: risultati sperimentali (pallini rossi) e modellazione NELF con swelling (linea continua)

## MATRIMID – CO<sub>2</sub>

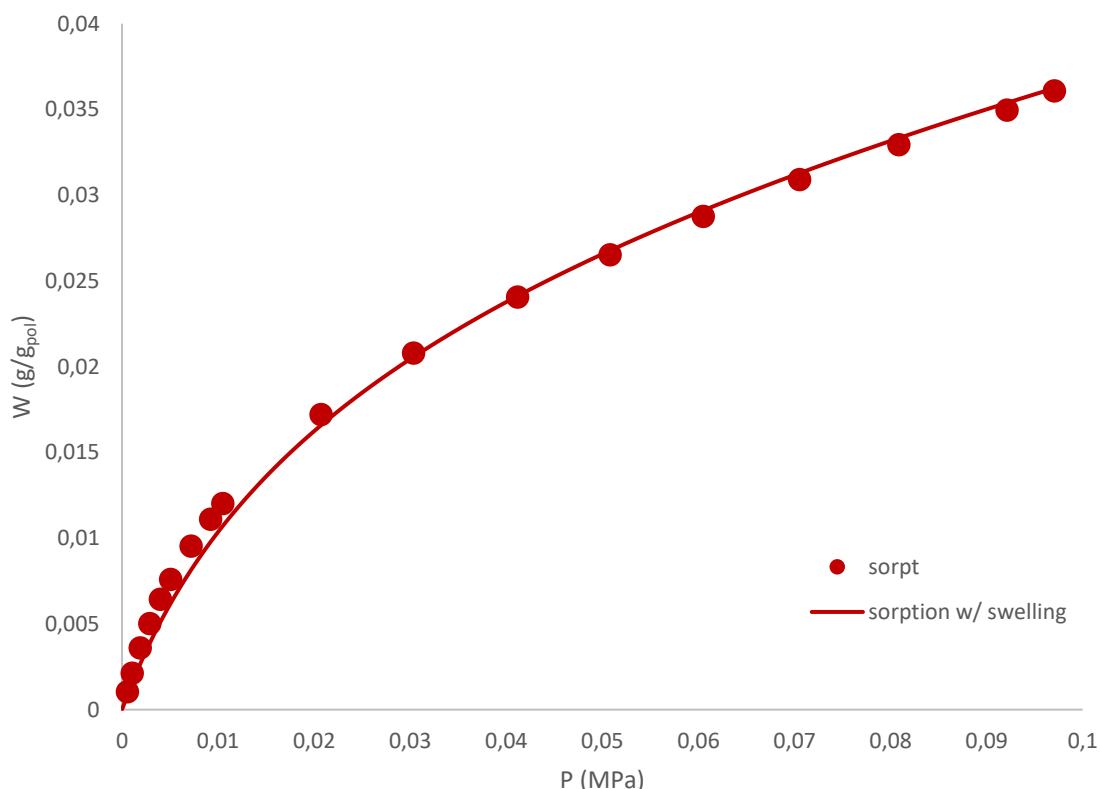


**Figura 5.9** – Isotherma di assorbimento con CO<sub>2</sub> a 273 K per Matrimid: risultati sperimentali (pallini rossi) e modellazione NELF con swelling (linea continua rossa)

La modellazione dell'assorbimento di CO<sub>2</sub> a 273 K nel Matrimid si è basata sulla stima della densità iniziale di 1,227 g/cm<sup>3</sup>, calcolata a partire dalla densità a T<sub>amb</sub> di 1,225 g/cm<sup>3</sup> e considerando un coefficiente di dilatazione termica di  $8,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , come riportato in letteratura [60]. Per il parametro  $k_{12}$ , è stato scelto un valore pari a -0,03, in accordo con altri dati disponibili a temperatura superiore, ipotizzando che tale parametro non mostri una dipendenza significativa con T [46]. Il valore di  $k_{sw}$ , invece, è stato adattato direttamente ai dati sperimentali, risultando pari a 0,032 MPa<sup>-1</sup>. L'andamento complessivo della curva modellata risulta coerente con i comportamenti osservati a temperature più elevate e su intervalli di pressione più ampi. Come evidenziato in Figura 5.9, il modello NELF tende a sottostimare leggermente i punti a

bassa pressione, un effetto che tuttavia risulta in linea con le tendenze comunemente osservate per polimeri vetrosi in queste condizioni.

*P84 – CO<sub>2</sub>*



**Figura 5.10** – Isotherma di assorbimento con N<sub>2</sub> a 273 K per P84: risultati sperimentali (pallini rossi) e modellazione NELF con swelling (linea continua rossa)

Per il P84, l'assenza di dati di riferimento in letteratura ha richiesto una determinazione dei parametri completamente basata sull'analisi dei risultati sperimentali di questo lavoro. La densità iniziale di 1,358 g/cm<sup>3</sup> è stata calcolata a partire dalla densità a T<sub>amb</sub> e dal coefficiente di espansione termica, risultando il parametro di partenza per la modellazione. La densità a T<sub>amb</sub> è riportata in Tabella 2.2 ed è pari a 1,351 g/cm<sup>3</sup> mentre il coefficiente di espansione termica, non essendo presente in letteratura, è stato assunto uguale a quello del Matrimid, considerando che entrambi i polimeri sono delle polimmidi con una struttura simile. Il

valore di  $k_{12}$  è stato assunto pari a -0,01. Per la determinazione di  $k_{sw}$  si è inizialmente considerato un valore nullo, data la bassa attività della  $CO_2$  nelle condizioni del test. Successivamente,  $k_{sw}$  è stato adattato alla curva sperimentale, portando a un valore finale pari a  $0,092 \text{ MPa}^{-1}$ . La curva risultante, mostrata in Figura 5.10, rappresenta in modo accurato i dati di assorbimento e dimostra l'adeguatezza del modello NELF per descrivere l'assorbimento  $CO_2$  a 273 K in P84.

Le analisi effettuate evidenziano comportamenti distinti per l'assorbimento di  $N_2$  a 77 K e  $CO_2$  a 273 K nei polimeri esaminati, mettendo in luce la complessità della modellazione in condizioni così diverse.

Per tutti i polimeri analizzati, l'assorbimento di  $N_2$  a 77 K è stato modellato con il modello NELF, tenendo conto della lentezza della diffusione del gas in queste condizioni criogeniche. È stato assunto, come riportato in letteratura, che il coefficiente di interazione binaria  $k_{12}$  sia nullo, vista la sua scarsa influenza a queste basse temperature. Valori significativi del coefficiente di swelling  $k_{sw}$  indicano un modesto effetto di rigonfiamento da parte dell'azoto nella matrice polimerica, compatibile con il comportamento di altri polimeri vetrosi o ad alto volume libero studiati a queste temperature. Tuttavia, i valori di densità ottenuti attraverso il fitting risultano in alcuni casi elevati rispetto a quelli stimati teoricamente, come osservato per Matrimid, P84 e PPO. Questa discrepanza può essere attribuita a errori sperimentali, dovuti alla difficoltà nel raggiungere l'equilibrio termodinamico per  $N_2$  a 77 K.

Per l'assorbimento di  $CO_2$ , il modello NELF ha descritto adeguatamente le isoterme sperimentali, tenendo in considerazione la maggiore affinità della  $CO_2$  per le matrici polimeriche rispetto all' $N_2$ . A 273 K, i valori di  $k_{12}$  non sono stati trascurati, mostrando una maggiore sensibilità alle interazioni tra il gas e la matrice. A causa della bassa attività della  $CO_2$  sperimentata in questi test i valori di  $k_{sw}$  risultano molto

più bassi rispetto a quelli osservati per l' $N_2$  a 77 K. La buona rispondenza dei risultati modellati ai dati sperimentali conferma l'affidabilità del modello NELF nel descrivere l'assorbimento di  $CO_2$  nei polimeri vetrosi, pur sottolineando l'importanza di una corretta scelta dei parametri.

L'analisi dei risultati, integrata dalle Tabelle 5.2 e 5.3 riepilogative dei parametri utilizzati (densità  $\rho_2^0$ ,  $k_{12}$  e  $k_{sw}$ ), fornisce un quadro completo dell'assorbimento nei polimeri analizzati e conferma il ruolo cruciale del modello NELF nella descrizione delle isoterme sperimentali, pur evidenziando i limiti associati a specifiche condizioni operative.

|                               | $\rho_2^0$ (g/cm <sup>3</sup> ) | $k_{12}$ | $k_{sw}$ |
|-------------------------------|---------------------------------|----------|----------|
| <i>PTMSP</i>                  | 0,882                           | 0        | 2,665    |
| <i>PTMSP (desorbimento)</i>   | 0,78                            | 0        | 1,60     |
| <i>Diacetato di cellulosa</i> | 1,398                           | 0        | 0,045    |
| <i>PPO</i>                    | 1,161                           | 0        | 0,24     |
| <i>PPO (desorbimento)</i>     | 1,137                           | 0        | 0,23     |
| <i>Matrimid</i>               | 1,324                           | 0,11     | 0,4      |
| <i>P84</i>                    | 1,454                           | 0        | 0,105    |

**Tabella 5.2** – Valori di  $\rho_2^0$ ,  $k_{12}$  e  $k_{sw}$  utilizzati nella modellazione NELF delle curve sperimentali per i diversi polimeri testati con  $N_2$  a 77 K

|                               | $\rho_2^0$ (g/cm <sup>3</sup> ) | $k_{12}$ | $k_{sw}$ |
|-------------------------------|---------------------------------|----------|----------|
| <i>PTMSP</i>                  | 0,74                            | 0,04     | 0        |
| <i>Diacetato di cellulosa</i> | 1,311                           | -0,07    | 0,129    |
| <i>PPO</i>                    | 1,074                           | -0,012   | 0,045    |
| <i>PPO (desorbimento)</i>     | 1,068                           | 0        | 0        |
| <i>PSF</i>                    | 1,26                            | 0,013    | 0,12     |
| <i>Matrimid</i>               | 1,227                           | -0,03    | 0,032    |
| <i>P84 (campione 1)</i>       | 1,358                           | -0,01    | 0,092    |
| <i>P84 (campione 2)</i>       | 1,365                           | -0,01    | 0,092    |
| <i>PES (campione 1)</i>       | 1,372                           | 0,005    | 0,095    |
| <i>PES (campione 2)</i>       | 1,389                           | 0,005    | 0,095    |

**Tabella 5.3** – Valori di  $\rho_2^0$ ,  $k_{12}$  e  $k_{sw}$  utilizzati nella modellazione NELF delle curve sperimentali per i diversi polimeri testati con CO<sub>2</sub> a 273 K

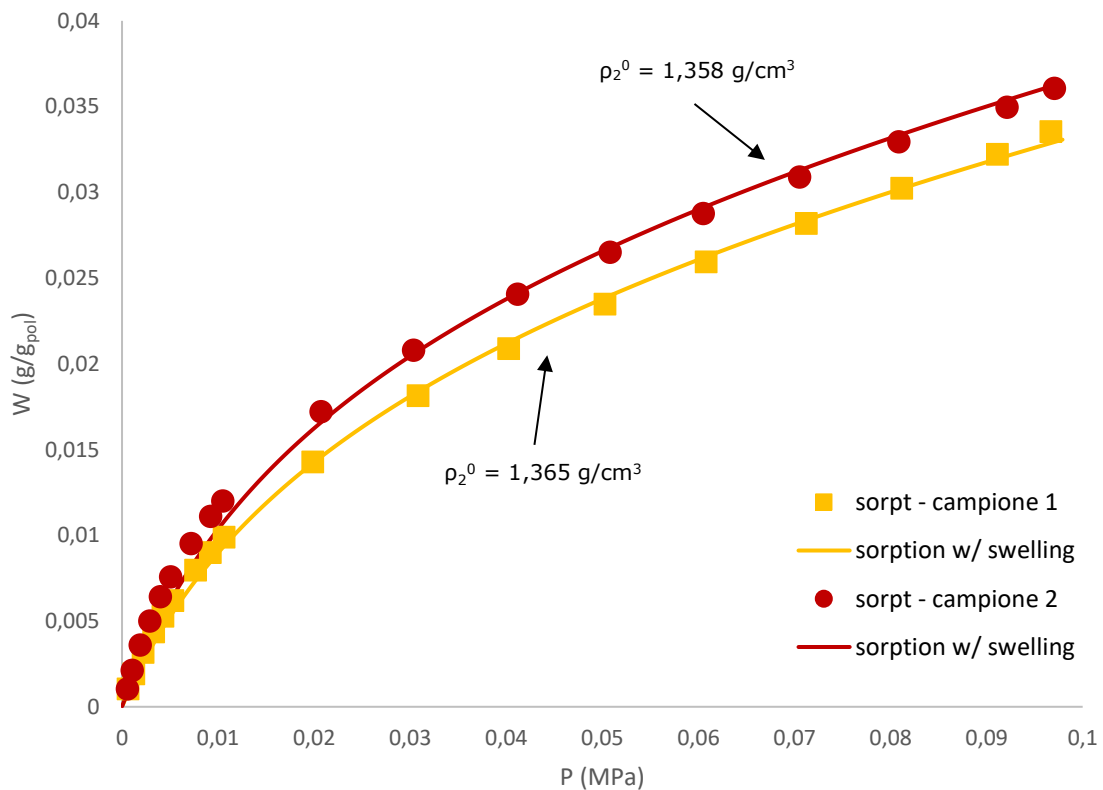
## 5.1 Effetto della densità iniziale del polimero

Come anticipato all'inizio del capitolo la densità del polimero scelta durante la caratterizzazione termodinamica è un parametro chiave per la corretta interpretazione dei risultati e permette di rappresentare a pieno le caratteristiche iniziali del campione di polimero.

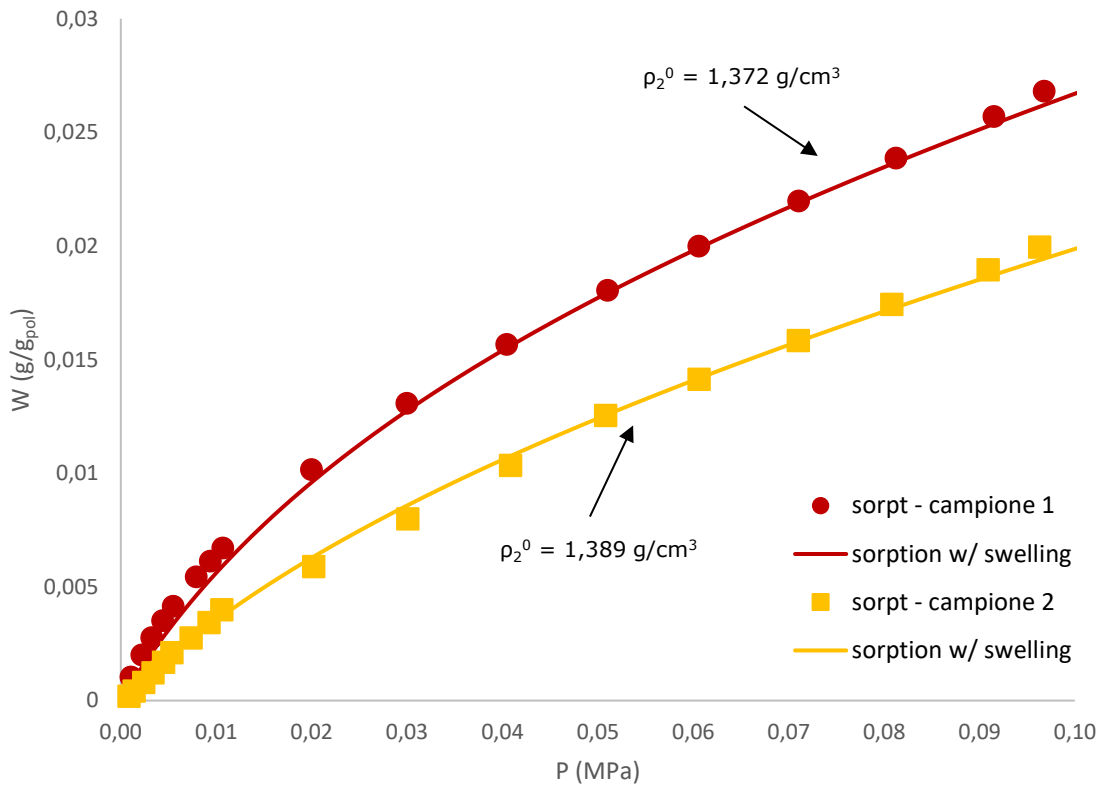
### *P84 -CO<sub>2</sub>*

Per il P84 sono stati effettuati due test a 273 K con CO<sub>2</sub>; i risultati in Figura 5.11 mostrano lo stesso andamento qualitativo ma è ben visibile che la curva rossa del test 2 si trova spostata verso l'alto rispetto alla curva del test 1, indicando un assorbimento maggiore a parità di attività. Questo risultato può essere correlato alla densità del polimero che come già spiegato è influenzata fortemente dai trattamenti subiti dal campione, in linea con il comportamento noto dei polimeri vetrosi. Nello specifico il campione 1 è stato sottoposto a degasaggio ad una temperatura inferiore rispetto a quella utilizzata per il campione 2. I risultati sono stati modellati

mantenendo uguali valori di  $k_{sw}$  e  $k_{12}$  per entrambi i campioni e modificando la densità. I parametri  $k_{12}$  e  $k_{sw}$  sono stati scelti per avere un best fit dei risultati;  $k_{sw} = 0,092 \text{ Mpa}^{-1}$  e  $k_{12} = -0,01$ . Mentre i valori di densità sono stati scelti considerando un valore di riferimento a 25°C di  $1,351 \text{ g/cm}^3$  [48]. La curva del test 1 è ben rappresentata prendendo una densità di  $1,365 \text{ g/cm}^3$  mentre la curva del test 2 con una densità di  $1,358 \text{ g/cm}^3$ . Variando la sola densità è stato possibile interpretare due risultati leggermente differenti a causa dei diversi trattamenti subiti dal campione.



**Figura 5.11** – Isotherma di assorbimento con CO<sub>2</sub> a 273 K per P84: risultati sperimentali e modellazione NELF per due campioni differenti



**Figura 5.12** – Isotherma di assorbimento con CO<sub>2</sub> a 273 K per PES: risultati sperimentali e modellazione NELF per due campioni differenti

Due differenti campioni di PES sono stati testati con CO<sub>2</sub> a 273 K e hanno mostrato un andamento qualitativamente simile ma differenti in termini quantitativi di assorbimento di CO<sub>2</sub>. Le due curve risultano ben modellate considerando stesso valore di  $k_{sw}$  e  $k_{ij}$ , ma differente densità iniziale. Questo risultato è in accordo con il fatto che i due campioni sono stati prodotti in maniera differente anche se il monomero che li compone è lo stesso. La modellazione è stata svolta adattando i parametri di  $k_{sw}$  e  $k_{ij}$  forniti da altri dati di letteratura a 35°C [72] per il caso in esame a 273 K. Con valori di  $k_{sw} = 0,095 \text{ MPa}^{-1}$  e  $k_{ij} = 0,005$  la densità è stata ricavata a partire dal valore di  $1,37 \text{ g/cm}^3$  disponibile in letteratura a  $T_{amb}$  [47]. Il campione 1, raffigurato con il colore rosso in figura 5.6, è caratterizzato da una densità di  $1,372 \text{ g/cm}^3$ . Differentemente il campione 2,

rappresentato in giallo, è ben rappresentato da una densità superiore di  $1,389 \text{ g/cm}^3$ .

## 5.2 Curve di desorbimento

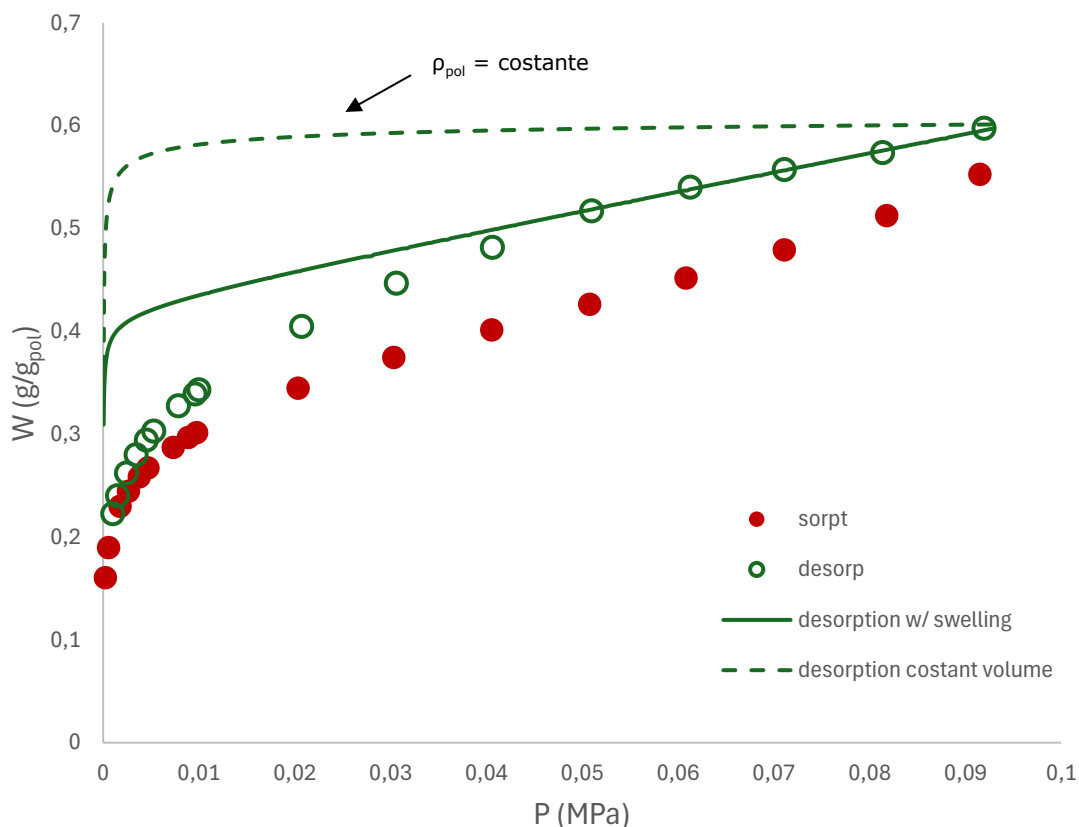
Dato l'effetto del rigonfiamento sulla matrice polimerica, durante la fase di desorbimento il polimero non riesce a riacquistare la sua configurazione originaria, accumulando volume libero. Un maggiore volume libero nella matrice comporta un cambiamento nella densità del polimero, in particolare, maggiore è il volume libero presente più bassa risulta la densità.

Di seguito vengono riportati i risultati sulla modellazione del desorbimento per alcuni polimeri testati per mostrarne il comportamento e la relativa modellazione.

### *PTMSP – N<sub>2</sub>*

L'effetto del desorbimento è ben visibile per il test con N<sub>2</sub> a 77 K del PTMSP. La curva di desorbimento è stata modellata mantenendo lo stesso valore di  $k_{12}$  usato per l'assorbimento e variando densità e  $k_{sw}$  per avere la migliore rappresentazione dei risultati. Il tratto di desorbimento da media ad alta pressione risulta ben rappresentato dalla modellazione NELF considerando una densità di  $0,78 \text{ g/cm}^3$  e un  $k_{sw} = 1,60 \text{ MPa}^{-1}$ , rispetto a quelle usate nell'assorbimento pari a  $0,882 \text{ g/cm}^3$ . Una corretta interpretazione del desorbimento con una densità inferiore rispetto a quella usata nel sorbimento è ciò che ci si aspetta. Durante il processo di assorbimento infatti, la matrice polimerica, a causa del rigonfiamento indotto dal penetrante, accumula volume libero e nella fase di desorbimento non riesce a recuperare la sua configurazione iniziale. In figura è mostrata anche la curva di desorbimento calcolata dal modello NELF utilizzando un valore di densità costante, pari a quello raggiunto in

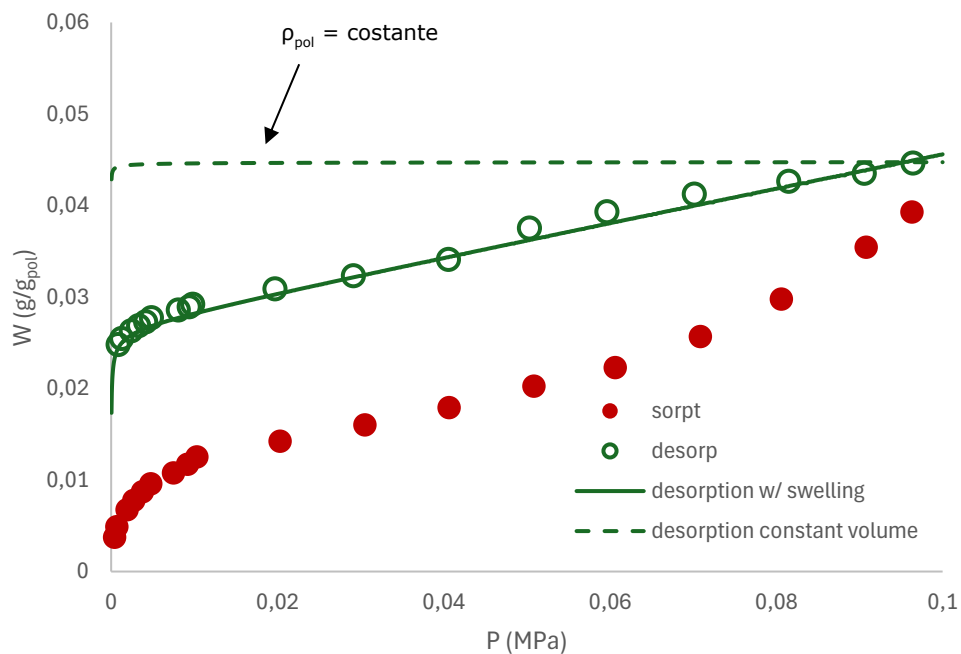
corrispondenza della massima dilatazione indotta dall'azoto. Il fatto che la curva sperimentale non segua la curva di desorbimento a volume costante e segua solo in parte quella con  $k_{sw}$  è indicazione di una sovrastima della solubilità del penetrante da parte del modello. Questo risultato indica che la matrice di PTMSP a temperature così basse non è stata in grado di riorganizzare le sue macromolecole per recuperare la dilatazione precedente durante la diminuzione dell'attività del penetrante, almeno nei tempi di esecuzione del test. Un andamento non lineare della dilatazione con la pressione nella fase di desorbimento è un risultato già riscontrato per altri polimeri ad alto volume libero e concorde con quanto presente in letteratura [36].



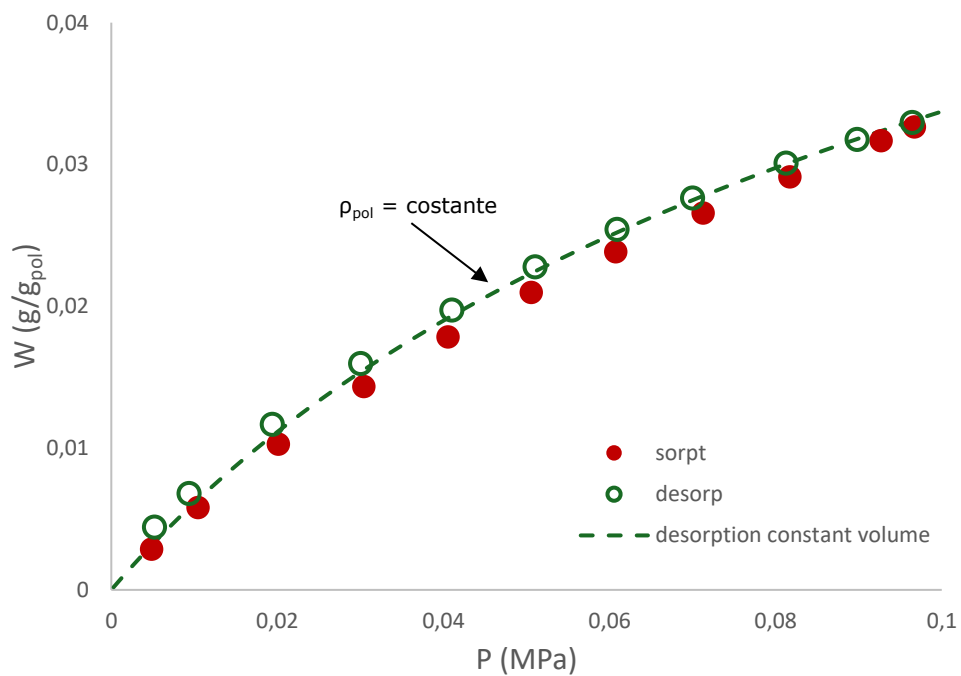
**Figura 5.13** – Isotherma di desorbimento con N<sub>2</sub> a 77 K per PTMSP: risultati sperimentali e modellazione NELF

PPO –  $N_2$  e  $CO_2$

(a)



(b)



**Figura 5.14** – Isoterma di desorbimento per PPO con (a)  $N_2$  a 77 K, (b)  $CO_2$  a 273 K: risultati sperimentali e modellazione NELF

Le curve di desorbimento per i test con  $N_2$  e  $CO_2$  nel PPO sono riportate in Figura 5.14 (pallini vuoti). La modellazione NELF della curva di desorbimento con  $N_2$  è basata come visto per il PTMSP sul mantenimento dello stesso valore di coefficiente di interazione binaria e sulla variazione della densità. La curva di desorbimento con  $N_2$  è stata ben rappresentata scegliendo un valore di densità in assenza di penetrante pari a  $1,137 \text{ g/cm}^3$  diversamente da quello di  $1,161 \text{ g/cm}^3$  utilizzato nell'assorbimento, mostrando come si sia creata una struttura a volume libero maggiore e come lo swelling indotto non sia completamente recuperato.

Per il test con la  $CO_2$  invece la curva di desorbimento risulta ben rappresentata considerando una densità costante, pari a  $1,062 \text{ g/cm}^3$  rispetto a  $1,074 \text{ g/cm}^3$  utilizzato per l'assorbimento. Una curva di desorbimento ben descritta dal modello NELF con volume costante sembrerebbe indicare che la contrazione del volume nel desorbimento segue un andamento lineare con la pressione, al contrario di quanto è solitamente atteso [77]. Questo risultato può essere giustificato dal fatto che nei test svolti la  $CO_2$  presenta un'attività molto bassa. Come già visto dai valori di  $k_{sw}$  utilizzati nella modellazione delle curve di assorbimento, l'effetto di rigonfiamento non è particolarmente significativo e la determinazione del parametro di swelling non è quindi semplice e accurata. In queste condizioni è accettabile assumere che dato il lieve rigonfiamento subito, la matrice polimerica riesce a recuperare la sua configurazione iniziale. In altri lavori presenti in letteratura [59], in cui la  $CO_2$  raggiunge l'attività massima, viene mostrato che una modellazione del desorbimento a volume costante è ben rappresentativa solo dei punti ad alta attività, in accordo con quanto visto con  $N_2$  a 77 K.

## Conclusioni

I risultati ottenuti in questo lavoro di tesi su diversi polimeri vetrosi amorfi, tra cui per esempio, PTMSP, PPO e Matrimid, con il sostegno di altri studi presenti in letteratura, mettono in discussione l'idea comune che l'assorbimento di gas in questi materiali sia dominato da fenomeni di adsorbimento superficiale. In contrasto con la tradizionale interpretazione che considera i polimeri vetrosi come materiali porosi ai quali applicare la teoria BET, i risultati sperimentali hanno mostrato che il fenomeno di assorbimento di gas in questi materiali è meglio descritto come un processo di dissoluzione.

Il modello NELF, che considera il polimero come un mezzo continuo in cui il gas si dissolve, è stato originariamente sviluppato per descrivere la solubilità di gas in polimeri a temperature ambiente e nel presente studio ha dimostrato di essere uno strumento potente per descrivere i dati sperimentali anche a basse temperature. L'osservazione sperimentale di un rigonfiamento reversibile del polimero durante il processo di assorbimento supporta ulteriormente questa interpretazione. Inoltre, l'analisi dei dati di desorbimento ha rivelato un'isteresi significativa, attribuibile a un rigonfiamento irreversibile della matrice polimerica. Questi risultati sottolineano l'importanza di considerare il polimero vetroso come un mezzo continuo in cui il gas si dissolve, piuttosto che come un materiale poroso con una superficie definita.

I parametri del modello, tra cui la densità iniziale del polimero, il coefficiente di rigonfiamento e il parametro di interazione binaria, hanno

svolto un ruolo cruciale nel riprodurre accuratamente le isoterme di assorbimento. I risultati hanno dimostrato che il comportamento di assorbimento è fortemente influenzato dalle specifiche interazioni polimero-gas, nonché dal volume libero e dal rilassamento strutturale del polimero.

Questo studio ha permesso una migliore comprensione dell'assorbimento di gas, quali  $N_2$  e  $CO_2$ , nei polimeri vetrosi a basse temperature. I risultati hanno implicazioni per lo sviluppo di nuovi materiali polimerici per l'utilizzo delle membrane nella separazione di gas, con particolare interesse alle emergenti applicazioni a membrana per la cattura della  $CO_2$  post-combustione.

Il lavoro futuro potrebbe concentrarsi sull'ampliamento della gamma di polimeri, sull'esplorazione degli effetti delle diverse condizioni di lavorazione sul comportamento di assorbimento e sullo sviluppo di approcci di modellazione più avanzati.

## Bibliografia

- [1] H. J. Herzog, «What Future for Carbon Capture and Sequestration?».
- [2] U. Nations, «What Is Climate Change?», United Nations. Consultato: 22 ottobre 2024. [Online]. Disponibile su: <https://www.un.org/en/climatechange/what-is-climate-change>
- [3] C. M. White, B. R. Strazisar, E. J. Granite, J. S. Hoffman, e H. W. Pennline, «Separation and Capture of CO<sub>2</sub> from Large Stationary Sources and Sequestration in Geological Formations—Coalbeds and Deep Saline Aquifers», *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 53, fasc. 6, pp. 645–715, giu. 2003, doi: 10.1080/10473289.2003.10466206.
- [4] World Meteorological Organization, *State of the Global Climate 2023*. Erscheinungsort nicht ermittelbar: United Nations, 2024.
- [5] M. E. Boot-Handford *et al.*, «Carbon capture and storage update», *Energy Env. Sci.*, vol. 7, fasc. 1, pp. 130–189, 2014, doi: 10.1039/C3EE42350F.
- [6] A. Raza, R. Gholami, R. Rezaee, V. Rasouli, e M. Rabiei, «Significant aspects of carbon capture and storage – A review», *Petroleum*, vol. 5, fasc. 4, pp. 335–340, dic. 2019, doi: 10.1016/j.petlm.2018.12.007.
- [7] E. Favre, «Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption?», *J. Membr. Sci.*, vol. 294, fasc. 1–2, pp. 50–59, mag. 2007, doi: 10.1016/j.memsci.2007.02.007.
- [8] C. E. Powell e G. G. Qiao, «Polymeric CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases», *J. Membr. Sci.*, vol. 279, fasc. 1–2, pp. 1–49, ago. 2006, doi: 10.1016/j.memsci.2005.12.062.
- [9] A. Brunetti, F. Scura, G. Barbieri, e E. Drioli, «Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation», *J. Membr. Sci.*, vol. 359, fasc. 1–2, pp. 115–125, set. 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2009.11.040.
- [10] S. R. Reijerkerk, A. C. IJzer, K. Nijmeijer, A. Arun, R. J. Gaymans, e M. Wessling, «Subambient Temperature CO<sub>2</sub> and Light Gas Permeation Through Segmented Block Copolymers with Tailored Soft Phase», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, fasc. 2, pp. 551–560, feb. 2010, doi: 10.1021/am900754z.

- [11] S. Lee, S. Yun, e J.-K. Kim, «Development of novel sub-ambient membrane systems for energy-efficient post-combustion CO<sub>2</sub> capture», *Appl. Energy*, vol. 238, pp. 1060–1073, mar. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.01.130.
- [12] R. Anantharaman, D. Berstad, e S. Roussanaly, «Techno-economic Performance of a Hybrid Membrane – Liquefaction Process for Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture», *Energy Procedia*, vol. 61, pp. 1244–1247, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.11.1068.
- [13] S. Sreenath e A. A. Sam, «Hybrid membrane-cryogenic CO<sub>2</sub> capture technologies: A mini-review», *Front. Energy Res.*, vol. 11, p. 1167024, apr. 2023, doi: 10.3389/fenrg.2023.1167024.
- [14] D. Hasse, S. Kulkarni, E. Sanders, E. Corson, e J.-P. Tranier, «CO<sub>2</sub> capture by sub-ambient membrane operation», *Energy Procedia*, vol. 37, pp. 993–1003, 2013, doi: 10.1016/j.egypro.2013.05.195.
- [15] R. W. Baker, *Membrane technology and applications*, 3. ed. Chichester: Wiley, 2012.
- [16] P. Pandey e R. S. Chauhan, «Membranes for gas separation», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, pp. 853–893, 2001.
- [17] R. Abedini e A. Nezhadmoghadam, «APPLICATION OF MEMBRANE IN GAS SEPARATION PROCESSES: ITS SUITABILITY AND MECHANISMS», *Pet. Coal*, vol. 52, fasc. 2, pp. 69–80, 2010.
- [18] H. A. Mannan, H. Mukhtar, T. Murugesan, R. Nasir, D. F. Mohshim, e A. Mushtaq, «Recent Applications of Polymer Blends in Gas Separation Membranes», *Chem. Eng. Technol.*, vol. 36, fasc. 11, pp. 1838–1846, nov. 2013, doi: 10.1002/ceat.201300342.
- [19] P. Bernardo, E. Drioli, e G. Golemme, «Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, fasc. 10, pp. 4638–4663, mag. 2009.
- [20] W. S. W. Ho e K. K. Sirkar, A c. di, *Membrane Handbook*. Boston, MA: Springer US, 1992. doi: 10.1007/978-1-4615-3548-5.
- [21] J. K. Adewole, A. L. Ahmad, S. Ismail, e C. P. Leo, «Current challenges in membrane separation of CO<sub>2</sub> from natural gas: A review», *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 17, pp. 46–65, set. 2013, doi: 10.1016/j.ijggc.2013.04.012.
- [22] M. Minelli e G. C. Sarti, «Permeability and solubility of carbon dioxide in different glassy polymer systems with and without plasticization», *J. Membr. Sci.*, vol. 444, pp. 429–439, ott. 2013, doi: 10.1016/j.memsci.2013.04.007.
- [23] H. Lin e B. D. Freeman, «Materials selection guidelines for membranes that remove CO<sub>2</sub> from gas mixtures», *J. Mol. Struct.*, vol. 739, fasc. 1–3, pp. 57–74, apr. 2005, doi: 10.1016/j.molstruc.2004.07.045.
- [24] B. D. Freeman, «Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes», *Macromolecules*, vol. 32, fasc. 2, pp. 375–380, gen. 1999, doi: 10.1021/ma9814548.
- [25] R. Sidhikku Kandath Valappil, N. Ghasem, e M. Al-Marzouqi, «Current and future trends in polymer membrane-based gas

- separation technology: A comprehensive review», *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 98, pp. 103–129, giu. 2021, doi: 10.1016/j.jiec.2021.03.030.
- [26] L. M. Robeson, «The upper bound revisited», *J. Membr. Sci.*, vol. 320, fasc. 1–2, pp. 390–400, lug. 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2008.04.030.
- [27] L. Donato, *A Spasso con le Membrane*. IT: CNR EDIZIONI, 2021. [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.48263/asm2021>
- [28] R. W. Baker e K. Lokhandwala, «Natural Gas Processing with Membranes: An Overview», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, fasc. 7, pp. 2109–2121, apr. 2008, doi: 10.1021/ie071083w.
- [29] X. Chen, G. Liu, e W. Jin, «Natural gas purification by asymmetric membranes: An overview», *Green Energy Environ.*, vol. 6, fasc. 2, pp. 176–192, apr. 2021, doi: 10.1016/j.gee.2020.08.010.
- [30] J. Y. Park e D. R. Paul, «Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method», *J. Membr. Sci.*, vol. 125, fasc. 1, pp. 23–39, mar. 1997, doi: 10.1016/S0376-7388(96)00061-0.
- [31] M. Farnam, H. Bin Mukhtar, e A. Bin Mohd Shariff, «A Review on Glassy and Rubbery Polymeric Membranes for Natural Gas Purification», *ChemBioEng Rev.*, vol. 8, fasc. 2, pp. 90–109, apr. 2021, doi: 10.1002/cben.202100002.
- [32] M. Minelli, B. R. Pimentel, M. L. Jue, R. P. Lively, e G. C. Sarti, «Analysis and utilization of cryogenic sorption isotherms for high free volume glassy polymers», *Polymer*, vol. 170, pp. 157–167, apr. 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2019.03.012.
- [33] X.-Y. Wang, A. J. Hill, B. D. Freeman, e I. C. Sanchez, «Structural, sorption and transport characteristics of an ultrapermeable polymer», *J. Membr. Sci.*, vol. 314, fasc. 1–2, pp. 15–23, apr. 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2007.12.074.
- [34] Y. Yin e M. D. Guiver, «Ultrapermeable membranes», *Nat. Mater.*, vol. 16, fasc. 9, pp. 880–881, set. 2017, doi: 10.1038/nmat4961.
- [35] M. G. De Angelis e G. C. Sarti, «Gas Transport in Glassy Polymers», *Membranes*, vol. 10, fasc. 12, p. 400, dic. 2020, doi: 10.3390/membranes10120400.
- [36] M. Minelli, D. R. Paul, e G. C. Sarti, «On the interpretation of cryogenic sorption isotherms in glassy polymers», *J. Membr. Sci.*, vol. 540, pp. 229–242, ott. 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2017.06.053.
- [37] K. E. Hart, L. J. Abbott, e C. M. Colina, «Analysis of force fields and BET theory for polymers of intrinsic microporosity», *Mol. Simul.*, vol. 39, fasc. 5, pp. 397–404, apr. 2013, doi: 10.1080/08927022.2012.733945.
- [38] Z.-X. Low, P. M. Budd, N. B. McKeown, e D. A. Patterson, «Gas Permeation Properties, Physical Aging, and Its Mitigation in High Free Volume Glassy Polymers», *Chem. Rev.*, vol. 118, fasc. 12, pp. 5871–5911, giu. 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00629.

- [39] «Definitions, Terminology, and Symbols in Colloid and Surface Chemistry», *Chem. Int. -- Newsmag. IUPAC*, vol. 25, fasc. 1, gen. 2003, doi: 10.1515/ci.2003.25.1.18c.
- [40] W. G. McMillan e E. Teller, «The Assumptions of the B.E.T. Theory.», *J. Phys. Chem.*, vol. 55, fasc. 1, pp. 17–20, gen. 1951, doi: 10.1021/j150484a003.
- [41] M. R. Riazi e R. Gupta, A c. di, «Nature and Chemistry of Coal and Its Products», in *Coal Production and Processing Technology*, 0 ed., CRC Press, 2015, pp. 17–44. doi: 10.1201/b19352-6.
- [42] N. Vergadou e D. N. Theodorou, «Molecular Modeling Investigations of Sorption and Diffusion of Small Molecules in Glassy Polymers», *Membranes*, vol. 9, fasc. 8, p. 98, ago. 2019, doi: 10.3390/membranes9080098.
- [43] R. K. Arya, D. Thapliyal, J. Sharma, e G. D. Verros, «Glassy Polymers—Diffusion, Sorption, Ageing and Applications», *Coatings*, vol. 11, fasc. 9, p. 1049, ago. 2021, doi: 10.3390/coatings11091049.
- [44] T. Corrado e R. Guo, «Macromolecular design strategies toward tailoring free volume in glassy polymers for high performance gas separation membranes», *Mol. Syst. Des. Eng.*, vol. 5, fasc. 1, pp. 22–48, 2020, doi: 10.1039/C9ME00099B.
- [45] A. Bos, I. G. M. Pünt, M. Wessling, e H. Strathmann, «CO<sub>2</sub>-induced plasticization phenomena in glassy polymers», *J. Membr. Sci.*, vol. 155, fasc. 1, pp. 67–78, mar. 1999, doi: 10.1016/S0376-7388(98)00299-3.
- [46] M. Minelli, G. Cocchi, L. Ansaloni, M. G. Baschetti, M. G. De Angelis, e F. Doghieri, «Vapor and Liquid Sorption in Matrimid Polyimide: Experimental Characterization and Modeling», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, fasc. 26, pp. 8936–8945, lug. 2013, doi: 10.1021/ie3027873.
- [47] *Polymer Data Handbook*.
- [48] M. Omidvar, C. M. Stafford, e H. Lin, «Thermally stable cross-linked P84 with superior membrane H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation properties at 100 °C», *J. Membr. Sci.*, vol. 575, pp. 118–125, apr. 2019, doi: 10.1016/j.memsci.2019.01.003.
- [49] C.-C. Hu, K.-R. Lee, R.-C. Ruaan, Y. C. Jean, e J.-Y. Lai, «Gas separation properties in cyclic olefin copolymer membrane studied by positron annihilation, sorption, and gas permeation», *J. Membr. Sci.*, vol. 274, fasc. 1–2, pp. 192–199, apr. 2006, doi: 10.1016/j.memsci.2005.05.034.
- [50] H. Mahmood, A. Dorigato, e A. Pegoretti, «Thermal mending in novel epoxy/cyclic olefin copolymer blends», *Express Polym. Lett.*, vol. 14, fasc. 4, pp. 368–383, 2020, doi: 10.3144/expresspolymlett.2020.31.
- [51] W. F. Yong, F. Y. Li, T. S. Chung, e Y. W. Tong, «Molecular interaction, gas transport properties and plasticization behavior of cPIM-1/Torlon blend membranes», *J. Membr. Sci.*, vol. 462, pp. 119–130, lug. 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2014.03.046.

- [52] E. Ricci *et al.*, «Towards a systematic determination of multicomponent gas separation with membranes: the case of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> in cellulose acetates», *J. Membr. Sci.*, vol. 628, p. 119226, giu. 2021, doi: 10.1016/j.memsci.2021.119226.
- [53] J. B. Condon, *Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory*, 1st ed. Amsterdam; Boston: Elsevier, 2006.
- [54] R. Bardestani, G. S. Patience, e S. Kaliaguine, «Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT», *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 97, fasc. 11, pp. 2781–2791, nov. 2019, doi: 10.1002/cjce.23632.
- [55] L. Silvestri, M. Pentimalli, e F. Padella, «CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI POROSI MEDIANTE ADSORBIMENTO DI GAS: EVOLUZIONE DEL COMPOSITO NITRURO DI BORO - GRAFITE OTTENUTO MEDIANTE HIGH ENERGY BALL MILLING».
- [56] Quantachrome Instrumets, «NOVA-e Series Models 25 and 26 NovaWin/NovaWin-CFR Gas sorption system operating manual».
- [57] K. C. Kim, T.-U. Yoon, e Y.-S. Bae, «Applicability of using CO<sub>2</sub> adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 224, pp. 294–301, apr. 2016, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.01.003.
- [58] F. Doghieri e G. C. Sarti, «Nonequilibrium Lattice Fluids: A Predictive Model for the Solubility in Glassy Polymers», *Macromolecules*, vol. 29, fasc. 24, pp. 7885–7896, gen. 1996, doi: 10.1021/ma951366c.
- [59] M. Minelli e G. C. Sarti, «110th Anniversary: Gas and Vapor Sorption in Glassy Polymeric Membranes—Critical Review of Different Physical and Mathematical Models», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, fasc. 1, pp. 341–365, gen. 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.9b05453.
- [60] E. Ricci, M. G. De Angelis, e M. Minelli, «A comprehensive theoretical framework for the sub and supercritical sorption and transport of CO<sub>2</sub> in polymers», *Chem. Eng. J.*, vol. 435, p. 135013, mag. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.135013.
- [61] M. G. De Angelis, F. Doghieri, G. C. Sarti, e B. D. Freeman, «Modeling gas sorption in amorphous Teflon through the non equilibrium thermodynamics for glassy polymers (NET-GP) approach», *Desalination*, vol. 193, fasc. 1–3, pp. 82–89, mag. 2006, doi: 10.1016/j.desal.2005.06.057.
- [62] M. G. De Angelis e G. C. Sarti, «Solubility of Gases and Liquids in Glassy Polymers», *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 2, fasc. 1, pp. 97–120, lug. 2011, doi: 10.1146/annurev-chembioeng-061010-114247.
- [63] E. Neau, «A consistent method for phase equilibrium calculation using the Sanchez–Lacombe lattice–fluid equation-of-state», *Fluid Phase Equilibria*, vol. 203, fasc. 1–2, pp. 133–140, dic. 2002, doi: 10.1016/S0378-3812(02)00176-0.

- [64] I. C. Sanchez e R. H. Lacombe, «Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions».
- [65] M. Minelli e F. Doghieri, «A Predictive Model for Vapor Solubility and Volume Dilation in Glassy Polymers», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, fasc. 50, pp. 16505–16516, dic. 2012, doi: 10.1021/ie3021076.
- [66] R. H. Perry e D. W. Green, A. c. di, *Perry's chemical engineers' handbook*, 8. ed. New York, NY: McGraw-Hill, 2008.
- [67] A. Y. Alentiev *et al.*, «Gas transport parameters, density and free volume of nanocrystalline poly-2,6-dimethylphenylene oxide», *Polymer*, vol. 226, p. 123804, giu. 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2021.123804.
- [68] Y. Tsujita, «Gas sorption and permeation of glassy polymers with microvoids», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, fasc. 9, pp. 1377–1401, set. 2003, doi: 10.1016/S0079-6700(03)00048-0.
- [69] F. Doghieri e G. C. Sarti, «Predicting the low pressure solubility of gases and vapors in glassy polymers by the NELF model», *J. Membr. Sci.*, vol. 147, fasc. 1, pp. 73–86, ago. 1998, doi: 10.1016/S0376-7388(98)00123-9.
- [70] E. Kiran, J. A. Sarver, e J. C. Hassler, «Solubility and diffusivity of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in polymers and polymer swelling, glass transition, melting, and crystallization at high pressure: A critical review and perspectives on experimental methods, data, and modeling», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 185, p. 105378, giu. 2022, doi: 10.1016/j.supflu.2021.105378.
- [71] A. Galarneau *et al.*, «Specific Surface Area Determination for Microporous/Mesoporous Materials: The Case of Mesoporous FAU-Y Zeolites», *Langmuir*, vol. 34, fasc. 47, pp. 14134–14142, nov. 2018, doi: 10.1021/acs.langmuir.8b02144.
- [72] M. Minelli e G. C. Sarti, «Permeability and diffusivity of CO<sub>2</sub> in glassy polymers with and without plasticization», *J. Membr. Sci.*, vol. 435, pp. 176–185, mag. 2013, doi: 10.1016/j.memsci.2013.02.013.
- [73] M. Minelli e G. Sarti, «Thermodynamic Modeling of Gas Transport in Glassy Polymeric Membranes», *Membranes*, vol. 7, fasc. 3, p. 46, ago. 2017, doi: 10.3390/membranes7030046.
- [74] Y. Ichiraku, S. A. Stern, e T. Nakagawa, «An investigation of the high gas permeability of poly (1-Trimethylsilyl-1-Propyne)», *J. Membr. Sci.*, vol. 34, fasc. 1, pp. 5–18, nov. 1987, doi: 10.1016/S0376-7388(00)80017-4.
- [75] E. Ricci *et al.*, «Sorption of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures in TZ-PIM, PIM-1 and PTMSP: Experimental data and NELF-model analysis of competitive sorption and selectivity in mixed gases», *J. Membr. Sci.*, vol. 585, pp. 136–149, set. 2019, doi: 10.1016/j.memsci.2019.05.026.
- [76] C. Daniel, S. Longo, G. Fasano, J. G. Vitillo, e G. Guerra, «Nanoporous Crystalline Phases of Poly(2,6-Dimethyl-1,4-phenylene)oxide», *Chem. Mater.*, vol. 23, fasc. 13, pp. 3195–3200, lug. 2011, doi: 10.1021/cm200546r.

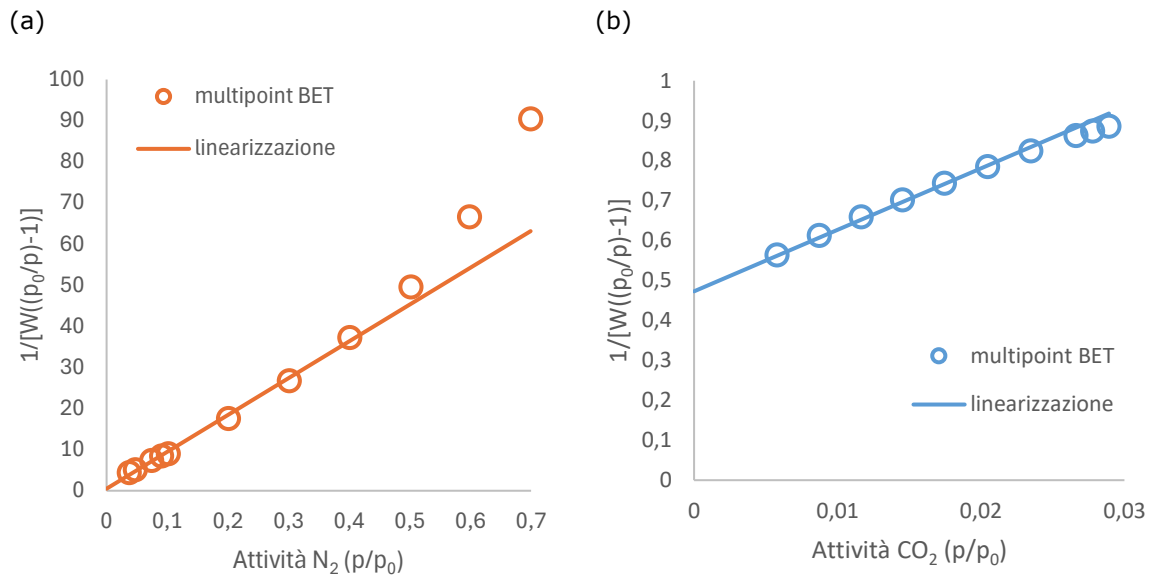
- [77] G. K. Fleming e W. J. Koros, «Dilation of polymers by sorption of carbon dioxide at elevated pressures. 1. Silicone rubber and unconditioned polycarbonate», *Macromolecules*, vol. 19, fasc. 8, pp. 2285–2291, ago. 1986, doi: 10.1021/ma00162a030.



## Appendice

Di seguito vengono riportate le curve di assorbimento linearizzate per il calcolo dell'area BET per ciascun polimero testato, sia a 77 K con  $N_2$  che a 273 K  $CO_2$ . Nei grafici vengono rappresentate le linearizzazioni ottenute per l'intero range di attività esplorato dallo strumento con dei pallini vuoti; come visto per il caso del PTMSP la curva risultante non è effettivamente lineare. Restrungendo il range di  $p/p_0$  si ottiene una linearizzazione adeguata (linea continua nei grafici) e sulla base di pendenza e intercetta è possibile calcolare l'area BET (Capitolo 2). Per ogni polimero è riportata una tabella con i risultati di pendenza, intercetta e area BET.

## PPO

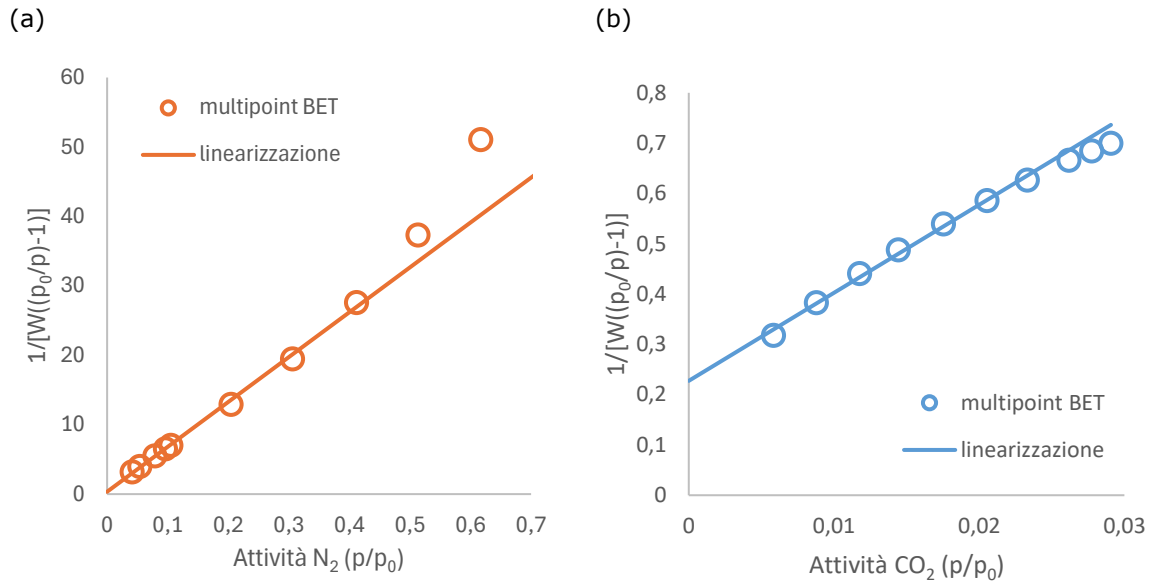


**Figura 1** – Confronto linearizzazione punti per PPO (a) con N<sub>2</sub> a 77 K, (b) con CO<sub>2</sub> a 273 K

|                            | Test con N <sub>2</sub> | Test con CO <sub>2</sub> |
|----------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Range ( $p/p_0$ )          | 0,037-0,4               | 0,001-0,02               |
| Intercetta ( $g_{pol}/g$ ) | 0,50                    | 0,47                     |
| Pendenza ( $g_{pol}/g$ )   | 89,6                    | 15,3                     |
| C                          | 179                     | 34                       |
| Area BET ( $m^2/g$ )       | 39                      | 188                      |

**Tabella 1** – Risultati area BET nei test con N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> in PPO

## Matrimid

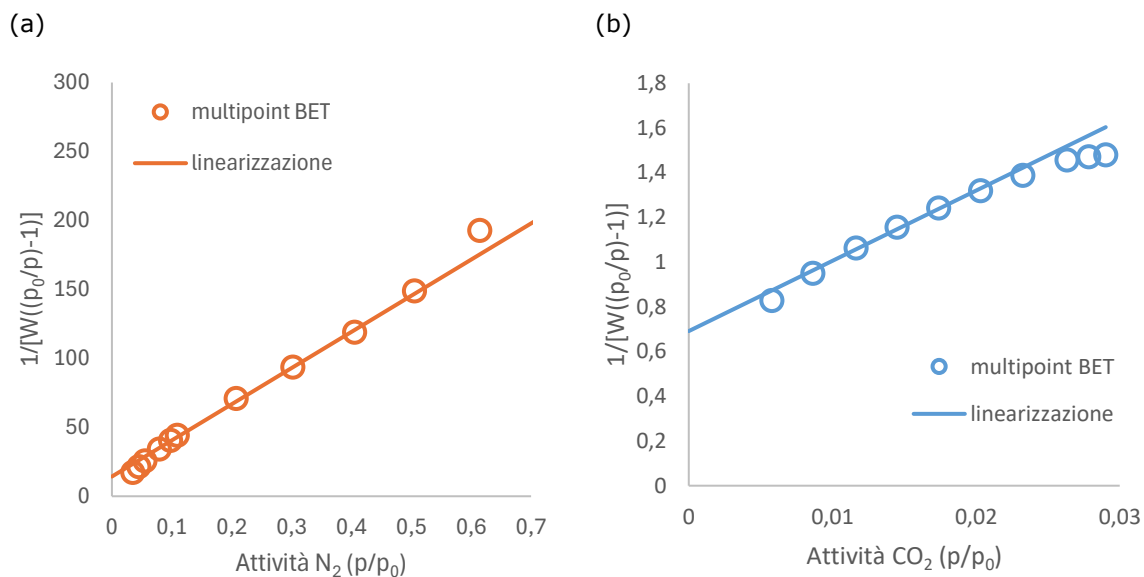


**Figura 2** – Confronto linearizzazione punti per Matrimid (a) con N<sub>2</sub> a 77 K, (b) con CO<sub>2</sub> a 273 K

|                            | Test con N <sub>2</sub> | Test con CO <sub>2</sub> |
|----------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Range ( $p/p_0$ )          | 0,04-0,4                | 0,006-0,02               |
| Intercetta ( $g_{pol}/g$ ) | 0,34                    | 0,23                     |
| Pendenza ( $g_{pol}/g$ )   | 64,6                    | 17,5                     |
| C                          | 188                     | 78                       |
| Area BET ( $m^2/g$ )       | 54                      | 168                      |

**Tabella 2** – Risultati area BET nei test con N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> in Matrimid

## Torlon

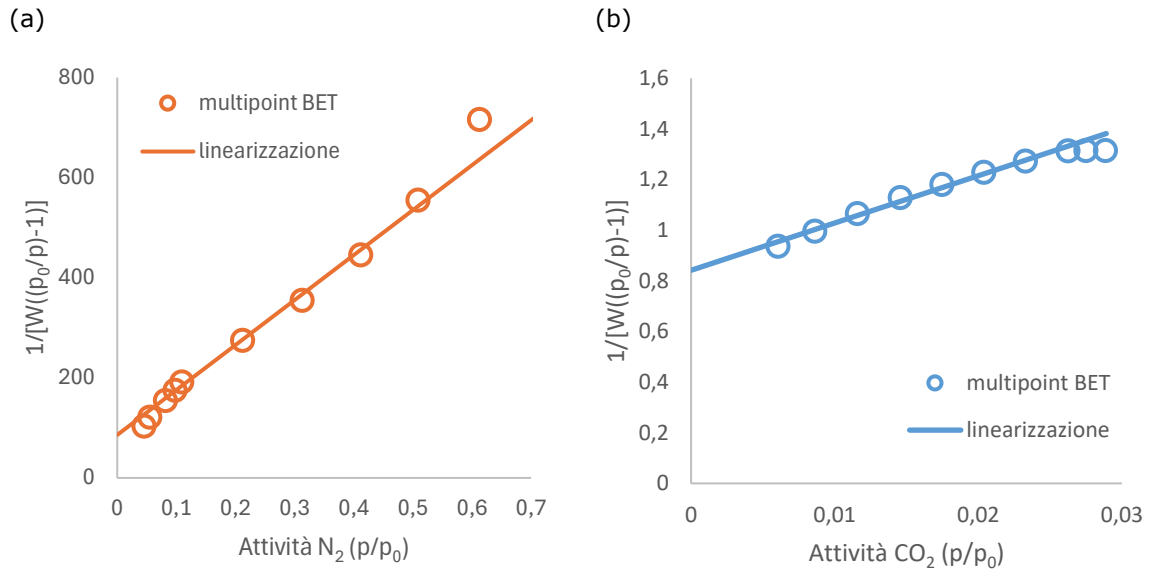


**Figura 3** – Confronto linearizzazione punti per Torlon (a) con N<sub>2</sub> a 77 K, (b) con CO<sub>2</sub> a 273 K

|                                  | Test con N <sub>2</sub> | Test con CO <sub>2</sub> |
|----------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Range (p/p <sub>0</sub> )        | 0,05-0,4                | 0,008-0,02               |
| Intercetta (g <sub>pol</sub> /g) | 14,3                    | 0,69                     |
| Pendenza (g <sub>pol</sub> /g)   | 262,2                   | 31,4                     |
| C                                | 17                      | 46                       |
| Area BET (m <sup>2</sup> /g)     | 13                      | 93                       |

**Tabella 3** – Risultati area BET nei test con N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> in Torlon

## Diacetato di cellulosa

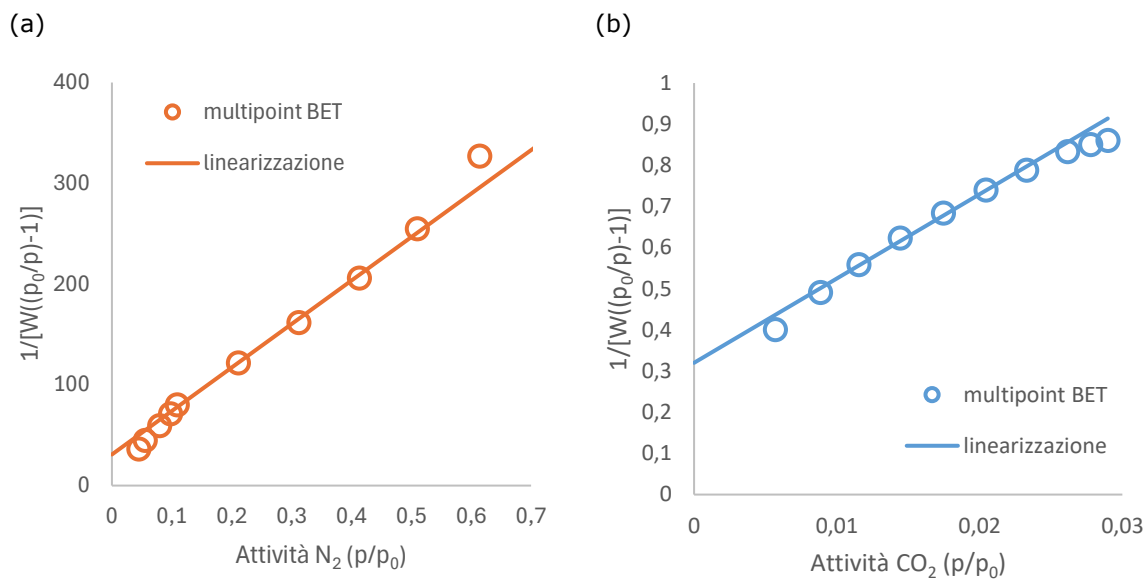


**Figura 4** – Confronto linearizzazione punti per diacetato di cellulosa (a) con  $N_2$  a 77 K, (b) con  $CO_2$  a 273 K

|                            | Test con $N_2$ | Test con $CO_2$ |
|----------------------------|----------------|-----------------|
| Range ( $p/p_0$ )          | 0,1-0,5        | 0,006-0,2       |
| Intercetta ( $g_{pol}/g$ ) | 85,9           | 0,84            |
| Pendenza ( $g_{pol}/g$ )   | 898,2          | 18,7            |
| C                          | 9              | 23              |
| Area BET ( $m^2/g$ )       | 4              | 152             |

**Tabella 4** – Risultati area BET nei test con  $N_2$  e  $CO_2$  in diacetato di cellulosa

P84

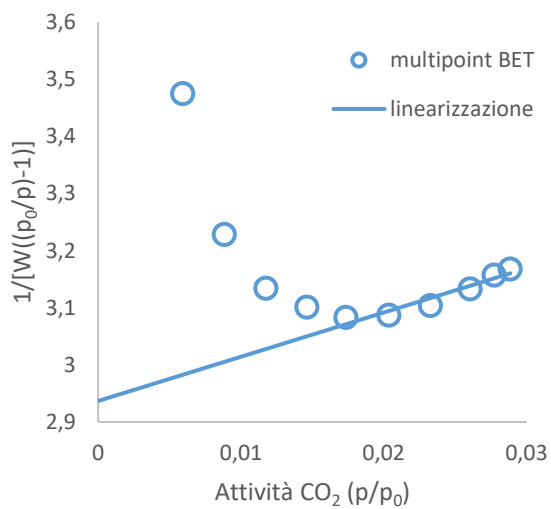


**Figura 5** – Confronto linearizzazione punti per P84 (a) con N<sub>2</sub> a 77 K, (b) con CO<sub>2</sub> a 273 K

|                            | Test con N <sub>2</sub> | Test con CO <sub>2</sub> |
|----------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Range ( $p/p_0$ )          | 0,1-0,5                 | 0,008-0,02               |
| Intercetta ( $g_{pol}/g$ ) | 30,9                    | 0,32                     |
| Pendenza ( $g_{pol}/g$ )   | 431,5                   | 20,5                     |
| C                          | 13                      | 65                       |
| Area BET ( $m^2/g$ )       | 8                       | 143                      |

**Tabella 5** – Risultati area BET nei test con N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> in P84

Topas

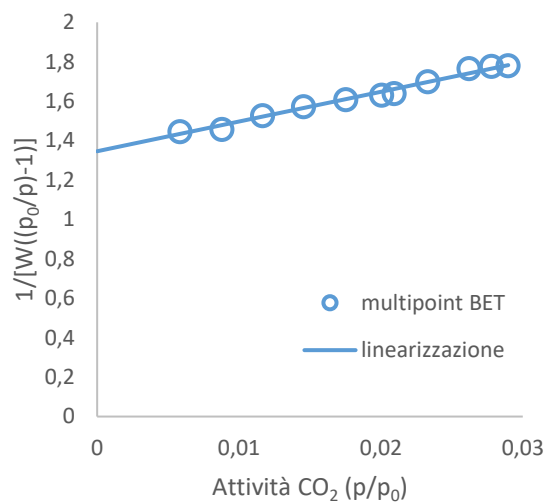


**Figura 6** – Confronto linearizzazione punti per Topas (a) con N<sub>2</sub> a 77 K, (b) con CO<sub>2</sub> a 273 K

| <i>Test con CO<sub>2</sub></i>        |           |
|---------------------------------------|-----------|
| <i>Range (p/p<sub>0</sub>)</i>        | 0,02-0,03 |
| <i>Intercetta (g<sub>pol</sub>/g)</i> | 2,9       |
| <i>Pendenza (g<sub>pol</sub>/g)</i>   | 7,7       |
| <i>C</i>                              | 4         |
| <i>Area BET (m<sup>2</sup>/g)</i>     | 279       |

**Tabella 6** – Risultati area BET nei test con N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> in Topas

PSF



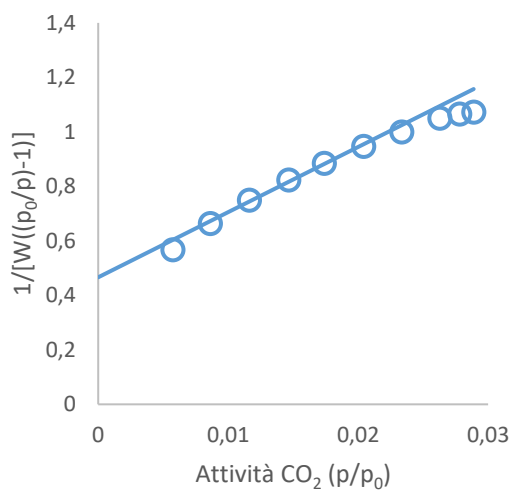
**Figura 7** – Confronto linearizzazione punti per PSF con CO<sub>2</sub> a 273 K

| <i>Test con CO<sub>2</sub></i>        |          |
|---------------------------------------|----------|
| <i>Range (p/p<sub>0</sub>)</i>        | 0,05-0,2 |
| <i>Intercetta (g<sub>pol</sub>/g)</i> | 1,3      |
| <i>Pendenza (g<sub>pol</sub>/g)</i>   | 15,1     |
| <i>C</i>                              | 12       |
| <i>Area BET (m<sup>2</sup>/g)</i>     | 182      |

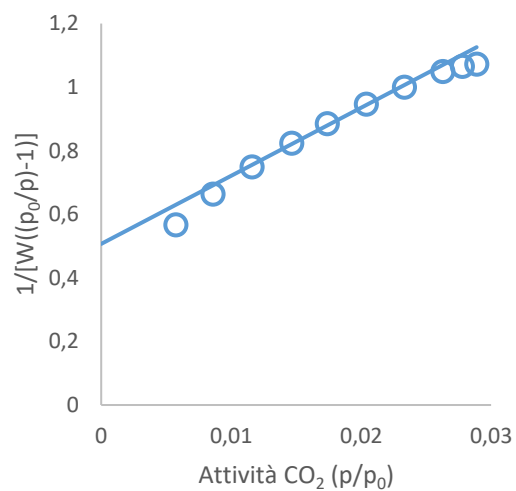
**Tabella 7** – Risultati area BET nel test CO<sub>2</sub> in PSF

PES

(a)



(b)



**Figura 8** – Confronto linearizzazione punti per PES con CO<sub>2</sub> a 273 K: (a) campione 1, (b) campione (2)

|                            | Test con CO <sub>2</sub> |            |
|----------------------------|--------------------------|------------|
|                            | Campione 1               | Campione 2 |
| Range ( $p/p_0$ )          | 0,08-0,02                | 0,01-0,02  |
| Intercetta ( $g_{pol}/g$ ) | 0,47                     | 0,51       |
| Pendenza ( $g_{pol}/g$ )   | 23,9                     | 21,4       |
| C                          | 52                       | 43         |
| Area BET ( $m^2/g$ )       | 122                      | 136        |

**Tabella 8** – Risultati area BET nel test CO<sub>2</sub> in PSF