



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO SOBRE EL PROCESO DE SEPARACIÓN
DE GASES A TRAVÉS DE MEMBRANAS
POLIMÉRICAS DENSAS

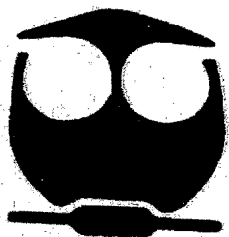
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA:

KENYA DÍAZ BECERRIL



MÉXICO, DF.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2004

JURADO ASIGNADO:

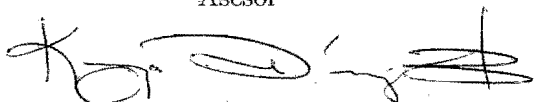
Presidente: Prof. Carlos Amador Bedolla
Vocal: Prof. Silvia Elena Castillo Blum
Secretario: Prof. Luis Felipe del Castillo Dávila
Suplente 1: Prof. Luis Miguel Trejo Candelas
Suplente 2: Prof. Luis Emilio Orgaz Baque

Sitio donde se desarrollo el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM
Departamento de Polímeros
Circuito exterior, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, Del. Coyoacán, México.



DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA
Asesor



KENYA DIAZ BECERRIL
Sustentante

DEDICATORIA

A mi padre Wenceslao Díaz Castillo
por haber generado en mí,
el gusto e interés por la vida académica.

En tributo al más grande amor puro y sincero
que siempre tuvo para conmigo,
gracias por las enseñanzas
en las que en ocasiones
la dureza estuvo presente.

A Raquel mi madre amada
por ser tan buena y sensible
ante las cosas importantes
de mi vida...

A mis hermanos
Juan y Miguel Ángel
que con su carácter
han forjado en mí
una mujer determinante.

A mis sobrinos
Estefany,
Miguel Ángel y Juan Carlos
por ser una luz más en mi vida...

A mis primos
Ricardo, Jorge y Luz Elena
por ser niños tan nobles...

A grandes amigos con
los que he compartido
inolvidables momentos de mi vida...
tú lo sabes.

Y en especial dedico este trabajo a Wences, mi hermano menor, a quien amo y en quien creo determinadamente.

¡Que la paciencia y la esperanza no se nos agoten!

Vine hasta acá porque me atrajo la ilusión...
Juan Rulfo

AGRADECIMIENTOS

Agradezco con honestidad y respeto a mi asesor el Dr. Luis Felipe por su tiempo dedicado.

Agradezco al Dr. Mikhail Moukhamed Tlenkopatchev por la colaboración para la realización de la parte experimental.

Agradezco a los profesores:

Dr. Carlos Amador por las sugerencias y críticas hechas a este trabajo de tesis.

A la Dra. Silvia Castillo por las observaciones y tiempo dedicado a la revisión del presente trabajo.

Agradezco a:

Elizabeth Mas Hernández
M. C. Alejandrina Acosta
Ing. Gerardo Cédillo Valverde
Q. Carmen Vázquez
Fís. Miguel Ángel Canseco
Ing. Leticia Baños
Ing. Carlos Flores
Ing. Ernesto Sánchez

Por su contribución en las determinaciones necesarias para este trabajo.

A la DGPA por el apoyo del programa de becas para estudiantes de nivel Licenciatura.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme permitido acceder a sus instalaciones para la realización de este trabajo.

Algunos de los resultados expuestos en este trabajo fueron presentados en el XXXVIII CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA, en Ixtapa, Gro., septiembre de 2004.

Índice general

Resumen	III
Introducción	V
1. Aspectos Teóricos del Proceso de Separación de Gases en Membranas.	1
1.1. Modelo de Barreras de Energía	1
1.2. Modelo de "n" Barreras de Energía para una Membrana Polimérica Densa	6
1.2.1. Efecto de la Presión Sobre el Proceso Difusivo.	12
1.2.2. Mecanismo de Adsorción-Absorción del Gas Penetrante en la Membrana.	15
1.2.3. Coeficiente de Selectividad	23
2. Obtención de la Membrana Polimérica Densa y su Caracterización.	25
2.1. Generalidades	25
2.1.1. Reacciones de Metátesis Olefínica	26
2.1.2. Mecanismo de Metátesis Vía Metal Carbeno	28
2.1.3. Catalizadores para Metátesis Olefínica	30
2.2. Reactivos	34
2.3. Obtención de la Membrana Polimérica	35
2.3.1. Síntesis de Monómero	35
2.3.2. Síntesis de Polímero	36
2.4. Mediciones	39
2.5. Resultados y Análisis de la Membrana Polimérica	44
3. Mecanismos de Difusión del Gas Penetrante en Membranas Poliméricas Densas.	59
3.1. Efecto del Volumen Libre en el Coeficiente de Difusión.	61
3.2. Efecto de la Movilidad Intrasegmental de Cadena en el Coeficiente de Difusión.	67
3.3. Efecto del Diámetro del Gas Penetrante en el Coeficiente de Difusión.	73
3.3.1. Modelo de Sección Transversal de Dispersión.	75
3.3.2. Efecto del Volumen de los Penetrantes en la Energía de Activación.	76

4. Conclusiones	86
5. Anexo I	90
6. Anexo II	91
Bibliografía	93

Resumen

El trabajo presentado en esta tesis consta de una parte teórica y una experimental. En lo que se refiere al marco teórico se discute el modelo de barreras de Energía propuesto por Glastone, Keith y Eyring, el cual es asociado al estudio del mecanismo de difusividad de moléculas en estado gaseoso en membranas poliméricas densas, descrito en términos del estado activado o estado de transición. Se propone un modelo de n-barreras de energía asumiendo que se tiene una membrana homogénea, donde se analiza el efecto de la presión, el mecanismo de adsorción-absorción y el parámetro de selectividad que están involucrados en el proceso difusivo.

En el trabajo (ver capítulo 3) se hace un análisis del mecanismo asociado a la difusión por saltos de gases penetrantes a través de una membrana polimérica densa. Esto en términos de la teoría de volumen libre, donde se analiza su efecto en la difusividad. Se discute que la energía de activación estará afectada por la movilidad intrasegmental de la cadena polimérica. Para hacer un análisis más fino del efecto de la movilidad intrasegmental se hace uso del concepto de sección transversal de dispersión y del efecto del volumen de las partículas penetrantes. Se propone que para membranas vítreas con baja movilidad intrasegmental el mecanismo de difusión por saltos depende de la sección transversal de dispersión, y la dependencia de la energía de activación con el diámetro cinético es al cuadrado. Mientras que para membranas vítreas con alta movilidad intrasegmental la energía de activación asociada con el mecanismo de difusión por saltos depende del diámetro de las partículas al cubo, ya que involucran el efecto del volumen de las moléculas del gas penetrante.

Los resultados presentados para fundamentar la exposición anterior son indicativos más no concluyentes.

En lo que se refiere a la parte experimental (ver capítulo 2) se sintetizó el polímero N-ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida(PCH) a partir de anhídrido-5,6-norbonileno dicarboxílico a través de una reacción de Diels-Alder, después se obtiene el monómero para polimerizarlo por una reacción vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) en presencia de un catalizador de alquilideno de rutenio de nueva generación. Posteriormente se caracterizó y se prepararon películas delgadas por evaporación de disolvente. Al mismo tiempo se hicieron películas de un nuevo polímero previamente sintetizado, el N-ciclopentil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida(PCP). A las películas obtenidas se les realizó pruebas de permeación para la determinación de los parámetros característicos de transporte. Se realizó un análisis de los coeficientes obtenidos de permeabilidad, difusividad y solubilidad para observar su comportamiento como membranas que sirvan para la separación de gases. Se comparan con datos de otras membranas de la misma familia.

Introducción

(1) Motivación

Una de las principales motivaciones para la realización de este trabajo es la de incidir en el campo de la investigación sobre separación de gases a través de membranas poliméricas densas. También por la importancia económica de la purificación del gas metano, dado que es uno de los principales energéticos usados a nivel mundial. Su purificación a partir de una mezcla de gases, esta basado su en el uso de membranas poliméricas densas para alcanzar una mejor eficiencia energética del metano. Este es uno de los importantes retos tecnológicos de nuestros días.

El metano se encuentra contenido en yacimientos de petróleo, gas natural y de hidratos de metano. Al gas natural se le considera un energético noble ya que su combustión no genera grandes cantidades de sustancias tóxicas, además es un energético de precio competitivo. En nuestro país el gas natural representó el 28% de la demanda total de energía en 2001. En la figura A se muestra un esquema actual de las principales fuentes de energía en el país.

A nivel mundial la reserva estimada de gas natural oscila en los 5,501 billones de pies cúbicos. México cuenta con una reserva de gas natural, que se calcula en 30.4 billones de pies cúbicos que al ritmo de la producción actual son suficientes para satisfacer la demanda de gas natural del país para los próximos 30 años.

En el país se pronostica que en los próximos cinco años la producción de gas natural aumentará en más de la mitad con respecto a la producción actual, de alrededor de 5000 a 8000 millones de pies cúbicos por día. De tal suerte se vuelve

sumamente importante la utilización de métodos adecuados para el manejo y aprovechamiento de dicho energético.

El gas natural es una mezcla de gases que contiene alrededor de: 80% metano, 12.5 % etano, 4.3 % propano, 1.5% nitrógeno, 0.06% dióxido de carbono, 0.008 % H_2S , y 1.6392% de otros hidrocarburos. Obtener una mezcla de gas enriquecida en metano aumenta su potencia calorífica, de aquí la importancia de usar membranas poliméricas permeables y selectivas para retirar los gases que disminuyen la potencia calorífica del energético como nitrógeno y dióxido de carbono.

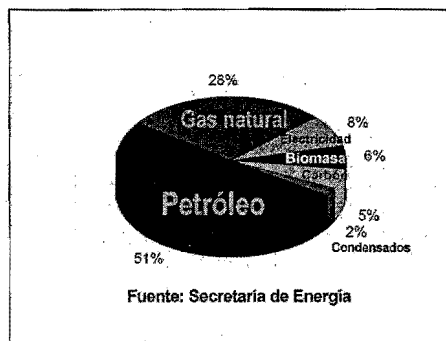


Figura A. Representación de las principales fuentes de energía en el país.

Por otro lado, en la actualidad se ha señalado que para el futuro una fuente alternativa de metano será el que se encuentra contenido en los hidratos de metano. Esencialmente estos hidratos están constituidos de gas metano atrapado en una estructura cristalina formada por varias decenas de moléculas de agua. Las reservas en el mundo de estos hidratos están estimadas en unos 10 trillones de toneladas. De extraerse el metano de esta fuente se necesitará su recolección y recomposición en las plantas, por lo que eventualmente estará mezclado al menos con vapor de agua y para su purificación se requerirá el uso de membranas para su efectiva separación.

(2) Antecedentes

La tecnología actual hace posible que un gas en una mezcla de gases se pueda separar al grado de pureza deseada por medio de la permeación selectiva de sus componentes a través de membranas poliméricas. Graham [1] fue el primero en demostrar este proceso, observando que el aire podía ser enriquecido en O_2 por permeación selectiva a través de membranas poliméricas no porosas (la película del caucho natural).

El primer uso a gran escala de membranas para separación, se utilizó para la separación de isótopos de uranio. Este proceso se desarrolló en los E.U. en los años 40 y utilizó membranas porosas como barreras de separación. Debido al desarrollo del alto-flujo en este tipo de materiales Loeb y Sourirajan en 1960 usaron membranas poliméricas asimétricas para la desalinización del agua y más tarde lo hicieron otros investigadores[2,3,5,6,8,11]. Este tipo de tecnología se tornó económicamente competitiva, para ciertas aplicaciones en 1970[2-9]. La primera planta de purificación basada en el uso de membranas poliméricas fue instalada por la compañía Monsanto en 1977 para la recuperación de H_2 de un arroyo de gas industrial.

El proceso de separación por membranas ofrece algunas ventajas importantes. Primero, el consumo de energía es bajo y la inversión de capital resulta más bajo comparado con otro tipo de separación convencional que es utilizada en aplicaciones industriales importantes. Segundo, el equipo necesario para el proceso de permeación (módulo de permeación) es simple, compacto y relativamente fácil de operar y controlar[2].

En los últimos 25 años se ha conseguido una gran cantidad de información referente a los parámetros de permeabilidad y selectividad de una gran variedad de polímeros para distintos gases[2]. Hasta hace poco no había elementos teóricos que

posibilitarán hacer predicciones sobre las propiedades deseadas o necesarias de los polímeros para probarlos como membranas de separación. En años recientes se han encontrado relaciones de estructura, permeabilidad y selectividad en bases científicas y son ahora objeto de estudio de numerosas investigaciones.

Por consiguiente, mucho del trabajo de la investigación en la actualidad está consagrándose al desarrollo de membranas que exhiban una selectividad superior, y así también una permeabilidad intrínseca superior a gases específicos comparadas con las membranas que se encuentran disponibles.

Se han propuesto algunos modelos teóricos a nivel macroscópico, microscópico y molecular para describir el mecanismo de transporte de gases en polímeros.

En el modelo macroscópico la permeación de gases a través de membranas poliméricas densas puede estar descrita en términos del conocido "mecanismo de solución-difusión" [2,3,5,6,8,9,12]. Según este mecanismo, la permeación de un gas es un proceso complejo controlado por la difusión de las moléculas del gas penetrante en la matriz de la membrana y la solubilidad del gas en la superficie de la membrana. Bajo las condiciones que usualmente prevalecen en el proceso de separación, la difusión es un proceso que generalmente satisface las leyes de Fick[2]. La permeabilidad refleja el efecto de una fuerza externa establecida por la presión que alimenta el gas en una cara de la membrana y en el otro lado la baja presión establecida por el gas permeado.

Un mecanismo propuesto para explicar el transporte de gases a través de membranas densas es el modelo dual el cual considera la existencia de dos tipos de "sitios", de Henry y de Langmuir, los primeros son característicos de regiones densas, que se forman por el acomodo natural del polímero mientras que los sitios

de Langmuir se forman por defectos de empaquetamiento lo que provoca un volumen libre congelado. La existencia de sitios tipo Langmuir es comprobada por la desviación de la ley de Henry[10].

Una de las principales limitaciones de los modelos fenomenológicos es que no son predictivos porque los parámetros del modelo no están directamente relacionados con la estructura de los polímeros.

También se han propuesto modelos moleculares, estos intentan analizar específicamente los movimientos de las moléculas del gas penetrante y de las cadenas poliméricas y toma en consideración las fuerzas intermoleculares. También los modelos moleculares han sido simplificados y predicen únicamente energías de activación para difusión y no predicen coeficientes de difusión; además con pocas excepciones estos modelos requieren uno o más parámetros ajustables[2,13,14].

Los modelos teóricos a nivel microscópico proveen expresiones de coeficientes de difusión y de permeabilidad derivados considerando el volumen libre, aspectos de la mecánica-estadística y aspectos estructurales entre otros[2,6,12]. La formulación de estos coeficientes es complicada por el hecho de que el transporte ocurre por marcados mecanismos diferentes para polímeros hulosos y vítreos dependiendo de la temperatura de transición vítrea, efectos adicionales que se toman en cuenta son debidos a la plastificación, cristalinidad y otros factores.

Avances en simulación computacional de micro estructuras de polímeros y el incremento de la capacidad de las computadoras ha permitido formular modelos más realistas de transporte de gases a través de polímeros. Los primeros modelos de microestructuras simples como polipropileno y cloruro de polivinilo fueron generadas por Theodoru y Suter[15]. Aplicaciones de técnicas de Monte-Carlo, dinámica molecular (MD) y dinámica Browniana han permitido simular estructuras

de polímeros más complejos y la investigación de propiedades de polímeros tanto amorfos como cristalinos[16][45]. De hecho ya hay software disponible para la simulación de polímeros. Simulaciones de Dinámica Molecular y Monte-Carlo han proporcionado algunas visiones acerca de la dependencia de transporte de gases en polímeros. Los coeficientes de difusión para moléculas pequeñas en los polímeros son fuertemente afectados por la densidad, el empaquetamiento de cadena y por la cantidad de volumen libre. Además de que la movilidad de la cadena también afecta la difusividad de los gases. Una alta movilidad en la cadena causa coeficientes de difusión grandes y la energía de activación para la difusión es baja[2]. En este sentido las relaciones de estructura/permeabilidad siguen siendo estudiadas para entender mejor el transporte de gases a través de membranas.

Los nuevos polímeros requieren presentar algunas características para ser usados como membranas. Se necesita que presenten valores de permeabilidad y selectividad altos frente a uno o más gases, que sean fácilmente procesables, lo que permita la formación de películas y que presenten una durabilidad alta, es decir que tengan largos tiempos de envejecimiento [17][18]. Deben ser lo suficientemente rígidos (lo cual se relaciona con una temperatura de transición vítrea alta) para soportar las condiciones de trabajo a las cuales estarán sometidos y retardar el envejecimiento de la membrana que forman parte.

El tipo de membranas usadas en los procesos de separación de gases a nivel comercial son elaboradas a base de polímeros vítreos que siguen el mecanismo del modelo de la solución-difusión, por ello la síntesis de nuevos polímeros se requiere que sean de este tipo. En la actualidad se sintetizan una gran variedad de polímeros para ser usados como membranas para la separación de gases.

Entre ellos se encuentran poliamidas, policarbonatos, polisulfonas, poliimidas, entre otros [2,11,19,20,21,22,42,45]. Actualmente membranas de tipo polinorbornileno se han sintetizado y se han probado para este fin. En especial los polímeros de norbornileno con sustituyentes laterales imida diferentes se ha encontrado que son materiales que exhiben propiedades físicas y mecánicas adecuadas, así como facilidad para preparación de películas, lo que alienta para seguir estudiándolos para su posible uso como membranas para separación de gases[22]. Estos polímeros se pueden obtener con alto rendimiento, vía polimerización por apertura de anillo (ROMP) a partir de olefinas utilizando catalizadores de alquilideno de rutenio de nueva generación[22].

A continuación se muestran algunas aplicaciones en separación de gases[23]. Se trata de la separación selectiva de componentes en una mezcla gaseosa de:

- O_2 / N_2 para enriquecimiento de oxígeno y de gas inerte.
- H_2 / hidrocarburos para recuperación de hidrógeno en refinerías.
- CO_2 / hidrocarburos para tratamiento de acidez del gas.
- H_2S / hidrocarburos para desodorización de hidrocarburos.
- CO_2 / CH_4 para aumentar el poder calorífico del gas natural.
- N_2 / CH_4 para aumentar el poder calorífico del gas natural.
- H_2O / aire para deshumidificación del aire.
- H_2O / hidrocarburos deshidratación de hidrocarburos.

(3) Objetivos

1. Proponer un posible modelo del mecanismo de difusión de partículas penetrantes en estado gas a través de membranas poliméricas densas, basado en el modelo de barreras de energía de Eyring.
2. Sintetizar y caracterizar el polímero N-ciclohexil-norbornileno-5,6-dicarboxiimida, con temperatura de transición vítrea alta y una elevada resistencia a la tensión.
3. Preparar películas por evaporación de disolvente de los polímeros N-ciclopentil-norbornileno-5,6-dicarboxiimida (PCP) y N-ciclohexil-norbornileno-5,6-dicarboxiimida (PCH) a partir de su disolución en cloroformo.
4. Determinar los coeficientes de permeabilidad, difusividad y solubilidad de las películas preparadas de los polímeros (PCH) y (PCP) para separar los gases: He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂ a temperatura y presión constantes.
5. Explicar y analizar el comportamiento de la difusividad en términos de la teoría de volumen libre y la energía de activación usando coeficientes de difusividad informados para diferentes membranas poliméricas vítreas y densas, incluyendo los datos obtenidos de los polímeros (PCH) y (PCP).

(4) Plan y Presentación del trabajo de tesis

Plan de trabajo

El plan de trabajo propuesto al inicio para el alcance de los objetivos planteados consta de dos partes: el marco teórico y el marco experimental.

La primera parte consistió en establecer un marco referencia sobre los aspectos teóricos del proceso de separación de gases en membranas. Que incluyen el modelo de barreras de energía para describir el comportamiento de una membrana polimérica densa y homogénea, considerando: los coeficientes de permeabilidad y selectividad, y los coeficientes de difusión y sorción. Manejar la representatividad de la razón de transición de Eyring para describir el proceso de difusión en una membrana polimérica densa. Se plantea la idea del efecto de la primer barrera en el mecanismo de separación de gases por medio de una membrana selectiva a partir de la suposición de que el efecto de sorción en la superficie de la membrana es el paso determinante para el proceso difusivo.

En la descripción de los aspectos teóricos también se considera el efecto de volumen libre y el diámetro cinético de los gases.

En lo referido al marco experimental, se propone la obtención de un polímero de norbornileno con un sustituyente imida que contenga un grupo ciclohexil y posteriormente preparar películas para probarlo como membrana para separar distintos gases y así poder ejemplificar el fenómeno de la difusión en membranas vítreas que es objeto de estudio en este trabajo. Al mismo tiempo probar otra membrana de la misma familia previamente sintetizada.

Realizar discusión y conclusiones y presentación de la bibliografía manejada para el desarrollo del trabajo.

Presentación del trabajo

El trabajo de tesis consta de cuatro capítulos. En el capítulo uno se presenta la propuesta de un modelo que explica un posible mecanismo que sigue la difusión de gases a través de membranas poliméricas densas basado en el modelo de barreras de energía de Eyring.

Se considera a una membrana selectiva la cual está conformada por "n barreras de energía" iguales, ya que se supone homogeneidad en la estructura a lo largo de la matriz de la membrana. Se considera que la partícula permeante tiene que superar cada una de las barreras energéticas necesarias para pasar de un lado al otro de la membrana. La primer barrera es de sorción y la última de desorción.

Así mismo se analizan los posibles efectos involucrados sobre el proceso de difusión. Se considera el efecto de la presión que radica en la acción de fuerzas externas, lo cual eventualmente modifica la forma de la barrera energética que tiene que superar la partícula del penetrante. También se asocia el fenómeno de la adsorción-absorción en el proceso difusivo, donde se establece la relación del coeficiente de solubilidad del gas en el polímero y el fenómeno de sorción. Para la mayoría de los materiales el proceso de sorción queda descrito por la ley de Henry, que es válida a temperaturas mayores a la temperatura de transición vítrea y a presiones bajas. Para el caso de una membrana en estado vítreo se hace uso del modelo dual para describir los sitios posibles en los cuales se difunden las moléculas del gas penetrante. Y se considera el volumen libre presente en el estado vítreo.

En el capítulo dos se presenta la parte experimental describiendo la síntesis y caracterización del polímero N-ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida a partir de anhídrido-5,6-norbornilen dicarboxílico. Se obtiene el anhídrido de norbornileno a partir de dicitlopentadieno y anhídrido dicarboxílico a través de una reacción de

Diels-Alder. El anhídrido obtenido se hace reaccionar con ciclohexilamina para obtener el ácido ámico. Se cicliza al ácido ámico para obtener el monómero el cual se polimeriza vía una reacción de metátesis por apertura de anillo (ROMP) en presencia de un catalizador de alquilideno de rutenio de nueva generación, su caracterización por IR y RMN y otras técnicas para determinación de propiedades físicas como microscopía de fuerza atómica, rayos X, GPC, análisis térmico, análisis mecánico, se presentan.

Se preparan películas delgadas del polímero N-ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida(PCH) por evaporación de disolvente utilizando cloroformo. Al mismo tiempo se hicieron películas de un nuevo polímero previamente sintetizado[8], el N-ciclopentil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida(PCP). A las películas obtenidas se les realizó pruebas de permeación para la determinación de los coeficientes de difusión, permeabilidad y solubilidad para los gases de helio, oxígeno, nitrógeno, metano y dióxido de carbono a una temperatura de 35°C, para los dos primeros gases a una presión de 2atm y para el resto de los gases a 10atm. Así mismo se realiza un análisis de los coeficientes obtenidos para observar su comportamiento como membranas para separar los diferentes gases utilizados. Se obtienen datos de selectividad para la relación de gases dióxido de carbono con el resto de los gases. Se compara la selectividad de los gases CO₂/metano con datos de permeabilidad y selectividad, informados de otros polinorbornilenos.

En el capítulo tres se presenta un análisis de la difusión en membranas poliméricas densas en términos de la teoría de volumen libre(FV). Se analiza el efecto de FV en la difusividad y el efecto de la energía de activación la cual también esta asociada a procesos difusivos. Con respecto a la dependencia de la energía de activación con el diámetro cinético se hace uso del concepto de sección transversal de dispersión y del efecto del volumen de las partículas penetrantes.

Se propone que para membranas vítreas con baja movilidad intrasegmental el mecanismo de difusión por saltos depende de la sección transversal de dispersión. Así la dependencia de la energía de activación está asociada con el cuadrado del diámetro cinético de los gases. Mientras que, para membranas vítreas con alta movilidad intrasegmental involucra el efecto de volumen de las moléculas del gas penetrante y la energía de activación asociada con el mecanismo de difusión por saltos depende del diámetro cinético al cubo.

Para ilustrar los efectos del volumen libre, la movilidad intrasegmental y el diámetro cinético de los gases en la difusividad en membranas poliméricas densas se presenta el análisis de algunos datos informados en la literatura.

Se muestra el efecto del volumen libre en los coeficientes de difusión para membranas de tipo polisulfona y un tipo especial de polinorbornileno (PTMSNB). Para mostrar el efecto de la movilidad intrasegmental se usaron coeficientes de difusividad del dióxido de carbono para membranas de poliimida. El efecto del tamaño de los gases en la energía de activación se ilustra a partir de los coeficientes de difusividad en membranas de tipo vítrea y hulosa basadas en poliviniltrimetilsilano y poliisopreno respectivamente. Para la membrana vítrea se representa la difusividad de distintos gases como una dependencia al cuadrado del diámetro cinético(σ^2), como típicamente se hace. También se muestra la dependencia de la difusividad con el inverso del diámetro cinético de los gases, para ambas membranas vítrea y hulosa. Para algunos polinorbornilenos, incluyendo las membranas que se caracterizaron para este fin, se muestra la posible dependencia de la difusividad con el cubo del diámetro cinético de los gases de acuerdo a la sugerencia establecida en este trabajo.

En el capítulo 4 se muestran las conclusiones del presente trabajo.

Capítulo 1

Aspectos Teóricos del Proceso de Separación de Gases en Membranas.

1.1. Modelo de Barreras de Energía

En 1941 Samuel Glastone, Keith J. Laidler y Henry Eyring propusieron un modelo de la difusión basado en la comparación con la descripción de una reacción química de acuerdo al estado activado de Eyring[24]. El modelo denominado de barreras de energía fue propuesto para hacer una descripción del proceso de migración de partículas penetrantes ya sea en fase gas o en fase líquida que se difunden a través de un material en general.

De acuerdo a la teoría del estado de transición de Eyring, el estado activado es un

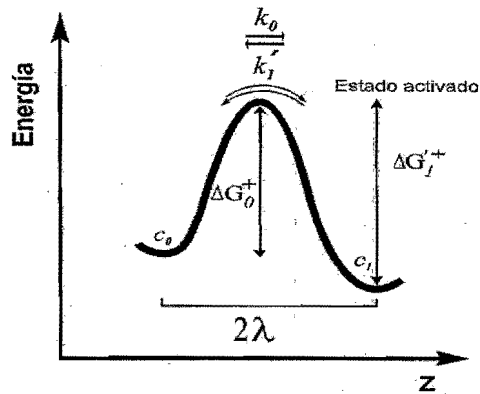


Figura 1.1: Modelo de la difusión por saltos establecido por Glastone, Laidler y Eyring. Para que las moléculas pasen de la posición c_0 a la posición c_1 tienen que superar la barrera energética, z representa la distancia y no una coordenada de reacción como ocurre normalmente.

estado inestable, que podrá derivar en un salto de la partícula de un lado hacia otro lado de la barrera energética. En la figura 1.1 queda representado el modelo de difusión por saltos, donde se puede observar que las moléculas se encuentran en un valle del lado izquierdo de la barrera y en un momento dado adquieren suficiente energía de los alrededores para cambiar de posición. Entonces las partículas pasan a un estado activado (en este estado ocurre que las partículas alcanzan un estado de mayor energía libre y es inestable, de no equilibrio, y se indica cuando alcanzan el punto más alto de la barrera de energía) y de aquí pueden regresar al valle donde se encontraban o sigan al siguiente valle; que representa un estado de equilibrio. En esta forma, las moléculas saltan a uno de los dos lados indicados por c_0 ó c_1 . Donde c_0 y c_1 , representan concentraciones de las moléculas de un gas en particular.

Ahora bien, considerando este modelo de barreras de energía para describir el proceso difusivo de moléculas en estado gas que se transportan en una membrana polimérica

densa. Se vuelve necesario utilizar el concepto de "sitio", para distinguir la posición de las moléculas que se encuentran en el interior de la membrana.

Entonces el modelo se describe para una membrana polimérica densa, en el interior se consideran una serie de barreras de energía y se distingue cada lado de las barreras con el nombre de "sitio" el estado activado corresponde a la presencia de fluctuaciones térmicas locales, que proporciona a las moléculas del gas penetrante la energía suficiente para pasar de un sitio a otro, dentro de la membrana. El mecanismo de dichas fluctuaciones ocurre debido al efecto browniano, debido a una energía que esta asociada a la temperatura del sistema, la cual se manifiesta a través de movimientos y choques entre las cadenas poliméricas.

De acuerdo al modelo de Eyring[25][26] se proporciona una expresión para cuantificar la "razón de transición" ó "razón de saltos" de las moléculas del gas penetrante, que se establece por la siguiente ecuación:

$$k_i = \frac{k_B T}{h c^0} e^{-\frac{\Delta G_i^\ddagger}{RT}} \quad (1.1)$$

Donde:

ΔG_i^\ddagger es la energía de activación necesaria para que una molécula salte del sitio inicial al sitio final de la barrera.

c^0 es la concentración en el estado estándar [1.00 mol.dm⁻³]

k_B constante de Boltzman [1.38x10⁻²³ JK⁻¹]

h constante de Planck [6.626x10⁻³⁴ J.s]

R constante de los gases [8.314 JK⁻¹ mol⁻¹]

T es la temperatura [K]

La relación anterior se particulariza para k_o y k'_1 , para describir los saltos de las moléculas del gas penetrante hacia la derecha y a la izquierda de la barrera energética respectivamente como se indica en la figura figura 1.1.

$$k_o = \frac{k_B T}{h c_o} e^{-\frac{\Delta G_o^\ddagger}{RT}} \quad (1.2)$$

$$k'_1 = \frac{k_B T}{h c_1} e^{-\frac{\Delta G'_1^\ddagger}{RT}} \quad (1.3)$$

Donde:

k_o y k'_1 son las razones de transición ó razón de saltos de las moléculas.

k_o describe la frecuencia de saltos hacia la derecha y

k'_1 la frecuencia hacia la izquierda¹

Resumiendo, en esta teoría de barreras de energía, podemos decir que las moléculas se encuentran en un valle referido a un estado de equilibrio, y el estado activado se refiere a un máximo entre dos valles que supone un estado de no equilibrio de las moléculas del gas. De tal forma que las moléculas para pasar de un valle a otro tienen que sobrepasar la barrera de energía. Donde a su vez pueden permanecer un instante, regresar o pasar al otro lado de la barrera.

Ahora bien, para describir el flujo de las moléculas del gas penetrante en un punto de la membrana se utiliza una ecuación de balance. El flujo se refiere a la cantidad de masa

¹Los saltos a la izquierda se describen con una prima sobre la k .

que pasa por unidad de área y de tiempo.

El flujo neto para una barrera de energía expresado en la ecuación (1.4), considera a todas las moléculas del gas que se encuentran en la posición inicial c_0 que transitan en una sección transversal unitaria λ con una frecuencia k_0 para llegar a la posición final c_1 . Y también considera a las moléculas que van en el sentido inverso de la barrera (moléculas que se regresan) indicadas por la posición inicial c_1 y razón de transición k'_1 .

El flujo neto para una barrera de energía de acuerdo a la figura 1.1 es:

$$Q = c_0 \lambda k_0 - c_1 \lambda k'_1 \quad (1.4)$$

Donde:

Q : es el flujo neto expresado en $[\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}]$

c_0 y c_1 : son las concentraciones de moléculas en la posición cero y uno de la membrana $[\text{mol}/\text{cm}^3]$

λc_0 : es el número de moléculas que pueden saltar la barrera por cm^2 de área transversal, la cual es normal a la dirección de la difusión $[\text{mol}/\text{cm}]$.

k_0 y k'_1 : son las frecuencias de saltos de las moléculas que se encuentran en la posición c_0 y c_1 respectivamente $[\text{s}^{-1}]$.

Las cantidades involucradas en la determinación de Q pueden cambiar con el tiempo ó permanecer constantes si se encuentra en estado estacionario. En este modelo se considera el caso de estado estacionario² en el cual todo lo que entra es igual a todo lo que sale y el flujo es el mismo en cualquier punto de la membrana.

²Se asegura que las condiciones experimentales previenen que c_0 y c_1 no cambien con el tiempo. Nótese que c_0 y c_1 son las concentraciones en ambos lados de la superficie de la membrana.

1.2. Modelo de "n" Barreras de Energía para una Membrana Polimérica Densa

De acuerdo a la estimación de Eyring el ancho de una barrera energética (2λ) es del orden de 10\AA . En cambio el espesor de membranas poliméricas obtenidas en el laboratorio es del orden de 0.1mm . En una estimación aproximada del número de barreras de energía presentes en la membrana polimérica es por lo menos de 100,000 barreras y una molécula del gas penetrante tendría que dar un orden de 100,000 saltos moleculares para pasar de un lado a otro de la membrana.

Debido a la consideración anterior la membrana se modela con "n" barreras de energía. Por cada barrera se establecen las razones de transición específicas siguientes: k_{i-1} y k'_i . En la figura 1.2 queda representado el modelo de una membrana polimérica densa de "n" barreras de energía.

Ahora bien, para describir el flujo de las moléculas del gas en una membrana de "n" barreras de energía es necesario escribir "n" ecuaciones de flujo. Entonces se obtiene una ecuación de flujo para cada barrera energética, como se muestra en la expresión (1.5).

$$\begin{aligned}
 Q &= c_0 \lambda_0 k_0 - c_1 \lambda_1 k'_1 & (1.5) \\
 Q &= c_1 \lambda_1 k_1 - c_2 \lambda_2 k'_2 \\
 &\vdots \\
 Q &= c_{n-1} \lambda_{n-1} k_{n-1} - c_n \lambda_n k'_n
 \end{aligned}$$

El siguiente paso es eliminar las concentraciones intermedias, c_1, c_2, \dots, c_{n-1} ; para

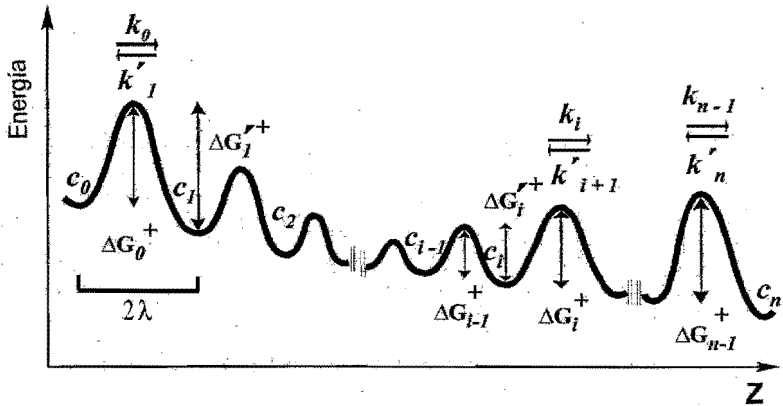


Figura 1.2: Modelo de una membrana polimérica densa de "n" barreras de energía. Donde queda representada la energía de activación con ΔG^+ del lado izquierdo de la barrera energética y $\Delta G'^+$ del lado derecho de la barrera. Si una partícula que está en la posición c_0 quiere pasar a la posición final c_1 requerirá de una energía ΔG_0^+ .

ello la segunda ecuación de la expresión (1.5) se multiplica por k_1' , y la primer ecuación por k_1 , y así sucesivamente.

Por simplicidad y sin pérdida de generalidad se supone que la disposición de las barreras dentro de una membrana quedan espaciadas uniformemente, entonces podemos definir una λ promedio:

$$\bar{\lambda} = \lambda_0 = \lambda_1 = \lambda_2 \dots = \lambda_n$$

A partir de esta suposición y la eliminación de las concentraciones intermedias llegamos al resultado siguiente:

$$Q \left[1 + \frac{k_1'}{k_1} + \frac{k_1'k_2'}{k_1k_2} + \dots + \frac{k_1' \dots k_{n-1}'}{k_1 \dots k_{n-1}} \right] = \bar{\lambda} k_0 \left[c_0 - \frac{k_1'k_2' \dots k_{n-1}'k_n'}{k_0k_1 \dots k_{n-1}} c_n \right] \quad (1.6)$$

Este resultado es válido en general, y se incluye el caso en que las alturas de las barreras sean arbitrarias.

Considerando la expresión para las razones de transición, los cocientes de las k s que aparecen en la ecuación (1.6) tienen la forma siguiente:

$$\frac{k'_i}{k_{i-1}} = e^{-\frac{(\Delta G_i^+ - \Delta G_{i-1}^+)}{RT}} \quad (1.7)$$

$$\frac{k'_i}{k_i} = e^{-\frac{(\Delta G_i^+ - \Delta G_i^+)}{RT}} \quad (1.8)$$

Utilizando la figura (1.3) encontramos que la diferencia de energía de la ecuación (1.7) queda indicada por la diferencia de altura entre dos barreras consecutivas. También se observa la diferencia de energía de la ecuación (1.8) que indica la caída de energía libre entre dos barreras consecutivas.

Ahora bien, con estas definiciones se logra conocer los cocientes de las k s de la ecuación (1.6).

Se tiene que:

$$\frac{k'_1}{k_1} = e^{-\frac{\delta_2 G^+}{RT}} \quad (1.9)$$

Donde: $\delta_2 G^+$ es la diferencia de altura de barreras entre la primera y segunda barrera.

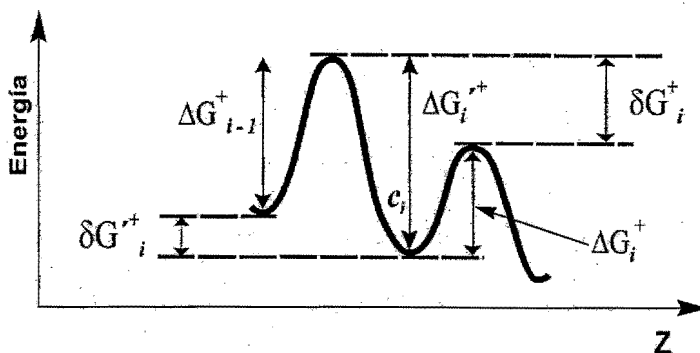


Figura 1.3: Se observa gráficamente que la diferencia de energías de reacción ΔG_{i-1}^{*+} y ΔG_i^{*+} se relaciona con la caída de energía libre del gas penetrante al pasar una barrera de energía. Esta diferencia determina el cociente de $\frac{k_i}{k_{i-1}}$. Así mismo la diferencia de energías ΔG_i^{*+} y ΔG_i^{*+} se relaciona con el cambio en la energía de activación de una barrera a otra y determinar el cociente $\frac{k_1'}{k_1}$.

Nótese que: $\delta_1 G^{*+} = 0$ ya que corresponde a la diferencia de energía de la primer barrera en relación consigo misma.

Así también:

$$\frac{k_1' k_2'}{k_1 k_2} = e^{-\frac{\delta_3 G^{*+}}{RT}}$$

Donde: $\delta_3 G^{*+}$ es la diferencia de altura de barrera entre la primera y la tercer barrera.

Así sucesivamente:

$$\frac{k_1' k_2' \dots k_{n-1}'}{k_1 k_2 \dots k_{n-1}} = e^{-\frac{\delta_n G}{RT}}$$

Donde: $\delta_n G$ es la diferencia de altura entre la primer y última barrera.

Con esta notación la ecuación (1.6) se reescribe de la siguiente forma:

$$Q \left[1 + e^{-\frac{\delta_2 G^+}{RT}} + e^{-\frac{\delta_3 G^+}{RT}} + \dots + e^{-\frac{\delta_n G^+}{RT}} \right] = \bar{\lambda} k_o \left[c_o - c_n e^{-\sum_{i=1}^n \frac{\Delta G_i^+ - \Delta G_{i-1}^+}{RT}} \right] \quad (1.10)$$

Nótese que:

$$\sum_{i=1}^n (\Delta G_i^+ - \Delta G_{i-1}^+) \quad (1.11)$$

Corresponde a la suma de las caídas de energía libre de cada barrera energética. Esto es, por la propiedad de aditividad de la función de la energía libre es igual a la diferencia entre la energía libre de entrada y la de salida de las moléculas del gas penetrante a través de la membrana, es decir:

$$\sum_{i=1}^n (\Delta G_i^+ - \Delta G_{i-1}^+) = G_n - G_0 = \Delta G_T$$

Donde:

ΔG_T es el cambio de la energía libre de la entrada a la salida de la membrana, en otras palabras la caída de la energía libre del sistema está dada por la diferencia de energías de la primera y la última barrera.

Ahora sustituyendo ΔG_T en la ecuación (1.10) tenemos:

$$Q = \bar{\lambda} k_o \frac{c_o - c_n e^{-\frac{\Delta G_T}{RT}}}{1 + \sum_{i=2}^n e^{-\frac{\delta_i G^+}{RT}}} \quad (1.12)$$

Con el objeto de identificar al coeficiente de difusión, se procede de la siguiente manera:

Considerando la primera ley de Fick:

$$Q = -D \frac{\Delta c}{L}$$

Donde:

L = espesor de la membrana

D = coeficiente de difusión

Δc = es la diferencia de concentración final con respecto a la inicial.

Ahora, comparando la ecuación de Fick con la ecuación (1.12) cuando $\Delta G_T = 0$ y multiplicando y dividiendo por L , para enseguida identificar a D tenemos:

$$Q = \bar{\lambda} k_o \frac{c_o - c_n}{1 + \sum_{i=2}^n e^{-\frac{\delta_i G_i^+}{RT}}} \frac{L}{L} \quad (1.13)$$

Entonces el coeficiente de difusión (D) se expresa como:

$$D = \frac{L \bar{\lambda} k_o}{1 + \sum_{i=2}^n e^{-\frac{\delta_i G_i^+}{RT}}} \quad (1.14)$$

Donde: $L = n\bar{\lambda}$ es el espesor de la membrana de "n" barreras, entonces:

$$D = \frac{\bar{\lambda}^2 k_o}{1 + \sum_{i=2}^n e^{-\frac{\delta_i G_i^+}{RT}}}$$

Ahora sustituyendo el coeficiente de difusión en la ecuación (1.12) tenemos que el flujo queda expresado como:

$$Q = D \frac{c_o - c_n e^{-\frac{\Delta G_T}{RT}}}{n\bar{\lambda}} \quad (1.15)$$

La ecuación anterior representa la primera ley de Fick modificada y es el resultado para describir el flujo en el modelo de "n" barreras de energía. Esta ecuación establece que el flujo difusivo depende de la diferencia de concentraciones c_o y c_n , donde c_n está afectada por el factor de Boltzman que considera el cambio de energía total que tienen las moléculas del gas al pasar desde la posición inicial c_o a la posición final c_n . Al mismo tiempo, vemos que el flujo también depende de las inhomogeneidades internas de la membrana a través de cada uno de los términos de la sumatoria que reflejan las diferencias de energía entre las barreras ($\delta_i G^+$).

1.2.1. Efecto de la Presión Sobre el Proceso Difusivo.

Definiendo la energía libre de activación, la cual se descompone en los términos:

$$\Delta G_i^+ = E_i^+ - 2\bar{\lambda}F_i \quad (1.16)$$

Donde:

E_i^+ es la energía de activación del estado no perturbado por fuerzas externas.

F_i son fuerzas externas.

De acuerdo con la teoría de transición de Eyring, E_i^+ es la energía (por mol) necesaria para que las moléculas se muevan desde la posición de equilibrio a la cima de la barrera de energía. Esto significa que las moléculas absorben la energía E_i^+ y pasan a un estado activado o estado excitado, con una energía tal que pueden pasar a la siguiente posición de equilibrio.

Las fuerzas externas F_i , modifican la forma de la barrera, levantándola al inicio y disminuyéndola en la parte delantera (ver figura 1.4). Ya que al aplicar una fuerza externa las moléculas del gas penetrante que estén del lado izquierdo de la barrera tendrán más facilidad para saltar al lado derecho, debido a que disminuye la energía ΔG_i^+ , mientras que las moléculas que se encuentren del lado derecho de la barrera al saltar al lado izquierdo sentirán el efecto en el aumento de ΔG_i^+ , porque la altura de la barrera será más grande, lo que les dificultará el salto.

De tal forma que las fuerzas externas actúan sobre las partículas transmitiendo energía de manera que la altura de la barrera disminuye del lado donde la fuerza es aplicada, y aumenta la altura de la barrera en el lado opuesto a la dirección de la fuerza aplicada.

Una fuerza externa es la presión y $\Delta G_i^+ = E_i - v\delta p$, si las fuerzas externas son cero, $F_i = 0$. Aquí se ha supuesto $\delta p = 0$, indicando que no hay efectos internos de caídas de presión en el proceso difusivo.

Ahora bien, considerando a la membrana homogénea tenemos que $v\Delta p = 0$, entonces:

$$\Delta G_i^+ = E_i^+;$$

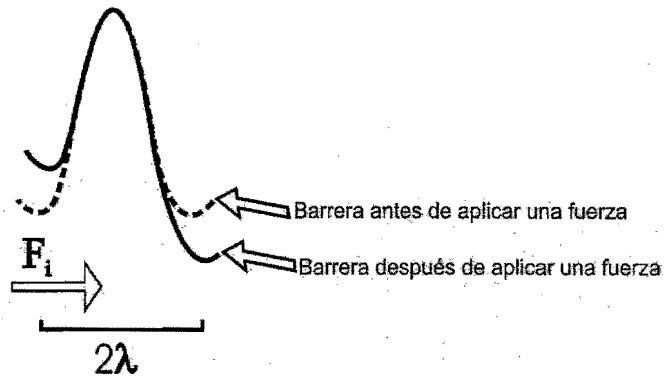


Figura 1.4: Efecto de una fuerza externa sobre las moléculas permeantes. Al aplicar una fuerza externa la barrera energética se modifica.

$$(k_o = k'_1) = \dots = (k_{i-1} = k'_i)$$

y

$$\Delta G_T = v\Delta p = 0$$

Las igualdades anteriores resultan de la condición de homogeneidad, donde las k s son iguales de un lado y del otro lado de la barrera así como la diferencia de las energías de activación de todas las posibles barreras energéticas presentes en el interior de la membrana.

Por lo tanto el resultado de la ecuación (1.15):

$$Q = \frac{\lambda k_o}{n} [c_o - c_n] \quad (1.17)$$

Entonces la ecuación anterior, representa el flujo difusivo para una membrana polimérica densa de "n" barreras de energía iguales y sin efecto interno de caídas de presión. Y como se discutirá en el apartado siguiente el flujo depende únicamente de la diferencia de concentraciones de un lado y del otro lado de la membrana.

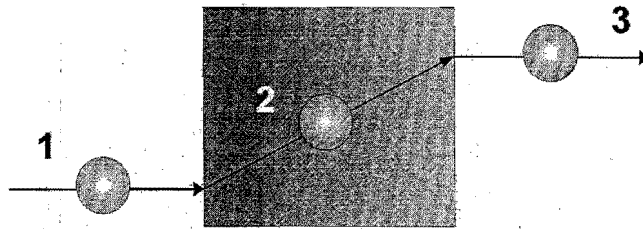
1.2.2. Mecanismo de Adsorción-Absorción del Gas Penetrante en la Membrana.

Además de la difusión, existe otro efecto importante que se presenta en el proceso de transporte de gases en una membrana: el fenómeno de adsorción-absorción, que está relacionado con la solubilidad y la difusividad del gas en el polímero. Los coeficientes de solubilidad y difusividad se reflejarán en la permeabilidad, la cual resulta como el producto de ambos coeficientes[23], como veremos más adelante.

Existe un modelo que describe el proceso que siguen las moléculas del gas penetrante para atravesar la membrana polimérica densa, es el llamado *modelo de la solución-difusión*[23], donde quedan involucrados los términos de adsorción o sorción, difusión y desorción (ver figura 1.5). En particular el término adsorción se utiliza para describir el proceso de interacción entre las moléculas de un gas y la superficie de un material, al que llegan para establecerse en sitios localizados. Para la mayoría de los materiales, el proceso de adsorción queda descrito por la ley de Henry, la cual es válida a bajas presiones.

En particular la sorción para membranas poliméricas densas en estado vítreo (en donde queda asociada una temperatura de transición vítreo(T_g)³), no sigue la ley de Henry.

³ T_g es la temperatura a la cual el líquido pasa al estado sólido amorfo, denominada temperatura de transición vítreo, ver figura(1.7).



1. Adsorción en la superficie del polímero
2. Difusión a través del polímero en bulto.
3. Desorción de la fase externa

Figura 1.5: Representación del modelo de difusión-solubilidad de un gas a través de una membrana. En el paso (1) la molécula del gas permeante se establece en la superficie, en (2) se difunde a través de la matriz y en (3) la molécula se desorbe de la membrana.

En este sentido los primeros investigadores en proponer un modelo para procesos de sorción a temperaturas por debajo de T_g fueron Vieth y Sladek[23], quienes desarrollaron en los años setenta el *modelo dual de sorción* de gases. El modelo postula que existen dos tipos de sitios de sorción para un polímero vítreo, los de tipo Henry y de tipo Langmuir, se plantea que los primeros se deben a regiones de espacios vacíos entre cadenas y que pueden modificarse, mientras que los sitios de sorción Langmuir se deben a regiones de espacios congelados entre las cadenas y que difícilmente cambian.

Los sitios de sorción de Henry consisten en una sorción normal en regiones densas del polímero y siguen la ley de Henry. Los sitios de "sorción de Langmuir" están asociados con el volumen libre formado por defecto de empaquetamiento intersegmentales que se forma cuando se alcanza la temperatura de transición vítrea. Estos sitios son únicos para el estado vítreo. En figura 1.6 se muestra la diferencia entre sitios tipo Henry y Langmuir.

En la figura 1.7 se muestra la dependencia del volumen específico en función de

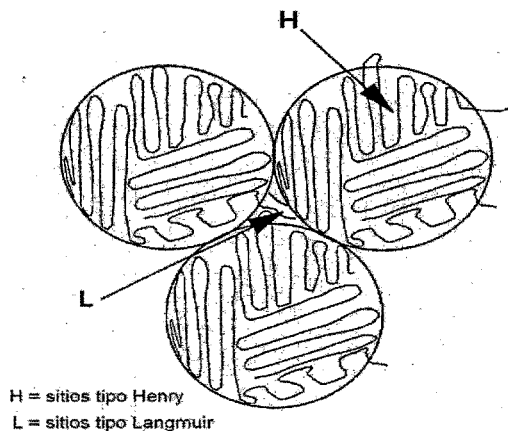


Figura 1.6: Diferencia entre sitios tipo Henry y tipo Langmuir.

la temperatura, observándose un volumen libre ⁴ que se divide en dos partes, el volumen de exceso o de Langmuir, el cual queda congelado o atrapado en la estructura vítrea, y el volumen libre de Henry que tiene facilidad de movilidad debido a las fluctuaciones térmicas.

La teoría dual describe la solubilidad de las moléculas del gas penetrante de acuerdo a la expresión siguiente:

$$c = c_D + c_H \quad (1.18)$$

Donde:

c : concentración del gas en el polímero [$\text{cm}^3 \text{ gas(STP)}/\text{ccm}^3 \text{ polímero}$]

c_D : concentración en los sitios de tipo Henry

⁴Volumen libre formado por el volumen congelado o exceso y el volumen libre de Henry. Referencia Elliot S. R., "Physics of Amorphous Materials", Ed. John Wiley and Sons, New York (1990).

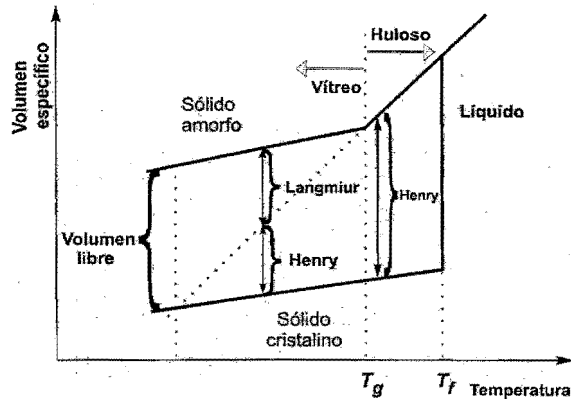


Figura 1.7: Dependencia del V_{esp} en función de T . Para un polímero hay un volumen libre. A T mayores a T_g y menores T_f todos los sitios donde reside el volumen libre son de Henry. En cambio a T menores a T_g una parte de estos sitios son de tipo Langmuir.

c_H : concentración en los sitios de tipo Langmuir

De acuerdo al mecanismo propuesto de sorción en los diferentes sitios se tiene:

$$c_D = Sp \quad (1.19)$$

$$c_H = \frac{c'_H bp}{1 + bp} \quad (1.20)$$

Dónde:

S : cte. de disolución de Henry del par polímero-gas [cm^3/cm^3 polímero cmHg].

p : presión del gas penetrante [cmHg]

b : constante de afinidad del sitio

c'_H : es la constante de saturación del sitio⁵

⁵ c'_H mide la capacidad de sorción del volumen no relajado (volumen que queda atrapado al alcanzar T_g).

Los incrementos en el valor de c'_H dependerán de la disminución en la temperatura por debajo de Tg . Por consiguiente, c_D representa la sorción de las especies difundidas, mientras que c_H representa la sorción en los sitios atrapados.

La constante de afinidad del sitio b representa la razón de cambio de las constantes de sorción y desorción del penetrante en los sitios atrapados. Por consiguiente, el parámetro b caracteriza la tendencia de las moléculas del gas penetrante dadas a adsorberse en el modo de Langmuir. Por ejemplo, las constantes de afinidad para el He y el H_2 son pequeñas, en comparación con aquéllos penetrantes más grandes tal como el benceno.

A este mecanismo se le llama *efecto de "sorción"* [23], donde se utiliza otra vez el concepto de "*sitio*" para referirnos a la estancia de algunas moléculas en regiones localizadas de la membrana polimérica.

Para membranas poliméricas densas y vítreas, considerando bajas concentraciones en la superficie de la membrana, la ley de Henry es válida para describir el fenómeno de sorción. Dejaremos a un lado de esta descripción el caso cuando el gas no es ideal.

De aquí entonces, suponiendo válida la ley de Henry en el modelo de barreras de energía en su expresión (1.17), esta ecuación quedará expresada en términos de la presión. Esto se obtiene debido a que la concentración es proporcional a la presión cuya constante de proporcionalidad está dada por el coeficiente de solubilidad.

A la entrada de la membrana la concentración c_o estará relacionada directamente con la p_o de acuerdo a la ley de Henry.

$$c_o = Sp_o \quad (1.21)$$

Donde:

c_o : concentración del gas a la entrada de la membrana

S : constante de solubilidad de Henry, para una pareja polímero-gas.

p_o : es la presión del gas a la entrada de la membrana⁶.

En la figura 1.8 se muestra el comportamiento de una isoterma a 30°C y 60°C para un gas ideal y un gas real [27]. En ambos casos se observa el comportamiento del modelo dual, ya que la isoterma de sorción del gas CO₂ en estos polímeros vítreos tiene contribuciones de acuerdo a las relaciones de Henry y Langmuir expresadas en la ecuación (1.18).

Si el gas tiene un comportamiento ideal, las curvas de sorción siguen la línea continua, pero si el gas es real; el factor de compresibilidad provoca una disminución directa en la concentración del gas en la superficie, lo cual está indicado por la línea punteada. La desviación observada en el caso real es debido al efecto de volumen que ocupa el gas, es decir; un volumen no disponible.

En una membrana densa la difusión no es afectada por la presión (ver sección 1.2.1), pero esta variable si afecta el fenómeno de sorción y desorción. Así en el otro extremo de la membrana, el fenómeno de desorción está marcado por la salida de las moléculas

⁶Nótese que el efecto de la presión es externa pues establece la cantidad c_o de acuerdo al coeficiente de solubilidad.

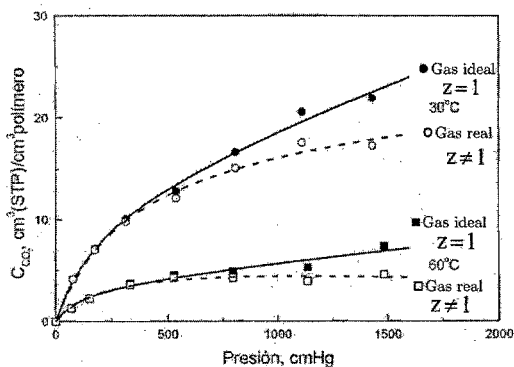


Figura 1.8: Representación del modelo dual con datos experimentales para una membrana de polinorbornileno[27]. Las líneas continuas representan el comportamiento del gas ideal $pv = nRT$ y las líneas discontinuas el gas real con $pv = znRT$. Donde $z \equiv pv/RT$, es el factor de compresibilidad. Para un gas ideal $z = 1$.

penetrantes, y usando la ley de Henry tenemos:

$$c_n = Sp_n \quad (1.22)$$

La constante de Henry S es la misma pues corresponde a la misma pareja polímero-gas.

Por lo tanto la ecuación (1.17) se reescribe como:

$$Q = \frac{\lambda k_o S}{n} (p_o - p_n) = \frac{\lambda k_o S}{n} \Delta p \quad (1.23)$$

Por otro lado la permeabilidad [23] se define por medio de la ecuación:

$$Q = -K \frac{dp}{dx} = K \frac{\Delta p}{L} \quad (1.24)$$

Identificando a la permeabilidad K en la ecuación (1.24), tenemos que:

$$\begin{aligned} K &= \frac{\bar{\lambda} k_o S}{n} L \\ &= \bar{\lambda}^2 k_o S \end{aligned} \quad (1.25)$$

Donde se utilizó: $L = n\bar{\lambda}$

Por otra parte en el modelo de "n" barreras de energía, el coeficiente de difusión D se estableció como:

$$D = \bar{\lambda}^2 k_o \quad (1.26)$$

Al sustituir la ecuación (1.26) en (1.25) tenemos:

$$K = SD \quad (1.27)$$

La permeabilidad resulta como el producto de la solubilidad y la difusividad, siendo S un parámetro termodinámico y D un parámetro cinético [23].

Significado de la relación $K = SD$

En la descripción que se ha establecido en las publicaciones de los últimos 20 años, el comportamiento de la permeabilidad ha mostrado corresponder a la suposición de los dos eventos, la sorción y la difusión, y ambos procesos no se interfieren mutuamente.

En estos términos, el proceso que gobierna a la permeabilidad puede ser el efecto de sorción o la difusión. Si la sorción es pobre, no importa que tan grande sea el coeficiente de difusión, el intercambio está limitado de entrada. Por otro lado, si la difusión es muy lenta, no importa la cantidad de gas adsorbido, pues no habrá modo de transportarlo en forma eficiente.

De acuerdo a los avances tecnológicos, se ha demostrado la posibilidad de que abriendo los espacios entre las cadenas poliméricas, a través de sustituyentes laterales, se crea en forma adicional volumen libre y el coeficiente de difusión se incrementa, y en consecuencia no será el paso limitante de la permeación. Con esto podemos observar que serían los procesos a la entrada y a la salida de la membrana los que en última instancia constituirían el proceso de control de la permeabilidad. Es decir, esto deja ver una razón de que en la primer barrera se establece la relación de transferencia que gobierna a toda la membrana. En otras palabras, un proceso que se da en la superficie de la membrana determina el proceso difusivo en el interior.

1.2.3. Coeficiente de Selectividad

Para realizar un análisis más exhaustivo del gas penetrante en una membrana polimérica densa podemos utilizar el coeficiente de selectividad para diferenciar entre las moléculas de los gases que son más o menos afines dada la capacidad de sorción del polímero (un parametro de selectividad alternativo se muestra en el anexo I).

El coeficiente de selectividad [23] se define como el cociente de las permeabilidades de dos gases:

$$\alpha_{12} = \frac{K^{(1)}}{K^{(2)}} \quad (1.28)$$

El coeficiente de selectividad de dos gases de acuerdo a la ecuación (1.28) indica que la selectividad está gobernada por el paso de las especies permeantes en la primer barrera, es decir a la entrada de la membrana. Esto es, usando la ecuación (1.28) tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{K^{(1)}}{K^{(2)}} &= \frac{k_o^{(1)} S^{(1)}}{k_o^{(2)} S^{(2)}} \\ &= e^{-\frac{(\Delta G_1^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger)}{RT}} e^{-\frac{(\Delta H_1^\ddagger - \Delta H_2^\ddagger)}{RT}} \end{aligned} \quad (1.29)$$

Donde:

$k_o^{(1)}$: es la razón de difusión de la especie 1.

$k_o^{(2)}$: es la razón de difusión de la especie 2.

Nótese que ambos efectos operan en la primer barrera, es decir a la entrada de la membrana.

Esto significa que en el interior de una membrana polimérica densa, siendo homogénea, no habrá nada que favorezca o desfavorezca el paso difusivo de los gases penetrantes. Esto es, una vez establecido un estado estacionario de flujo del gas penetrante el control del proceso de separación recaerá unicamente en el paso de entrada de la membrana.

Capítulo 2

Obtención de la Membrana

Polimérica Densa y su

Caracterización.

2.1. Generalidades

En este capítulo se hace mención sobre las reacciones olefinicas, en particular de la polimerización de metátesis por apertura de anillo. Esta vía de polimerización ha sido utilizada para obtención de polímeros de norbornileno que contienen sustituyentes laterales imida, ya que se obtienen altos rendimientos y propiedades físicas lo suficientemente grandes para utilizarse como membranas para separación de gases [22][28]. En este capítulo se describe el procedimiento de la síntesis del polímero N-ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida y su caracterización. A su vez se prepararon películas del polímero sintetizado para la determi-

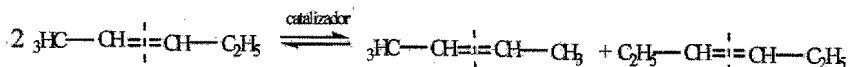


Figura 2.1: Reacción de metátesis reversible de 2-penteno a la forma 2-buteno y 3-hexeno.

nación de los coeficientes de permeabilidad, difusividad y solubilidad para diferentes gases. Dichos coeficientes también se determinaron para el polímero N-ciclopentil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida. Se hace un análisis de los coeficientes de transporte obtenidos para ambas membranas y de otras propiedades físicas características. Se comparan las selectividades y permeabilidades para diferentes membranas de tipo polinorbornileno considerando la pareja de gases CO_2/CH_4 .

2.1.1. Reacciones de Metátesis Olefínica

El término metátesis de olefinas fue originalmente adoptado para reacciones orgánicas por Calderon y colaboradores en 1967 [29][30]. La palabra metátesis proviene del griego meta (cambio) y titemi (lugar), gramaticalmente está referida a la transposición de sonidos o letras en una palabra. En términos químicos metátesis se refiere al intercambio de átomos entre dos moléculas. En la figura (2.1) se muestra la metátesis reversible de 2-penteno a la forma 2-buteno y 3-hexeno[30].

La metátesis de olefinas puede utilizarse para síntesis de moléculas con bajo peso molecular y moléculas con alto peso molecular como los polímeros. La vía de reacción por metátesis incluye olefinas cíclicas y no cíclicas, ver figura (2.2).

En la actualidad la metátesis de olefinas cíclicas y acíclicas es una importante vía para la síntesis de polímeros que presentan dobles enlaces a lo largo de su cadena principal.

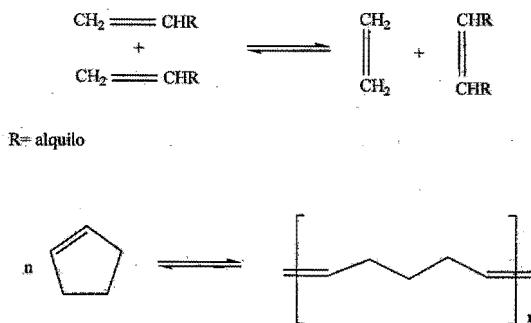


Figura 2.2: Reacción de metátesis para olefinas cíclicas y no cíclicas.

En particular la polimerización de monómeros basados en olefinas cíclicas es denominada polimerización de metátesis por apertura de anillo ROMP (por sus siglas en inglés Ring-Opening Metathesis Polymerization) y es usualmente una reacción asistida por la tensión del anillo. Una fuerza adicional puede dirigir la reacción al equilibrio a favor de la formación del polímero. En general la ROMP está favorecida termodinámicamente para anillos de tres, cuatro y ocho miembros, y para anillos mayores [30][31]. Mientras que los anillos de cinco, seis y siete miembros son casos límite, los cuales muestran una marcada reversibilidad y concentraciones significativas de monómeros al equilibrio [30]. En este caso el signo de ΔG para la polimerización puede ser sensible a un número de factores críticos, tales como: concentración de monómero, temperatura y presión, y otros factores tales como la naturaleza del sustituyente y su posición en el anillo [31].

Las primeras polimerizaciones de cicloolefinas por apertura de anillo fueron informadas en una patente tramitada por Eleuterio en 1957, la cual incluye descripciones acerca de la preparación del polinorbornileno [32]. Otros detalles concernientes a polinorbornileno

fueron publicados por Truett y colaboradores en 1960 [32] ambos informes se basaron en el uso de catalizadores ineficientes y en condiciones desfavorables para la síntesis polimérica. En 1964 Natta y Dall'Asta encontraron catalizadores altamente activos y solubles, los cuales fueron efectivos para la polimerización de monómeros con baja tensión tales como ciclopenteno[33].

2.1.2. Mecanismo de Metátesis Vía Metal Carbeno

El mecanismo de metátesis de alquenos se ha estudiado intensamente en años recientes [34]. Actualmente el mecanismo aceptado es el de Chauvin [34], con la secuencia mecanística mostrada en la figura (2.3).

La especie catalíticamente activa es el complejo de carbeno (1). El intermediario es el metaciclobutano (3) el cual tiene dos posibilidades para la apertura del anillo. Si el anillo se abre en un camino que difiera de la reacción reversible de su formación, el resultado es una metátesis (redistribución de unidades de alqueno) [34][35].

Para reacciones por ROMP el mecanismo de reacción es el mismo que el de olefinas acíclicas [30][35]. En el cual queda involucrada una olefina cíclica tensionada generando una olefina nueva. El desplazamiento de la reacción es orientado hacia la apertura del anillo, ver figura (2.4).

En la actualidad se están utilizando monómeros derivados de norbornileno para obtener polímeros con sustituyentes laterales diferentes por la vía de polimerización ROMP.

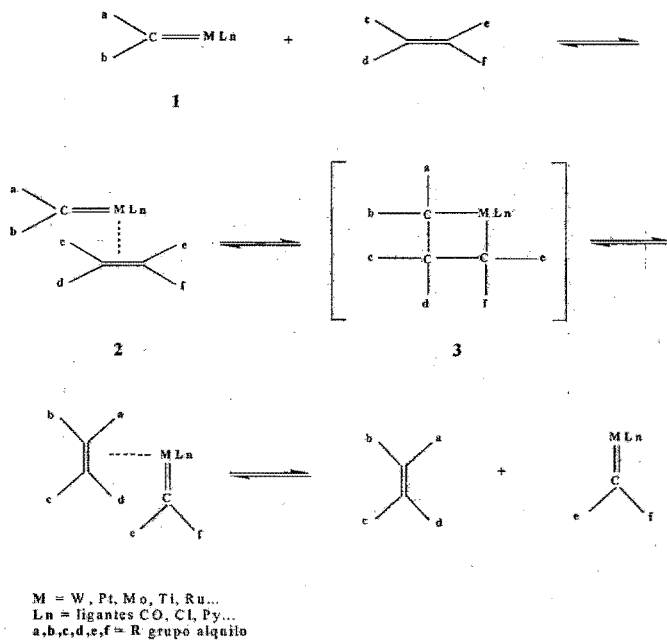


Figura 2.3: Mecanismo metal carbeneo para olefinas acíclicas y cíclicas.

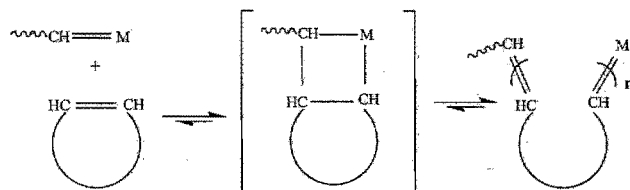


Figura 2.4: Propagación de la reacción de polimerización vía metatesis por apertura de anillo (ROMP).

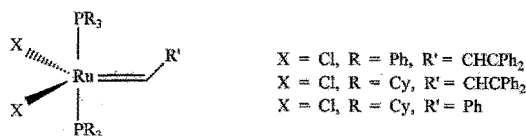


Figura 2.5: Catalizadores de Grubbs basados en Ru para metátesis olefínica.

2.1.3. Catalizadores para Metátesis Olefínica

Existen diversos catalizadores para promover las reacciones vía metátesis de olefinas, basados en molibdeno, tungsteno, titanio, rutenio, entre otros. Se ha encontrado que el rutenio reacciona preferentemente con los dobles enlaces carbono-carbono en comparación con otros metales¹ [28][34][35]. Debido a esta razón se han utilizado catalizadores basados en rutenio para este tipo de reacciones.

Grubbs y colaboradores [22][28][35] han desarrollado complejos catalíticos de alquilideno de rutenio, ver figura (2.5). Los complejos del metal de transición-alquilideno usados como catalizadores se denominan iniciadores, ya que primero deben ser convertidos en complejos de metal-carbeno que es la especie catalíticamente activa para que proceda el intercambio de alquilideno con el doble enlace de la olefina.

Este tipo de catalizadores presentan una elevada velocidad de reacción hacia las reacciones vía metátesis de olefinas. Además la disponibilidad para la apertura de anillo permite su aplicación en la síntesis de nuevos polímeros.

Debido a la estabilidad que presentan estos complejos pueden tolerar ciertos grupos funcionales de tipo polar presentes en los monómeros, ya que no son ácidos fuertes de

¹Tina M. Trnka and Robert H. Grubbs, Accountsof Chemical Research, 34-1(2001) 18-29.

Lewis, y son poco sensibles a la humedad y al oxígeno [28][35]. Debido a la razón anterior, estos catalizadores se vuelven importantes para la preparación de polímeros funcionales [27][28]. Se ha encontrado que este tipo de complejos basados en rutenio, son eficaces para la polimerización de derivados de norbornileno².

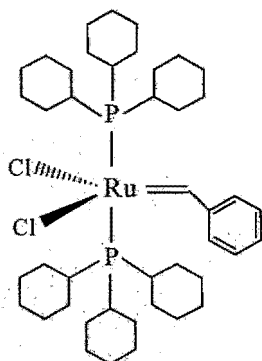
Se ha estudiado la influencia de los ligantes presentes en la estructura del complejo pentacoordinado de rutenio de 16 electrones, ver figura (2.5). De los posibles sustituyentes X se tiene que el mejor es el ion cloruro[35]. La presencia de los sustituyentes fosfina fungen como donadores de electrones lo que contribuye a contrarrestar el efecto electroattractor de los iones cloruro.

En cuanto al mecanismo de reacción que se propone para la metátesis de olefinas catalizada por este tipo de complejos, se ha establecido que el mecanismo procede por una vía disociativa³; ya que se ha aislado el complejo tetracoordinado, el cual es limitante de la reacción. A grandes rasgos, el mecanismo descrito se explica a través de la siguiente secuencia: se desprende una fosfina, dejando un enlace de coordinación vacante, el cual queda disponible para enlazar al sustrato olefínico y después se forme el intermediario metalciclobutano para dar lugar a una metátesis o un intercambio neto.

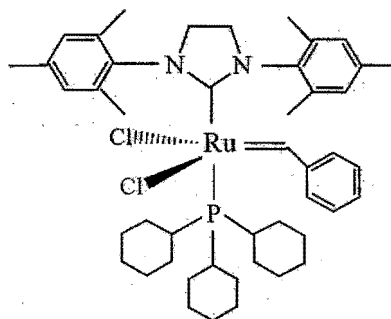
De acuerdo a esta secuencia mecanística el paso decisivo de la reacción, es la formación del complejo metal-carbeno tetracoordinado. En el cual, como hemos mencionado, la presencia de la fosfina ayuda a estabilizar al complejo por su carácter electrodonador. En este sentido las propiedades estéricas y electrónicas del ligante residual en el complejo tetracoordinado es decisivo para la eficacia del catalizador. Por lo que se ha propuesto que

²H. Katayama, F. Ozawa Chem Lett(1998) 67-68. C.A. Pineda, M. A. Tlenkopatchev, T. Ogawa, T. Nakayawa Polymer J(2002)34,49.

³La vía disociativa es más eficiente porque esta más favorecida por el efecto estérico.



Catalizador (1): con dos ligantes fosfina



Catalizador (2): con un ligante fosfina y un ligante de tipo R-NCH

Figura 2.6: El catalizador (1): Cloruro de bis(triciclohexilfosfina)enciliden rutenio(IV) resulta menos eficiente para la ROMP comparado con el catalizador (2) cloruro de triciclohexilfosfina[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5dihidroimidazol-2ilideno]enciliden rutenio (IV).

el ligante residual sea muy básico y grande, de aquí que se han preparado catalizadores con ligantes del tipo N-heterociclicos carbenos(R-NHC) denominados catalizadores de última generación[35].

En estudios recientes se ha encontrado que el catalizador con dos ligantes fosfina(1): dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)enciliden rutenio(IV), es menos eficiente para la polimerización de monómeros basados en norbornileno que contienen sustituyentes laterales imida[35] comparado con el catalizador (2): dicloruro de triciclohexilfosfina [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilidenoenciliden] rutenio(IV), en el cual un ligando fosfina es sustituido por un ligando de tipo R-NCH, con R= metisileno, ver figura(2.6).

Haciendo una comparación de los catalizadores (1) y (2), desde el punto de vista cualitativo, tenemos que el ligante fosfina PCy_3 , se disocia más fácilmente que el susti-

tuyente R-NHC, porque es un ligante más lábil y más polarizable que R-NHC, ya que este último puede estabilizar su carga por efecto de resonancia mientras que PCy₃ no lo hace, por lo que se esperaría que su carga nuclear efectiva sea menor. En consecuencia el enlace de coordinación del ligante monodentado fosfina se rompe porque es lábil. Este hecho se puede explicar en términos de bases duras y blandas, es decir; se tiene que el ligante fosfina es una base blanda y el ligante R-NHC se considera es una base blanda, mientras que el Ru está trabajando con un estado de oxidación de 4+ y se considera un ácido blando intermedio, por lo que se intuye que la formación del complejo tetracoordinado que es la especie catalíticamente activa depende de la disociación del ligante fosfina, a su vez que los ligantes básicos le dan estabilidad al complejo de alquilideno del metal de transición.

En la actualidad se han sintetizado nuevos polímeros de norbornileno con grupos laterales a lo largo de sus cadenas por la vía ROMP utilizando los catalizadores de última generación, con ligantes que contienen heterociclos. Ya que se obtienen altos rendimientos de polímero, pesos moleculares altos, así como propiedades térmicas y mecánicas lo suficientemente grandes para ser usados como membranas para separación de gases [27][28][35]. Continuando con esta línea de investigación se procedió a sintetizar un nuevo polímero de esta familia, el N-ciclohexil-norbornileno-5,6-dicarboxiimida (PCH) para probarlo como membrana para la separación de los gases de He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂. También se utiliza el polímero N-ciclopentil-norbornileno-5,6-dicarboxiimida (PCP) previamente elaborado, con el fin de caracterizarlo como membrana para separación de gases.

2.2. Reactivos

Los reactivos utilizados en el desarrollo experimental de este trabajo se muestran en las tablas 2.1.1 y 2.1.2. En la primera se muestra una lista de los reactivos utilizados para la síntesis y purificación del monómero ciclohexil-norbornileno-5,6-dicarboxiimida (MCH), mientras que en la segunda tabla se enlistan los reactivos y disolventes utilizados para la síntesis y purificación del polímero N-ciclohexil-norbornileno-5,6-dicarboxiimida (PCH). Así como el disolvente usado para la preparación de las películas. La adquisición de éstos fue a través del proveedor ALDRICH Chemical Corp. y J.T. Baker.

Tabla 2.1 Reactivos para la síntesis del monómero (MCH).

Compuesto	Características	T (°C)
Diciclopentadieno	líquido, pureza 99.9%	P_{fus} 170
Anhídrido maléico	sólido, pureza 99%	P_{fus} 52
1,2,4-triclorobenceno	líquido, pureza 99%	P_{eb} 214
Monoclorobenceno	líquido, pureza 99.9%	P_{eb} 132
Hexano	líquido, pureza 100%	P_{eb} 77.56
Ciclohexilamina	líquido, pureza 99%	P_{eb} 134
Anhídrido acético	líquido, pureza 99%	P_{eb} 138
Acetato de sodio	sólido, pureza 99%	P_{fus} 324
Tolueno	líquido, pureza 99.75%	P_{eb} 110.6

Tabla 2.2 Reactivos para la síntesis del polímero (PCH).

Compuesto	Características	T_{eb} (°C)
Catalizador	líquido	-
1,2 dicloroetano	líquido, pureza 99%	83
Cloroformo	líquido, pureza 99.9%	61
Metanol	líquido, pureza 99.9%	64.7
Acido clorhídrico(ac)	líquido, alta pureza	53

2.3. Obtención de la Membrana Polimérica

En el laboratorio se llevó a cabo las síntesis del polímero N-ciclohexil-norbornileno-5,6-dicarboxiimida.

La primera etapa para la preparación de polímeros consiste en sintetizar el monómero correspondiente y posteriormente promover la reacción de polimerización en presencia de un catalizador derivado de alquilideno rutenio.

2.3.1. Síntesis de Monómero

Se disolvió anhídrido maléico 0.18mol en triclorobenceno 60mL la mezcla se calentó a 173°C , después se adiciona $12,8\text{mL}$ (0.09mol) de dicitopentadieno lentamente, durante 0.5h , al término de la adición se deja calentar por 1h a 173°C para la obtención de isómeros endo y exo en una proporción alrededor de $50:50$, mientras que para el caso de un mayor contenido de isómero exo se deja 1.5hs. a 180°C , ver figura(2.10). El producto obtenido es el anhídrido de norbornileno-5,6-dicarboxílico, sólido blanquizco brillante, ver figura(1.10).

Rendimiento: 80 % (11.808g)

P_f: (139-141) $^{\circ}\text{C}$

FT-IR: 3030cm^{-1} (ν C=C-H), 1660cm^{-1} (ν C=C), 1830cm^{-1} (ν_{as} C=O),

1765cm^{-1} (ν_{sim} C=O), 1660cm^{-1} (ν C=C), 1100, 1190, 1200cm^{-1} ($\nu_{sim} + \nu_{asim}$ C-O-C).

Se disuelven 5g ($0,03\text{mol}$) de anhídrido de norbornileno-5,6-dicarboxílico en 30mL de tolueno con ayuda de agitación. En seguida se adicionan 3g ($0,03\text{mol}$) de ciclohexilamina previamente disuelta en 5mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene en agitación

durante 2hs. a 60°C, ver figura (2.12). Después se enfría y filtra el sólido obtenido, que corresponde al ácido ámico, polvo blanco muy fino.

Rendimiento: 97 % (7.6533g)

P_f: (125-127)°C

FT-IR: 3063.06cm⁻¹ (ν C=C-H), 1639.73cm⁻¹ (ν C=C), 3324.97cm⁻¹ (ν N-H), 1709.48cm⁻¹ (ν C=O), 2934.54 (ν O-H), 1388.47cm⁻¹ (δ C=O-H).

Se utilizan 5g (0.02mol) de ácido ámico, se vierten en un matraz bola, y se adiciona previamente 0,8g (0.01mol) de acetato de sodio y 16mL de anhídrido acético, la mezcla de reacción se calienta a 70°C con agitación durante 3hs, ver figura (2.13). En un matraz con 300mL de agua con hielo se vierte la mezcla de reacción para que precipite la imida correspondiente. En seguida se filtra y lava con agua desionizada y se seca al vacío. El sólido obtenido es de color blanco. Finalmente se recristaliza con metanol. El rendimiento se obtiene con respecto al ácido ámico.

Rendimiento: 88 % (4.312g)

P_f: (131-132)°C

FT-IR: 3050cm⁻¹ (ν C=C-H), 1692.66cm⁻¹ (ν C=C), 2984.71cm⁻¹ (δ_{asim} C-H), 2945.09 cm⁻¹ (ν_{asim} C-H), 2857 cm⁻¹ (δ_{sim} C-H), 3434.97cm⁻¹ (ν N-H), 1762.91 cm⁻¹ ($\nu_{antisim}$ C=O).

2.3.2. Síntesis de Polímero

Reacción de polimerización del N-ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboximida. Se utilizó 2,9520g de monómero, el cual se virtió en un matraz bola con capacidad de 25mL. Se utiliza una barra magnética para iniciar la agitación en una parrilla. Así mismo se conecta al

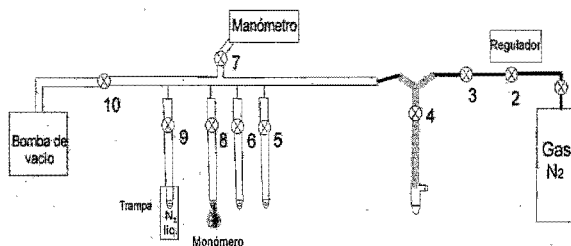


Figura 2.7: Sistema de vacío utilizado para eliminar humedad y aire del matraz bola que contiene el monómero para la reacción de polimerización.

sistema de vacío para eliminar aire y humedad. Previamente se prepara el equipo de vacío; siguiendo los pasos que a continuación se describen (ver figura 2.7).

1. Se verifica que todas las válvulas se encuentren cerradas.
2. Se conecta la bomba, previamente se dispone una trampa a través de un vaso Dewar donde se vierte nitrógeno líquido.
3. Se abre la llave de paso (3) del regulador y la llave (8) donde se encuentra conectado el matraz que contiene el monómero.
4. Se deja pasar el suficiente tiempo hasta que la presión interna se estabilice, esto con ayuda del manómetro (7).
5. Se procede a calentar el matraz para eliminar disolvente residual, humedad con ayuda de agitación.
6. Posteriormente se deja enfriar.
7. Se procede a cerrar la válvula de paso (10) (llave principal conectada con la bomba de vacío), se retira la trampa de N_2 .
8. Se apaga la bomba.
9. La válvula (9) debe estar cerrada para iniciar el suministro de nitrógeno gas.

10. Se suministra nitrógeno gas, se regula para un suministro constante.

11. Después se cierra la válvula de escape (4) y se continúa a abrir la válvula (8) que está conectada al sistema directamente.

12. Esperar a que se regule la presión interna, que no varíe.

13. Se manipula con la válvula de escape (4) para asegurar que no haya vacío.

14. Se retira el matraz y se sella con la ayuda de una septa.

En seguida, con una jeringa previamente purgada, se toma el dicloroetano (12.1mL), se adiciona a través de la septa del matraz que contiene al monómero. Se lleva a agitación para distribuir uniformemente el monómero en el disolvente. Finalmente, se purga la jeringa y se toman (1.5mL) de catalizador, iniciando la reacción de polimerización, ver figura (2.14). El catalizador utilizado (Aldrich) es el cloruro de triclohexilfosfina [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno benciliden] rutenio(IV), se utiliza en una relación 1 a 1000, es decir; por cada mol de catalizador se utilizan 1000 mol de monómero.

Posteriormente se dejó en agitación la mezcla de reacción durante 30 minutos. Se observa que el líquido es altamente viscoso y de color gris oscuro. Después se adiciona cloroformo para disolver el polímero y se retira del matraz, a su vez se vacía a un vaso de precipitado, el cual contiene alrededor de 100mL de alcohol metílico y 2 gotas de ácido clorhídrico (HCl), esto se hace con la intención de precipitar el polímero, eliminar el catalizador, residuos de monómero y disolvente.

Después de que se precipita el polímero se saca con pinzas metálicas y se deja expuesto al aire. Posteriormente se lleva a la cámara de vacío en un vaso de precipitado y se deja durante 2hs, y posteriormente se deja 24 hs para asegurar un secado total. Finalmente

se pesa el polímero para obtener su rendimiento con respecto al monómero.

Rendimiento: 91.098 % (2.6892g)

FT-IR: 1697.59 cm^{-1} (ν C=C), 2932.3 cm^{-1} (δ_{asim} C-H), 2856.2 cm^{-1} (δ_{sim} C-H), 1452.82 cm^{-1} (δ_{sim} C-H), 3430 cm^{-1} (ν N-H), 1769.3 cm^{-1} (ν_{antisim} C=O).

RMN- H^1 (300 MHz, CDCl_3): 5.741ppm (HC=C, t, 2H), 5.504ppm (HC=C, c, 2H), 3.866ppm (HC-N, 1H), 3.253ppm (HC-C=C, 2H), 2.677ppm (HC-C=O, 2H), 2.1ppm (H_{ec} C-C-N, 2H), 1.786ppm (H_{ax} C-C-N, 2H), 1.597ppm (HC-C-N, 2H), 1.243ppm (HC-C-CN, 4H).

2.4. Mediciones

Se utilizaron diferentes técnicas de análisis para caracterizar al polímero N-ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida (PCH) sintetizado. Las pruebas realizadas consistieron: en espectroscopías como Resonancia Magnética Nuclear Protónica. (RMN- H^1), de infrarrojo (IR), también se le realizaron pruebas mecánicas, térmicas, y de permeabilidad, así como Rayos X y microscopía de fuerza atómica. Al polímero N-ciclopentil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida (PCP) se le realizaron pruebas de permeabilidad y análisis por Rayos X.

Espectroscopía de RMN. Se obtuvo el espectro de Resonancia Magnética Nuclear Protónica (RMN- H^1) del polímero de (PCH) en cloroformo deuterado (CDCl_3) y tetrametilsilano (TMS) como estándar interno.

Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

El análisis de infrarrojo (IR) se realizó preparando las muestras (de anhídrido norbornilen-5,6-dicarboxílico, ácidoámico y el monómero N-ciclohexil-norbornilen-5,6-

dicarboxiimida) en forma de pastilla y se utilizó bromuro de potasio como agente dispersante. Para el análisis del polímero se usó la muestra en forma de película. El espectro se obtuvo en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} a temperatura ambiente.

Equipo: Espectrofotómetro FT-IR

Características: modelo 510P marca Nicolet

Análisis por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Se utilizó la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) para la determinación de peso molecular. La muestra del polímero se disolvió en cloroformo grado HPLC. El equipo fue calibrado con poliestireno TSK standard (TOSO, Japan). El software que utiliza el integrador es el GPC-Plus.

Equipo: Bamba Varian 9002, Detector de Índice de Refracción Varian RI-4 e Integrador Varian 4400.

Análisis Térmico

Dentro de las pruebas térmicas se mencionan: análisis termomecánico (TMA); para determinación de la temperatura de transición vítrea, y análisis termogravimétrico (TGA); para determinación de la temperatura de descomposición del polímero.

El análisis TMA se realizó en atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, las muestras se utilizaron en forma de película con un espesor de 0.05mm.

Equipo: analizador termomecánico

Características: modelo TMA2640, marca TA Instrument

El análisis TGA se realizó a una velocidad de calentamiento de

5°C/min, las muestras del polímero se utilizaron en forma de película con una masa 8,2097mg de polímero.

Equipo: analizador termogravimétrico

Características: modelo TGA-2950, marca Du Pont 2100.

Pruebas mecánicas

Dentro de las pruebas mecánicas se mencionan: análisis de la resistencia a la tensión, así como determinación del módulo de Young. Se prepararon películas del polímero a través de la disolución del polímero en cloroformo y su posterior evaporación, para obtener una muestra de acuerdo a las especificaciones que establece la norma ASTM D 1708. Las mediciones se realizaron a una velocidad de elongación de 10.0000mm/min y a una temperatura de 35°C y con un espesor de las muestras de 0.05cm con un ancho de 6.31cm en promedio.

Equipo: Equipo de pruebas mecánicas universal.

Características: modelo 1125, marca Instron

Análisis por Microscopía de Fuerza Atómica

Se realizó un análisis de la topografía de superficie del polímero a través de microscopía de fuerza atómica. Una muestra del polímero, se adhiere a una cinta especial de cobre que se pega en un porta muestra circular de acero inoxidable y finalmente se coloca dentro del equipo.

Equipo: Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).

Características: modelo JSPM-4210, marca JEOL (*Laboratorio de Óptica Electrónica Japonesa*).

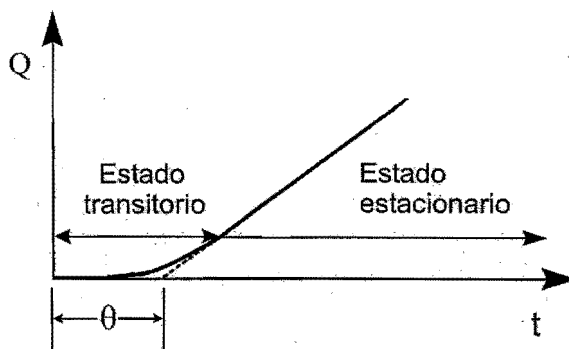


Figura 2.8: Medición del tiempo de respuesta (θ). El tiempo de respuesta θ es el tiempo en que tarda en atravesar el gas la membrana, y el sensor de presión baja detecta el gas permeado.

Análisis de Rayos X

Se prepararon muestras en forma de película de los polímeros N-ciclopentil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida (PCP) y el N-ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida (PCH) para la determinación del espectro de rayos X. Con radiación cobre α , 35 kV, 30mA, software Diffrac Plus Release 2000, velocidad de barrido $2\theta/\text{min}$.

Equipo: Difractómetro de Rayos X

Características: modelo D8 Advance, marca Bruker axs

Pruebas de Permeabilidad

Para las pruebas de permeabilidad las muestras de los polímeros PCP [36] y del PCH se prepararon en forma de película, a través de su disolución en cloroformo y se enmascaran con aluminio dejando un área de 2.16cm^2 , y mediante la evaporación del disolvente se forman las películas.

Las mediciones de los coeficientes de permeabilidad para los gases He, O₂, CO₂,

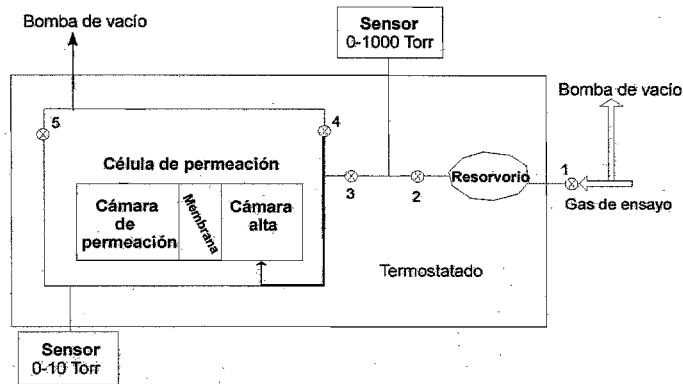


Figura 2.9: Sistema de permeación. Aplicación de presión en la cámara alta y medida del flujo Q en la cámara de permeación. La alimentación de gas es paralela a la membrana mientras que el flujo es perpendicular a la membrana.

N_2 y CH_4 se realizaron en una celda de permeación de volumen constante a $35^\circ C$ y con un gradiente de presión entre 2 y 10 atmósferas. Los experimentos se realizaron en estado transitorio (ver figura 2.8) para determinar el coeficiente de difusión a partir del tiempo de respuesta θ^4 , por medio de la ecuación siguiente:

Donde:

$$D = \frac{l^2}{6\theta}$$

l = espesor de la membrana

El coeficiente de permeabilidad se obtiene experimentalmente de la pendiente de la grafica de Q vs t , ver figura (2.8). Posteriormente a través de estos coeficientes se calcula el valor del coeficiente de solubilidad mediante la ecuación: $P = DS$.

⁴El tiempo de respuesta θ es el tiempo en que tarda en atravesar el gas la membrana, es el momento en que el sensor de presión baja comienza a detectar el gas permeado. Entonces se dice que se alcanza estado estacionario, y el flujo es constante; donde todo lo que entra es igual a lo que sale.

Y finalmente la selectividad (α) se calcula a partir de la ecuación: $\alpha = P_A/P_B$.

Donde P_A y P_B son las permeabilidades de los gases puros A y B .

Las pruebas de permeabilidad se hicieron en un equipo de permeación como se muestra en la figura (2.9), en el cual se mantienen las válvulas 3, 4 y 5 abiertas, y la válvula 2 cerrada, se genera un alto vacío ($10 - 4mm.Hg$) en la cámara de alta y baja presión, durante un lapso de 24 horas.

Enseguida las válvulas (4) y (5) se cierran y la válvula (2) se abre, mientras que el gas que se mantiene en un recipiente dentro del termostato se hace fluir hacia la cámara de alta presión. Para lo cual el tiempo cero corresponde al inicio de abrir la válvula (2). El cambio de la presión al paso del tiempo en la cámara de baja presión se monitorea con un sensor de presión de $10 Torr$. El sistema es calibrado a vacío por mediciones con aire en la cámara de permeación.

2.5. Resultados y Análisis de la Membrana Polimérica

La primera etapa de síntesis para la obtención del monómero implica una reacción del tipo Diels-Alder. Se pone en contacto dicitopentadieno y anhídrido maléico, el primero funge como dieno mientras que el otro como dienófilo. La reacción queda esquematizada en la figura (2.10).

Se establece que el rendimiento del anhídrido de norbornileno aumenta cuando se obtiene la configuración *endo*, si ésta queda controlada cinéticamente. Cuando el dieno y el dienófilo se aproximan el uno a otro en una reacción de Diels-Alder [38], la mejor superposición de orbitales π del doble enlace se logra cuando los reactivos se encuentran

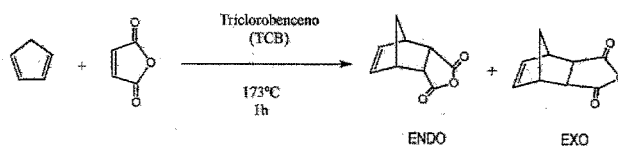


Figura 2.10: Obtención del anhídrido norbornileno-5,6-dicarboxílico, a través de una reacción de cicloadición tipo Diels-Alder.

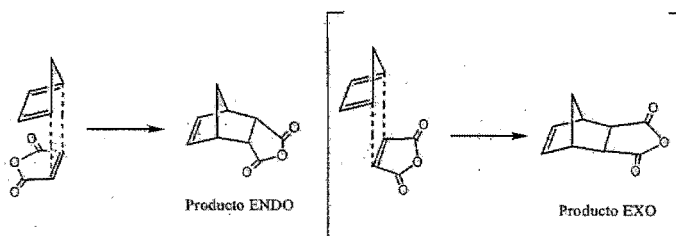


Figura 2.11: Acercamiento de los orbitales del dieno al dienofilo para obtener el producto endo y exo respectivamente.

uno directamente encima del otro, una configuración que da por resultado el producto *endo* y no el *exo*.

Para el caso de obtener un mayor contenido del estereoisómero *exo* es necesario aumentar la temperatura, ya que es más estable esta configuración en la molécula, en este caso los orbitales están más alejados uno del otro y se tiene que dar mayor energía para acercarlos y generar así la configuración *exo*, observemos la figura (2.11).

Después el anhídrido dicarboxílico de norbornileno se hace reaccionar con la ciclohexilamina en un medio no polar para obtener el ácido ámico, la reacción se muestra en la figura (2.12):

Posteriormente el ácido ámico se cicliza para obtener la imida correspondiente como se muestra en la figura (2.13). En el espectro de IR del ácido ámico (ver anexo II)

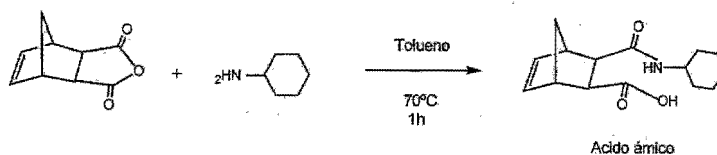


Figura 2.12: Obtención del ácido amino a través de una reacción de adición nucleofílica. A partir de anhídrido norbornileno-5,6-dicarboxiimida y ciclohexil amina.

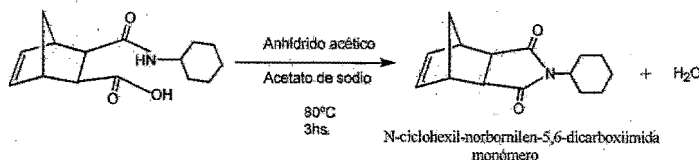


Figura 2.13: Ciclización del ácido amino para obtener el monómero N-ciclohexil-norbornileno-5,6-dicarboxiimida.

observamos que están presentes la señal del ácido carboxílico (banda ancha en la zona 3500-2500 cm^{-1} ; 3268.97, 2934.54, 2854.22 (ν O-H)) y la amida secundaria (3324.97 cm^{-1}) grupos funcionales que pertenecen al ácido amino mientras que en el espectro del monómero N-ciclohexil-norbornileno-5,6-dicarboxiimida desaparece la señal del ácido carboxílico y la señal de la amida secundaria, y aparece la señal de la imida (3324.97 N-H cm^{-1}) lo que indica la ciclización del ácido amino a través de una deshidratación.

Se continuó después la polimerización del monómero en presencia del catalizador de alquilideno de rutenio a temperatura ambiente, la reacción se muestra en la figura (2.14). De acuerdo con el espectro de RMN- ^1H (ver anexo II) se encuentra una configuración del polímero N-ciclohexil-norbornileno-5,6-dicarboxiimida (PCH) *exo* - *endo* del 45-55 respectivamente, que corresponden a las señales (*a*) *trans* y (*a*) *cis* que aparecen con desplazamiento correspondiente a 5.504 y 5.741ppm, cada uno integra para 1H, con área bajo la curva de

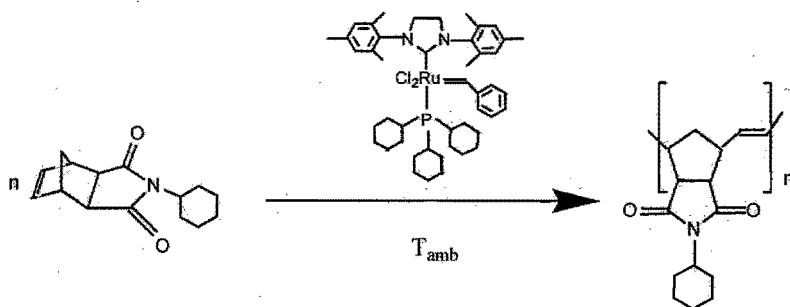


Figura 2.14: Reacción de polimerización del monómero N-ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida en presencia del catalizador de rutenio.

1.18 y 1.44 respectivamente, la suma es 2.62, este valor corresponde al 100 % de configuración *cis* y *trans*, por lo que se obtiene fácilmente el porcentaje para la configuración *exo* y *endo* presentes en el polímero.

El mecanismo de reacción para la polimerización se muestra en la figura (2.15). En (1) se muestra el complejo pentacoordinado de rutenio, enseguida se disocia el ligando de triciclohexilfosfina, dando lugar a la formación del complejo tetracoordinado (2), con un enlace de coordinación vacante donde se enlaza la olefina monomérica (3), generando el intermediario metalciclobutano (4), para promover la apertura del anillo (5), el metal del complejo generado puede enlazarse nuevamente otra olefina monomérica y así sucesivamente para formar la especie polimérica (6).

El análisis por Rayos X se realizó a los polímeros: N-ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida (PCH) y N-ciclopentil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida (PCP), para conocer si son o no materiales amorfos. También para obtener el parámetro *d* que corresponde al pico de máxima intensidad el cual da la distancia interplano característica.

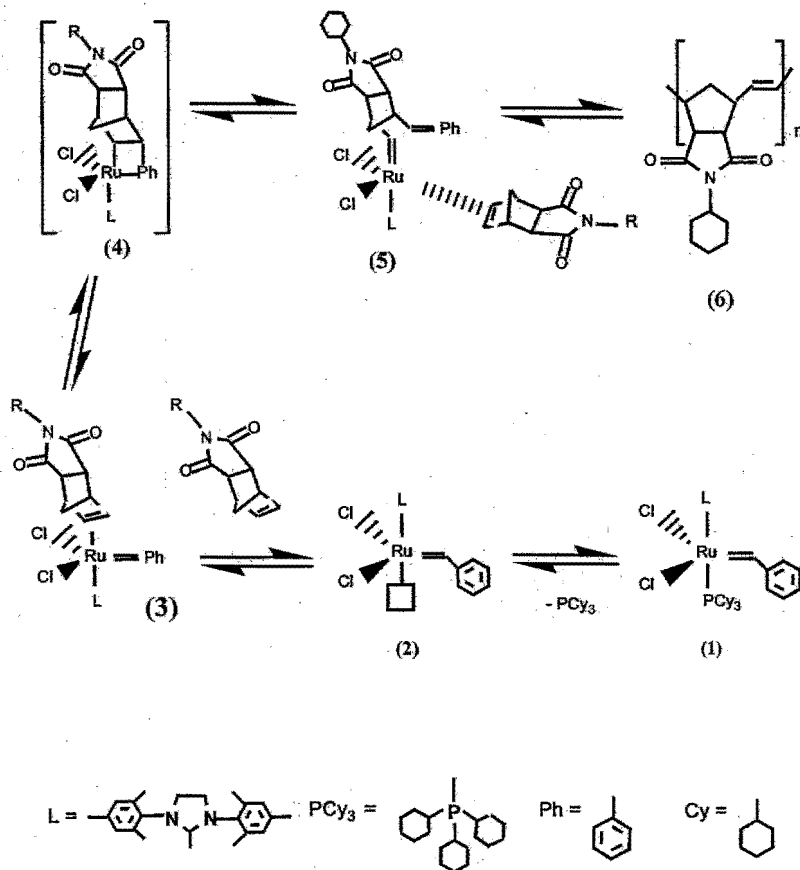


Figura 2.15: Mecanismo establecido para la polimerización ROMP en presencia del catalizador cloruro de triclorhexilfosfina [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5dihidromidazol-2-ilideno]bencilideno rutenio(IV).

Se observa que el espectro para el PCP y el PCH es representativo de un material amorfo ver figura (2.16) y (2.17), la banda ancha en la región 2θ es característica de este tipo de materiales. Los polímeros PCP y PCH son materiales amorfos, lo que supone que el fenómeno de difusión en este tipo de membrana es posible ya que no hay un arreglo ordenado de tipo cristalino entre las cadenas lo que genera volumen libre entre las mismas.

En cada espectro observamos que los picos de mayor intensidad corresponden a un valor en la región 2θ , a partir de estos se calcula la distancia interplanar, los valores se muestran en la tabla 2.3 para los polímeros PCP y PCH respectivamente.

La distancia interplanar se calcula a partir de la ecuación:

$$d = \frac{\lambda}{2 \text{sen } \theta}$$

Tabla 2.3 Distancias interplanares para los polímeros PCP y PCH.

Polímeros	2θ	θ	$\text{sen } \theta$	$\lambda(\text{Å})$	$d(\text{Å})$
PCP	17.801	8.9005	0.1547	1.5418	4.9788
PCH	17.605	8.8025	0.1530	1.5418	5.0337

La distancia interplanar (d) de los polímeros resultó mayor para el polímero PCH lo cual concuerda con que la permeabilidad de éste es mayor que la del polímero PCP que tiene un menor valor de d .

Los resultados obtenidos en cuanto al análisis mecánico del polímero PCH y PCP [36] se muestran en la tabla 2.4.

En base a estos resultados podemos aseverar que el polímero puede ser utilizado como membrana, ya que puede soportar presiones suficientemente altas para difundir moléculas gaseosas a través de ella, a esto tenemos que sumar otros factores como: manejo

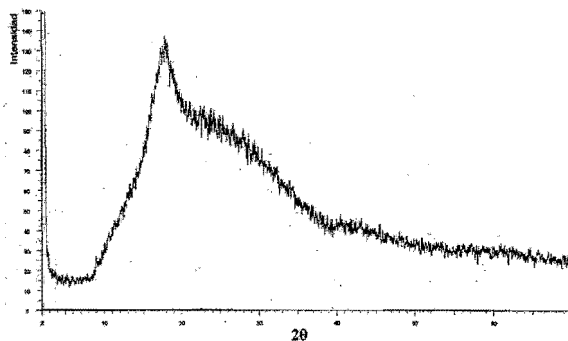


Figura 2.16: Difractograma de Rayos X para el polímero N-ciclopentil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida PCP, se observa una banda ancha típica de un material amorfo.

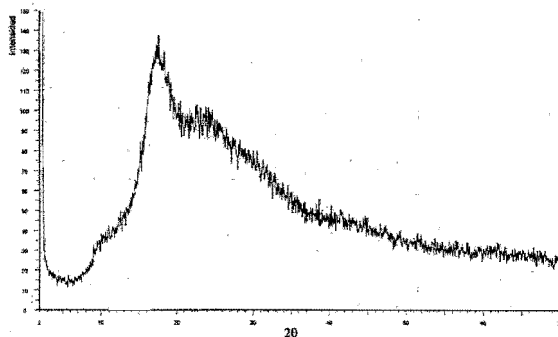


Figura 2.17: Difractograma de Rayos X para el polímero del polímero N-ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida PCH, se observa una banda ancha típica de un material amorfo.

de la membrana, manipulación en el equipo al que se encuentra sometida, temperatura de trabajo, entre otros.

Tabla 2.4 Resultados de las pruebas mecánicas realizadas a los polímeros.

Polímero	Propiedades mecánicas	
	Resistencia a la tensión (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PCH	42	1232
PCP[35]	66.3	1528

Los resultados obtenidos del análisis térmico (TGA) y (TMA) se muestran en la tabla 2.5.

Tabla 2.5 Resultados de las pruebas térmicas realizadas a los polímeros.

Polímero	Propiedades térmicas	
	Temp. de descomposición (T_d)°C	Temp. de trans. vítrea (T_g)°C
PCH	400	167
PCP[35]	434	151

De acuerdo a los valores experimentales de temperatura de descomposición(T_d) es de 400°C para PCH, alcanzando su máximo en 455.94°C, como se muestra en la figura (2.18). Y de acuerdo al análisis termomecánico (TMA) se determina que la temperatura de transición vítrea(T_g) es de 167°C, ver figura (2.19). En base a los valores obtenidos, podemos decir que; estos polímeros pueden ser utilizados como membranas, ya que pueden estar sometidos a diferentes temperaturas de trabajo sin perder sus propiedades físicas, puesto que; en general las condiciones de trabajo a la que se somete una membrana para separación de gases son temperaturas arriba de 20°C, en general se trabaja a una temperatura de 35°C. De acuerdo a los valores de T_g , estos polímeros se encuentran en estado amorfo, y está presente un volumen libre (ver capítulo 1), en el cual se puede dar el transporte de las moléculas del gas para difundirse a través de la membrana polimérica. Se han sintetizado

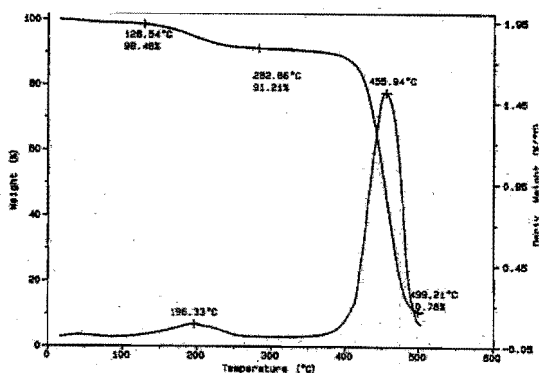


Figura 2.18: Análisis Termogravimétrico (TGA) para la determinación de la temperatura de descomposición (T_d) del polímero PCH, resultando de 400°C alcanzando su máximo en 455.94°C.

otros polímeros de tipo norbornileno y se informan temperaturas de transición vítrea dentro del intervalo, justamente arriba de 150°C, y para algunas ya se han reportado coeficientes de transporte para gases [27][28][35].

En cuanto al análisis por GPC para determinación del peso molecular promedio del polímero de PCH resulta: $M_n = 4.0 \times 10^5$. Comparado con otros polinorbornilenos sintetizados por esta vía, los valores obtenidos se encuentran dentro del intervalo de pesos moleculares reportados [27][28][35]. Y este valor del peso molecular está en concordancia con un valor de T_g alto, ya que la T_g depende del peso molecular.

Se realizó el análisis por microscopía de fuerza atómica del polímero con la intención de conocer la superficie del polímero. En la figura (2.20) se observa la micrografía del polímero (PCH) a 100nm, y en la figura (2.21) se muestra nuevamente la imagen con información detallada. Las dimensiones de la parte analizada corresponde a 404 x 404nm. En lo referido a la información de la imagen se muestra que la superficie analizada es de 165198

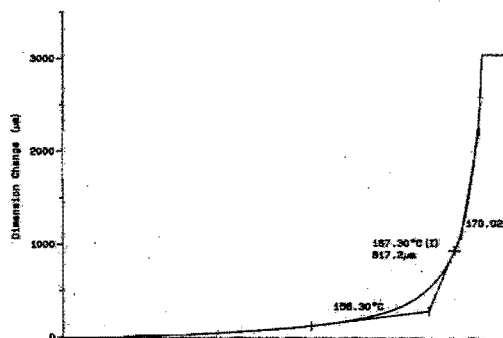


Figura 2.19: Análisis de termomecánico (TMA) donde se observa que la transición vítrea (T_g) es de 167.30°C para el polímero PCH.

nm^2 , el grado de rugosidad corresponde a (Ra) y (Rz) 2.64nm y 14nm respectivamente, y el promedio de rugosidad (RMS) resulta 3.18nm . En cuanto a ($P - V$) corresponde a la diferencia entre el pico más alto y más bajo. Referente al perfil de información ($Z1$) y ($Z2$) corresponden a los puntos analizados, y ($Z1 - Z2$) a la diferencia en cuanto a posiciones de cada pareja de puntos considerados, expresado en nm , en una escala de 0 a 14nm , el valor más grande corresponde a 9.42nm para el pico más alto, y el largo está referido a la distancia que hay entre cada pareja de puntos, de una distancia total de 566nm .

Lo que podemos decir de este estudio, es que la topografía del polímero, resulta como la de una membrana típicamente densa [23], no hay poros, es uniforme (*una sola fase*) y continua en la escala muestreada ($0 - 566\text{nm}$).

En cuanto a las películas preparadas de los polímeros de PCP y PCH para su caracterización como membranas para separación de gases. Se determinaron los parámetros característicos de transporte: el coeficiente de difusión, permeabilidad y solubilidad, para los gases: He , O_2 , N_2 , CH_4 y CO_2 . Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.6

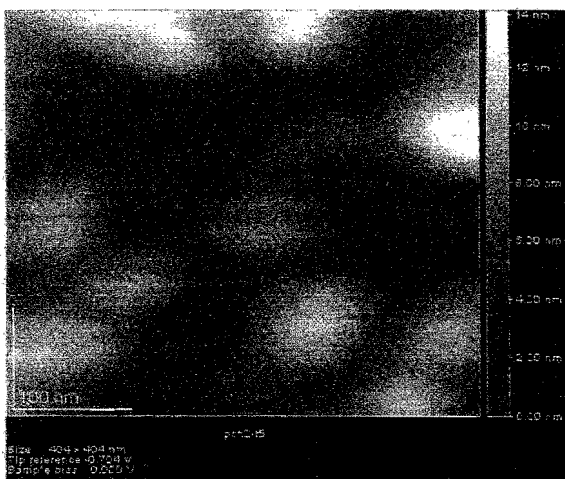


Figura 2.20: Micrografía de FMA de la película del polímero PCH.

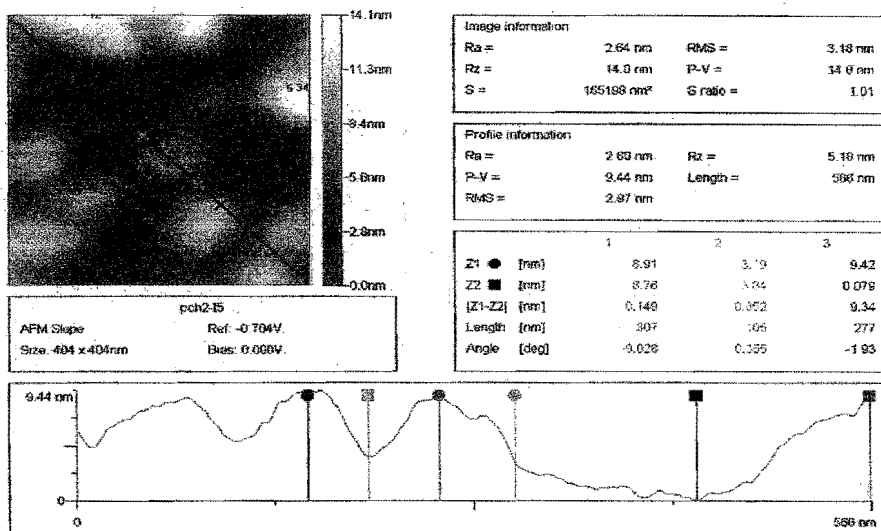


Figura 2.21: Gráfico de FMA del perfil de la película de PCH.

y 2.7 para las membranas de PCP con configuración [35] *exo/endo* de 40/60 y el PCH con configuración *exo/endo* de 45/55 respectivamente.

Tabla 2.6 Coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad del (PCP).

Coeficientes	Gases				
	He <i>2atm</i>	O ₂ <i>2atm</i>	N ₂ <i>10atm</i>	CH ₄ <i>10atm</i>	CO ₂ <i>10atm</i>
P	15.43	1.91	0.46	0.63	8.85
D x 10 ⁸	-	3.99	2.18	0.69	5.95
S x 10 ³	-	4.79	2.09	9.10	14.87
Unidades:	P (Barrer), D (cm ² /s), S ($\frac{\text{cm}^3 \cdot (\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{cm.Hgs}}$)				

El orden de los coeficientes de permeabilidad indica ser el siguiente:

$$P_{\text{He}} > P_{\text{CO}_2} > P_{\text{O}_2} > P_{\text{CH}_4} > P_{\text{N}_2}$$

Esta secuencia está determinada por el diámetro cinético de los gases. Una comparación con otros polinorbornilenos [22] indica que la presencia del grupo ciclopentil, disminuye los coeficientes de permeabilidad en comparación con los que tiene un grupo ciclohexil en la misma posición, mientras que los valores del coeficiente de permeabilidad son similares a los que tienen un grupo funcional adamantilo o bencilo. La disminución de permeabilidad se asigna a un mayor empaquetamiento intermolecular debido a la presencia del grupo ciclopentil. El coeficiente de difusión muestra la misma tendencia y se atribuye al tamaño cinético de los gases que siguen el orden de menor tamaño, mayor difusividad. Considerando algo que resulta interesante es que los gases CH₄ y CO₂ muestran los más altos coeficientes de solubilidad, lo que indica una mayor afinidad de dichos gases con el polímero.

Para el caso de la membrana de PCH el orden de permeabilidad es el mismo que para el polímero PCP que contiene el grupo ciclopentil.

Algo que resulta interesante en este polímero, es que el gas CH₄ en particular

muestra un coeficiente de solubilidad mayor que el de CO_2 , lo que indica una mayor afinidad entre el metano y el polímero, por otra parte, existe una mayor interacción del gas CH_4 con el polímero que contiene el grupo ciclohexil que en el caso del polímero que contiene al ciclopentil.

Tabla 2.7 Coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad del (PCH).

Coeficientes	Gases				
	He 2atm	O ₂ 2atm	N ₂ 10atm	CH ₄ 10atm	CO ₂ 10atm
P	24.9	2.3	0.43	0.90	9.23
D x 10 ⁸	-	4.9	1.86	0.55	15.42
S x 10 ³	-	4.6	2.31	16.3	5.98
Unidades:	P (Barrer), D (cm ² /s), S ($\frac{\text{cm}^3 \cdot (\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}}$)				

A partir de las permeabilidades de los gases se determinaron las selectividades o permselectividades (α) para la pareja de gases considerados, y se hizo para cada polímero; PCP y PCH, los valores obtenidos se muestran en la tabla 2.8.

La selectividad se determina a partir del cociente de permeabilidades de las distintas parejas de gases y se determinaron para cada membrana de polinorbornileno utilizada, PCH y PCP. Las permeabilidades se consideraron para el CO_2 con respecto a cada gas utilizado. El valor más alto de α corresponde a las parejas CO_2/CH_4 y CO_2/N_2 para las membranas de PCP y PCH respectivamente. Si se requiriera en una mezcla de gases la separación de CO_2 de N_2 , ésta puede ser eficiente, debido a la diferencia de velocidades de permeabilidad que presentan entre sí los gases, ya que tendrán tiempo suficientemente para su separación, de la mezcla que los contiene. Podemos ver que para el caso de la pareja N_2/CH_4 , la selectividad es muy baja (del orden de 0.477 y 0.73 para el PCH y el PCP respectivamente) lo que limitaría su separación efectiva a través de estas membranas.

Se recopilaron datos de permeabilidad para obtener las selectividades de la pare-

ja CO_2/CH_4 , para otras membranas de tipo polinorbornileno haciendo una comparación para relacionar a groso modo los coeficientes de permeabilidad y selectividad, los datos se muestran en la tabla 2.9.

Tabla 2.8 Selectividades para el CO_2 con relación a diferentes gases.

Membrana	Selectividades			
	$\alpha = P_{CO_2} / P_{He, O_2, N_2, CH_4}$			
<i>exo / endo</i>	CO_2/He	CO_2/O_2	CO_2/N_2	CO_2/CH_4
PCF (40/60)	0.574	4.6	19.24	14.01
PCH (45/55)	0.37	4.01	21.47	10.25

Tabla 2.9 Selectividades para el CO_2 con relación a cada gas considerado.

Membrana	Selectividades $\alpha = P_A / P_B$		
	P_{CO_2} / P_{O_2}	P_{CO_2} / P_{N_2}	P_{CO_2} / P_{CH_4}
PCF (40 <i>exo</i> / 60 <i>endo</i>)	4.6	19.24	14.01
PCH (45 <i>exo</i> / 55 <i>endo</i>)	4.01	21.47	10.25
9a(<i>exo</i>) ⁵	7.94	36.9	21.2
9b(<i>exo</i>) ⁵	8.5	29.7	16.17
9c(<i>exo</i>) ⁵	5.3	16.8	14.47
10c (70m/30n) ⁵	4.23	13.55	8.47
10c(50m/50n) ⁵	4.22	23.23	12.2
3a (50m/50n) ⁶	6.2	29.24	22.74

En la figura (2.22) se muestran la selectividad del CO_2/CH_4 en función de la P_{CO_2} para un grupo de polinorbornilenos sintetizados previamente [27][28].

Los resultados expresados en esta gráfica muestran que para algunas membranas la selectividad es muy alta pero la permeabilidad es baja (3a), pero en otras membranas ocurre lo contrario (9b), esto indica que el compromiso que se debe establecer para las aplicaciones tecnológicas en equipos operando para separar gases es considerar una selectividad alta, a la vez que la permeabilidad sea elevada, lo cual corresponde a la membrana (9a).

⁵Donde 9a, b y c, son polinorbornilenos con grupo bencilo, ciclohexil, adamantil y configuración *exo*. Mientras que 10c (70/30) y 10c (50/50) son copolímeros (polinorbornileno con grupo adamantilo/norbornileno)[28]

⁶Donde 3a (50/50) es un copolímero *exo* de polinorbornileno(con sustituyente bencilo)/norbornileno[27].

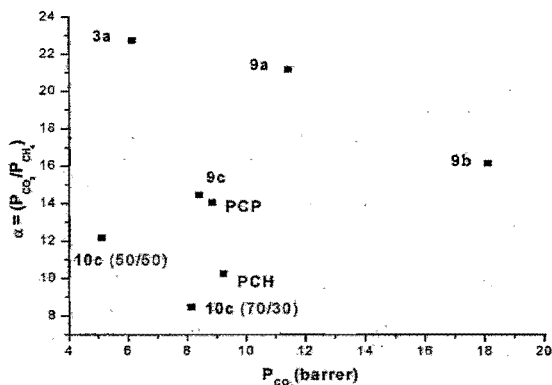


Figura 2.22: Selectividad de la pareja de gases CO_2 y CH_4 , representado como el cociente de sus permeabilidades, P_{CO_2}/P_{CH_4} , en función de la permeabilidad del CO_2 . [$1 \text{ barrer} = 1 \times 10^{-10} (\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm} / \text{cm}^2 \text{cm.Hg.s})$]. Los polímeros (9a), (9b), (9c) y (10c) [28] y (3a) [27].

Los datos que se informan en este trabajo, los polímeros PCP y PCH, tienen valores abajo del dato (9a). Por lo que, el resultado óptimo establecido hasta ahora usando membranas de polinorbornileno radica en la inclusión del grupo bencilo en la imida que está como sustituyente lateral de la cadena polimérica, dado en la membrana 9a. En esto se señala la superioridad de entre los incluyentes de grupos laterales, por donde se podrá proponer avances en futuras investigaciones en el campo de este tipo de membranas.

Capítulo 3

Mecanismos de Difusión del Gas Penetrante en Membranas Poliméricas Densas.

Ahora bien, para iniciar con este capítulo es necesario retomar el coeficiente de difusión obtenido para el modelo de barreras de energía para describir el proceso difusivo en una membrana polimérica densa, tal como fue expuesto en el capítulo 1. Se dará esta expresión en términos de la energía de activación y enseguida se analiza la dependencia de dicha energía en términos de la estructura química de membranas poliméricas densas y del diámetro cinético de los gases.

De acuerdo al modelo de barreras se tiene que la difusividad (ecuación 1.26) depende de k_0 , es decir; de la razón de transición de las moléculas del gas penetrante en la primer barrera de energía:

$$D = \lambda^2 k_o$$

De acuerdo a la dependencia de k_o con la presión, se estableció que la energía libre depende únicamente de la energía de activación, ya que se consideró el caso en que el efecto de las fuerzas externas son cero. Entonces tenemos que:

$$\Delta G_o^+ = E_p^+$$

Donde:

E_p^+ : es la energía de activación para el proceso de la difusión por saltos.

Podemos reescribir la ecuación(1.2) para k_o^1 de la siguiente forma:

$$k_o = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{E_p^+}{RT}}$$

Ahora bien considerando la dependencia del coeficiente de difusión con el volumen libre(FV) de acuerdo a la expresión propuesta por W.M. Lee[38]:

$$D = D_0 e^{-\frac{B}{FV}}$$

Salvo la igualdad de los factores preexponenciales la siguiente identificación es posible:

$$\frac{E_p^+}{RT} = \frac{B}{FV}$$

¹La expresión para k_o establecida en el capítulo 1, corresponde a la ecuación (1.2).

La expresión anterior muestra que en tanto las moléculas del gas penetrante tengan volumen libre para moverse es menor la energía de activación para la difusión de dichas especies.

Ahora bien habiendo relacionado el coeficiente de difusividad obtenido para el modelo de barreras de energía en términos del parámetro B , se analizará la dependencia de éste frente a otras propiedades de la membrana y el diámetro cinético de los gases penetrantes, considerando para este análisis datos publicados de coeficientes de difusión para membranas poliméricas densas.

3.1. Efecto del Volumen Libre en el Coeficiente de Difusión.

De acuerdo al trabajo pionero de W. M. Lee [38] y otros trabajos experimentales [39][40] y de simulación [16], se encuentra que el comportamiento del coeficiente de difusión de gases en membranas poliméricas densas presenta una dependencia con el volumen libre (FV) en la forma siguiente:

$$D = D_0 e^{-\frac{B}{FV}} \quad (3.1)$$

El volumen libre (FV) queda establecido como:

$$FV = V - V_0 \quad (3.2)$$

Donde:

V : volumen específico medido del polímero [cm^3/g]

V_0 : volumen ocupado a 0°K , establecido por la relación de Bondi, $V_0 = 1,3V_W$

V_W : volumen de Van der Waals²

B : parámetro relacionado con la estructura química del polímero

D_0 : es el factor preexponencial.

La relación (3.1) deja de manifiesto que la difusividad depende del volumen libre la cual es consistente con la "teoría de volumen libre", como se especifica a continuación.

De acuerdo a la teoría de volumen libre [23][41] la ecuación (3.3) expresa la dependencia de la viscosidad con el FV para materiales amorfos. Se considera el caso particular de materiales poliméricos vítreos, utilizados en este trabajo.

$$\eta_0 = Ae^{\left(\frac{B}{FV}\right)} \quad (3.3)$$

El parámetro de la viscosidad (η_0) se relaciona con el coeficiente de difusión de acuerdo con la relación de Einstein:

$$D = \frac{kT}{6\pi\sigma\eta_0} = \frac{kT}{6\pi\sigma A} e^{\left(-\frac{B}{FV}\right)} \quad (3.4)$$

Donde:

σ : diámetro efectivo o cinético de las moléculas del gas penetrante

η_0 : viscosidad intrínseca del polímero

T : temperatura

k : constante de Boltzman

De la ecuación (3.4) se obtiene que D_0 (expresado como el factor preexponencial en la ecuación (3.1) puede quedar definido como: $\frac{kT}{6\pi\sigma A}$.

² V_W obtenido considerando las contribuciones de las moléculas del polímero por grupos.

Interpretación del volumen libre como factor del proceso difusivo.

Se establece la dependencia de la difusividad con la magnitud del FV sustentada por la "teoría de volumen libre", esta relación refleja que la difusión de moléculas del gas penetrante se establece por un camino continuo, lo cual proporciona una imagen física que aparentemente se contradice con el mecanismo de difusión por saltos establecido en el modelo de barreras, donde las moléculas tienen que superar una barrera de energía para trasladarse de un sitio a otro, tal como quedo explicado en el capítulo uno.

Ahora plantearemos esta aparente contradicción en los siguientes términos:

i) En primer instancia, el FV determina la función difusiva que es independiente de la estructura química, donde las moléculas del gas penetrante buscan las conexiones entre los espacios vacíos para difundirse, tal como si fuese un medio poroso. Este tipo de migración interna no necesariamente requiere de una energía de activación.

ii) Por otro lado en el caso de la difusión como proceso térmicamente activado, las moléculas tienen un tiempo de residencia en los sitios y desde ahí avanzan por medio de saltos de un sitio a otro de la membrana [10].

La solución a esta contradicción se establece de la siguiente manera:

La conexión que hace compatible a las dos imágenes planteadas, es utilizando el concepto de "sitio"[23]. El "sitio" tiene la característica de estar formado por un cúmulo de *espacios libres* que se forman alrededor de los monómeros que son parte de las cadenas poliméricas. En estos sitios es posible definir una concentración en cada punto de la membrana. De esta manera el concepto de "sitio" esta en consistencia con la termodinámica, porque hace posible la descripción de puntos de sorción en la membrana (cap. 1). El

"sitio" también está en consistencia con la cinética y dinámica del mecanismo de la difusión por saltos porque de acuerdo a los resultados de modelos de simulación de dinámica molecular (*MD*)[16][45] han mostrado que el mecanismo difusivo de las moléculas del penetrante se realiza por medio de saltos alrededor de una barrera. Lo que viene a reforzar la idea de la difusividad como un proceso térmicamente activado establecida en el modelo de barreras, donde se supone que las moléculas del gas penetrante tienen un tiempo de residencia en un sitio y luego saltan a otro (establecido por una razón de transición) debido a la presencia de fluctuaciones térmicas que provoquen una redistribución del volumen libre facilitando el proceso difusivo.

De esta manera se propone la imagen en la cual *FV* se distribuye en los sitios localizados dentro de la membrana, lo que permite descartar el mecanismo de difusividad como un camino continuo como si fuese un medio poroso, y entonces se valida el mecanismo propuesto de la difusión por saltos en términos de la teoría de volumen libre.

Ahora bien, a continuación se muestra el efecto del *FV* en la difusividad, para ello se realizó una recopilación de coeficientes de difusión publicados para membranas densas, de tipo polisulfona y polinerbornileno. Se analiza la dependencia del coeficiente de difusividad (*D*) en función de la fracción del volumen libre (*FFV*), donde:

$$FFV = \frac{V - V_0}{V}$$

FFV : es la fracción de volumen libre

a) **Difusividad en membranas tipo polisulfona.** En la figura (3.1) se muestra la difusividad del gas CO_2 en membranas de polisulfona [42]. A partir de la estructura

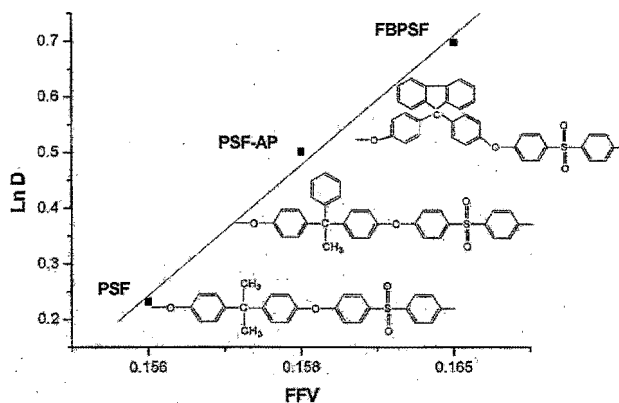


Figura 3.1: Difusión del gas CO₂ en membranas de tipo polisulfona. Efecto del sustituyente lateral en FV, entre más voluminoso más abre las cadenas poliméricas y en consecuencia se genera mayor volumen libre. Obsérvese que la cadena principal de los polímeros es la misma lo único que varía es la naturaleza del sustituyente lateral.

química de las membranas vemos que la diferencia de sus estructuras radica en el sustituyente lateral. En el caso del sustituyente de tamaño más grande, es fácil imaginar que se abren más las cadenas del polímero y en consecuencia se genera mayor *FFV*, lo cual tiene un efecto directo en el aumento de *D*. En la tabla 3.1 se muestran algunos parámetros físicos de las membranas utilizadas.

Tabla 3.1 Algunos parámetros físicos de membranas de polisulfona.

Polisulfona	T _g (°C)	FFV	D x 10 ⁸ (cm ² /s)
PSF	186	0.156	1.26
PSF-AP	214	0.158	1.65
FBPSF	277	0.165	2.01

b) Difusividad en membranas tipo polinorborenilo. En membranas de politrimetilsilicionorborenilo (PTMSNB)[43] se analiza la difusividad en función del volumen libre a partir de la configuración *cis* que esta presente en el polímero.

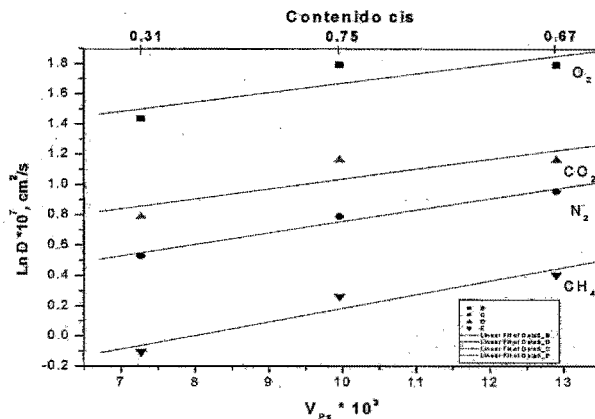


Figura 3.2: Difusividad en función del volumen libre de regiones amorfas (V_{P_s}) para el polímero (PTMSNB)[43] considerando sus configuraciones *cis* y *trans*.

En la figura (3.2) se observa que el coeficiente de difusión aumenta conforme lo hace el FV de las regiones amorfas (V_{P_s}). A su vez el volumen libre de dichas regiones depende del porcentaje de la configuración *cis* y *trans* presentes en las cadenas del polímero. Pero no de manera progresiva, ya que para un valor de configuraciones intermedias (0.67) se observa un máximo de volumen libre y en consecuencia de difusividad. Esto puede ser debido a que se presenta una mayor dificultad para producir empaquetamientos de cadenas con configuraciones de igual proporción *cis* o *trans*, produciendo regiones amorfas por excelencia. En cambio un mayor porcentaje de cualquiera de las configuraciones permite acercamientos mayores entre las cadenas y produce regiones más ordenadas. En consecuencia el volumen libre disminuye y también la difusividad.

De esta forma se muestra que el efecto del volumen libre en la difusividad de partículas penetrantes en membranas poliméricas densas, queda asociado exclusivamente a

regiones amorfas.

3.2. Efecto de la Movilidad Intrasegmental de Cadena en el Coeficiente de Difusión.

La energía de activación que requieren las partículas del penetrante en el proceso difusivo por saltos queda establecida de la siguiente forma:

$$\frac{E_P}{kT} = \frac{B}{FV} \quad (3.5)$$

De esta forma la energía de activación depende del inverso del volumen libre, lo cual proporciona una imagen propia en la que un empaquetamiento muy denso de las cadenas poliméricas disminuye el FV e incrementa la energía de activación.

Se ha indicado en los estudios de simulación [16] por computadoras que para una membrana con un FV establecido, la barrera de energía de los saltos de un sitio a otro depende de la movilidad intrasegmental tanto a temperaturas (T) mayores que T_g ($T > T_g$) ó T menores que T_g ($T < T_g$). Este efecto se manifiesta con la presencia de fluctuaciones térmicas, las cuales producen una redistribución del volumen libre intermolecular. La redistribución oportuna del FV reduce la energía de activación que requieren las partículas para transitar de un sitio a otro. De hecho, la teoría dual prescribe la separación de sitios en dos tipos, los de Henry y los de Langmuir, que se manifiestan con la diferencia de razones de transición de las moléculas del penetrante en los dos tipos de sitios. En la figura (3.3) se muestra un esquema de la representación energética para los diferentes sitios.

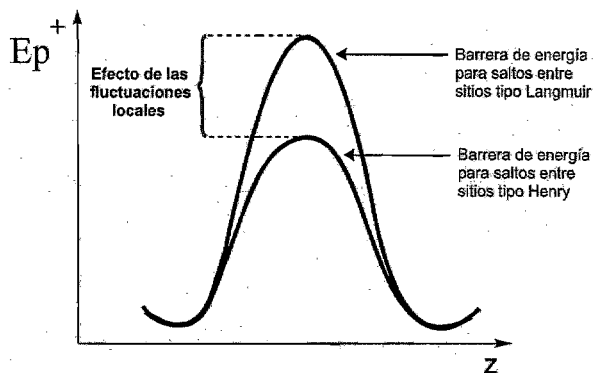


Figura 3.3: Representación de la energía que necesitan las moléculas para pasar de un sitio a otro. Una alta movilidad intrasegmental de la cadena favorece la difusión debido a un decremento de la energía libre local de activación (Ep^+). Z representa la coordenada de avance de la difusión (es una distancia).

Como consecuencia de la presencia de los dos tipos de sitios (*Henry y Langmuir*) en una membrana vítrea, hay dos canales difusivos con diferentes razones de transición. De ahí que el resultado observado del coeficiente de difusión corresponde a un promedio de dinámica, que resulta de los dos procesos. Dicho promedio reflejará el efecto de la estructura de la membrana, pues toma en cuenta la *densidad de los sitios* (número de sitios por unidad de volumen) de cada clase.

Por otra parte, la energía de activación depende de B , lo cual expresa el efecto de la dependencia de la estructura química del polímero. Dicho coeficiente será menor cuanto mayor sea la movilidad intrasegmental que tengan las cadenas poliméricas. La *movilidad intrasegmental*³ es debida a la rotaciones internas de las unidades que conforman la cadena del polímero. Corresponde a rotaciones moleculares alrededor de los enlaces de las unidades

³Y. Mi, S.A. Stern and S. Trohalaki, Elsevier Science Publishers(1993) 41-48. Perepechko I.I., An Introduction to Polymer Physics, Mir Publishers Moscow (1978).

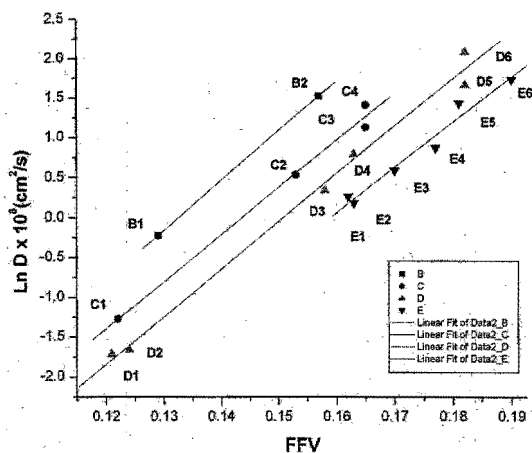


Figura 3.4: Dependencia del coeficiente de difusión frente al volumen libre para el gas CO₂ basado en membranas de tipo poliimida. Recopilación de datos publicados por Stern[2].

monoméricas.

Difusividad en membranas tipo poliimida

Se analiza a la difusividad en términos del volumen libre y la movilidad intrasegmental, para membranas de tipo poliimida[2].

En la figura (3.4) se muestra la difusividad del gas CO₂ en función de la fracción de volumen libre (FFV).

En la gráfica, se observa que los datos se distribuyen en rectas que son paralelas, tal como se verá esto depende de la movilidad intrasegmental de las cadenas poliméricas, lo que afecta notablemente el coeficiente de difusión, ya que al aumentar la movilidad intrasegmental la difusividad del permeante aumenta, y disminuye cuando dicha movilidad es limitada.

Hay dos aspectos básicos que se detectan al analizar la gráfica: los puntos que quedan correlacionados en una recta y otra, la característica que hace levantar o bajar un punto dentro de la gráfica. Esto se discute con relación a la figura (3.5), donde las flechas indican la dirección en que se mueven los puntos debido al aumento de movilidad intrasegmental o aumento de FFV . Las identificaciones de los puntos se dan en la tabla 3.2. Y su estructura química queda representada en la figura (3.6).

A continuación se mencionan algunos ejemplos:

(a) Considerando los puntos B1 y B2 de la figura (3.4), puede generarse una mayor movilidad intrasegmental[2][23] en el polímero PMDA-pp'ODA (B1) que en BPDA-BAHF(B2), ya que B1 contiene ligandos ODA que es determinante en la movilidad intrasegmental, comparado con BPDA-BAHF (B2), el cual contiene ligandos $-C(CF_3)_2-$ que restringen los movimientos intrasegmentales y en consecuencia hay limitaciones de movimiento en la cadena. Por otro lado el ligando en B2 es muy voluminoso lo que dificulta el empaquetamiento entre las cadenas y en consecuencia, provoca un aumento en la difusividad[2]. El efecto del sustituyente lateral es el que está predominando en la difusividad.

(b) En los puntos C4 y E1, el polímero PMDA-BAPHF (C4) con respecto a 6FDA-mp'ODA (E1), contiene más susituyentes de tipo R-O-R, que confieren movilidad intrasegmental lo que provoca un aumento en la difusividad comparado con E1, pero ambos polímeros contienen un grupo $-C(CF_3)_2-$ que dificulta el empaquetamiento de cadenas generando mayor volumen libre, que practicamente es el mismo para ambas membranas. En suma el efecto de movilidad intrasegmental es el que marca la diferencia de difusividades.

(c) Ahora tomando los puntos D6 y E6, observamos que 6FDA-BAHF (D6)

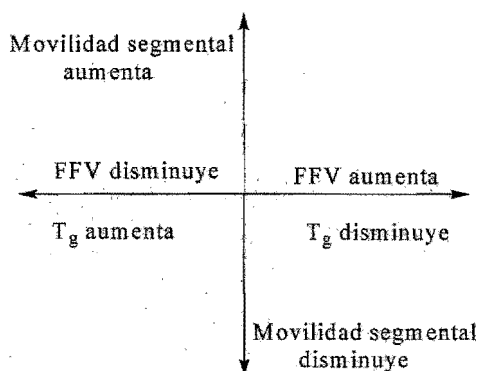


Figura 3.5: Estructuras de membranas tipo poliimida fluoradas y no fluoradas, utilizadas en la gráfica 3.4.

tiene una mayor difusividad debido a que los ligantes $-O-$ presentes, no están restringidos para moverse, y puede haber más movilidad intrasegmental en la cadena con respecto a 6FDA-BATPHF(E6) que tiene sustituyentes fluorados $-CF_3$, en una posición que limita el movimiento de los ligandos $-O-$ [23], aunque tiene mayor volumen libre, presenta una menor difusividad, por que el efecto de la movilidad intrasegmental resulta el factor predominante.

Se observa que el efecto del volumen libre en la difusividad sigue la tendencia, donde: a mayor volumen libre la difusividad aumenta y disminuye cuando éste se reduce. Por otra parte observemos que la variación del FV es efecto de la cercanía o alejancia de la temperatura de operación con respecto Tg del polímero (ver cap. 1). En general la temperatura de operación T para la determinación de la difusividad se encuentra por abajo de Tg . La relación observada en los datos es que al acercarse T a la Tg del material, tiene mayor volumen libre, pero si T está muy por abajo de la Tg habrá menor FV . Esto es lo que se establece en la figura (3.4) con respecto a las líneas horizontales. Y por lo tanto el

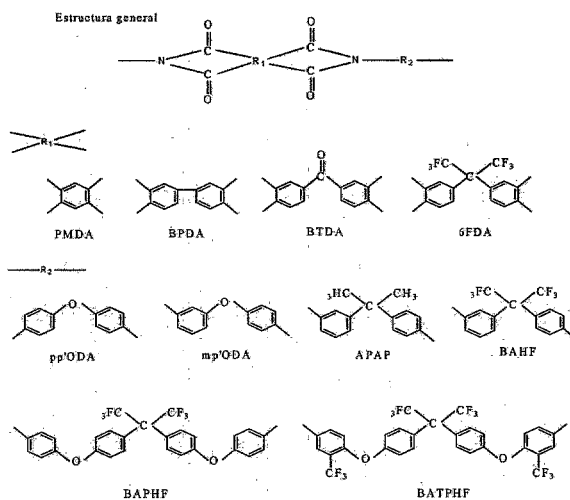


Figura 3.6: Estructuras químicas de poliimidas fluoradas y no fluoradas. Las identificaciones de los puntos de la figura 3.1 son establecidos a continuación por las iniciales del nombre del polímero: B1 (PMDA-pp'ODA), así sucesivamente.

coeficiente B refleja la estructura de la membrana.

También se observa que los datos que caen dentro de una misma recta tienen valores de T_g 's cercanos entre sí, el rango de valores aumenta de derecha a izquierda, ver tabla 3.2.

Tabla 3.2 Datos de Poliimidas usadas en la fig.(3.3).

Poliimidas	Identificación de los datos de la fig. 3.2	Tg	FFV	D x 10 ⁸
		(°C)		(cm ² /s) gas CO ₂
PMDA-pp'ODA	B1	420	0.129	0.80
BPDA-BAHF	B2	329	0.157	4.6
PMDA-mp'ODA	C1	-	1.22	0.28
BTDA-BAHF	C2	298	0.153	1.7
6FDA-pp'ODA	C3	299	0.165	3.1
PMDA-BAPHF	C4	302	0.165	4.1
BPDA-pp'ODA	D1	270	0.121	0.18
BTDA-pp'ODA	D2	266	0.124	0.19
BPDA-BAPHF	D3	244	0.158	1.4
6FDA-APAP	D4	260	0.163	2.2
PMDA-BATPHF	D5	253	0.182	5.3
6FDA-BAHF	D6	305	0.182	8.1
6FDA-mp'ODA	E1	260	0.162	1.3
BTDA-BAPHF	E2	232	0.163	1.2
BTDA-BATPHF	E3	220	0.17	1.8
BPDA-BATPHF	E4	223	0.177	2.4
6FDA-BAPHF	E5	243	0.181	4.2
6FDA-BATPHF	E6	234	0.19	5.7

3.3. Efecto del Diámetro del Gas Penetrante en el Coeficiente de Difusión.

En este apartado se discute el efecto del diámetro cinético (σ) de las moléculas del gas penetrante en la difusividad para membranas poliméricas densas. Se discuten dos efectos posibles del diámetro cinético: uno, que se modela de acuerdo a la sección transversal de dispersión (sección 3.3.1) y el otro efecto donde se toman en cuenta el volumen de los penetrantes en la energía de activación (sección 3.3.2).

En general la dependencia de la energía de activación con el diámetro cinético es

comúnmente aceptada como una dependencia al cuadrado (σ^2). En este trabajo se discute la posibilidad de que se pueda dar una dependencia al cubo (σ^3), indicándose con esto la posibilidad de que esto valga en casos en donde las fluctuaciones térmicas o la movilidad intrasegmental crean una redistribución del FV y sea importante para incrementar la difusión.

La ecuación de transporte difusivo como función del diámetro cinético es de la forma:

$$\ln(D\sigma) = -\frac{E_p^+(\sigma)}{RT} + cte. \quad (3.6)$$

y donde la energía de activación puede tener alguna de las dos formas propuestas:

$$\frac{E_p^+}{RT} = A_1 + A_2\sigma^2 \quad (3.7)$$

$$\frac{E_p^+}{RT} = A_1\sigma + A_2\sigma^3 \quad (3.8)$$

Las ecuaciones anteriores son las dos formas alternativas que se discutirán a continuación para el manejo del coeficiente de difusión con la dependencia de σ .

A_1 y A_2 dependen del volumen libre FV , A_2 depende del número de sitios de Henry y Langmuir presentes en la membrana y de la energía de cohesión entre las cadenas poliméricas [44]. Se conoce que entre mayor es el valor de A_2 mayor es la energía de cohesión entre las cadenas [44]. Para el caso en que A_2 tenga un valor de cohesión entre cadenas (debido al empaquetamiento cerrado) relativamente alto, se esperaría que la dependencia de la energía de activación fuese con el σ^2 . Esto se discute a continuación.

Para membranas vítreas con alta cohesión y movilidad intrasegmental limitada la difusividad de las partículas del penetrante depende de la sección transversal de dispersión, es decir la energía de activación de las partículas tendrá una dependencia con el cuadrado del diámetro cinético. Imaginemos que las cadenas poliméricas están fijas y dejan espacios entre sí, de manera que las moléculas tengan que atravesar estos espacios, como si fuesen intersticios que tienen que superar, de esta manera se ve involucrado el efecto de área.

Mientras que para membranas con alta movilidad intrasegmental, considerando el efecto de las fluctuaciones térmicas y la redistribución del volumen libre, la difusividad del gas dependerá del volumen, entonces la energía de activación del proceso difusivo dependerá del diámetro cinético al cubo (σ^3), porque se ve envuelto el efecto de volumen.

3.3.1. Modelo de Sección Transversal de Dispersión.

Según la teoría de la migración por saltos, las partículas del penetrante atraviesan una barrera de potencial, donde la energía es utilizada para realizar una cantidad de trabajo en contra de las fuerzas de oposición. Dicha cantidad de trabajo se puede establecer de la siguiente manera: considerando una situación de estado estacionario, la energía de activación involucrada en un salto $\Delta\varepsilon$ se puede escribir:

$$Ep^+ = \omega_p \Delta\varepsilon \quad (3.9)$$

Donde: ω_p es el número de saltos por unidad de volumen,

$$\omega_p = A\sigma^2$$

La dependencia con el diámetro cinético al cuadrado se origina por la siguiente consideración:

Las partículas del penetrante en un sitio dado se comportan como moléculas en un pozo de potencial y atrapadas en una caja, realizan movimientos de translación y choques contra la pared. La posibilidad de escape a través de los intersticios intermoleculares depende del área y la oportunidad de pasar depende del diámetro cinético al cuadrado, lo cual se expresa en la ecuación (3.7).

3.3.2. Efecto del Volumen de los Penetrantes en la Energía de Activación.

El primer efecto que se prevee es el de volumen excluido, donde las moléculas del penetrante reducen el volumen libre para el acceso de otras moléculas del gas penetrante al interior de la membrana. El volumen excluido modifica la presión ejercida por las partículas del gas en los sitios intermoleculares. A su vez este cambio modifica la concentración de las moléculas del gas penetrante en la membrana. Este efecto de exclusión no interfiere con el volumen libre de que disponen las cadenas poliméricas, debido a la gran diferencia en los pesos moleculares. En esta forma el volumen excluido modifica el coeficiente de sorción y no necesariamente modifica el coeficiente de difusión.

Ahora bien, veamos la estimación sobre la oportunidad que tiene una molécula del gas penetrante para realizar una transición entre sitios, la cual deberá ser proporcional al número de moléculas del sitio del que parten, y corresponde a los lugares disponibles que tienen las moléculas del gas en ese sitio, es decir; se tiene un espacio libre dentro de una

membrana donde hay un número de lugares posibles y disponibles para colocar las moléculas del gas. Este número será menor mientras más grande sea el diámetro de las moléculas del gas. En otras palabras, considerando que la posibilidad de escape de las moléculas en un sitio depende de la presencia de las fluctuaciones térmicas locales, las cuales modifican la redistribución del FV , provocando que sean un grupo de moléculas que puedan escapar a la vez, este efecto se reflejará en una dependencia con el diámetro cinético al cubo, pues dependerá de cuantos lugares encuentran disponibles las moléculas del gas penetrante, para de allí estén "listas" para saltar a otro sitio, en un momento dado.

Dicha dependencia se deberá reflejar en la razón de transición, y de acuerdo a las expresiones (3.8), cualquier efecto sobre la difusión recaerá sobre la energía de activación. Por lo tanto dicha energía dependerá del diámetro cinético de las moléculas del gas al cubo.

Ahora para mostrar el efecto del diámetro cinético en la difusividad se muestra esta dependencia a partir de coeficientes de difusión publicados para membranas densas.

En la figura 3.7 se muestra la dependencia de la difusividad en función de σ^2 , como se acostumbra representar, para una membrana vítrea de poliviniltrimetilsilano [44].

Se tiene la dependencia del logaritmo natural del coeficiente de difusión ($\ln D$) frente al σ^2 , para gases monoatómicos y diatómicos. Observemos que el comportamiento de la disminución de D es prácticamente lineal al ir aumentando σ , para la membrana de tipo vítrea. Se maneja la dependencia de D con σ^2 para enseguida comparar el efecto que se tiene al multiplicar D por σ , como se describe a continuación.

Se utilizan los mismos coeficientes de difusión de la membrana vítrea y se utilizan coeficientes de difusividad publicados para una membrana hulosa de poliisopreno [44], para

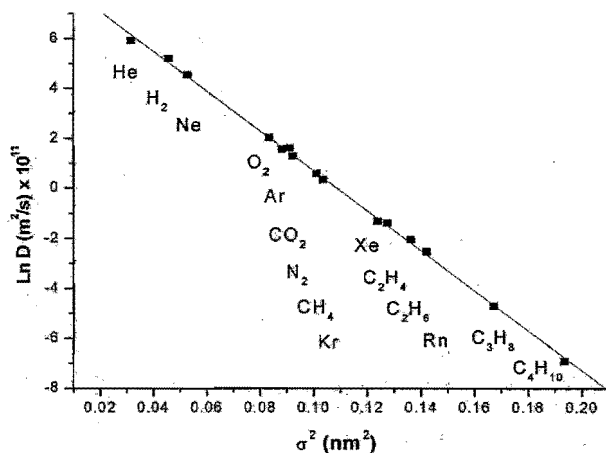


Figura 3.7: Representación convencional de la dependencia del coeficiente de difusión en función del radio cinético al cuadrado. La membrana vítrea es de poliviniltrimetilsilano[44].

ambos casos, los valores de D se multiplican por σ , se trabaja de acuerdo a las ecuaciones (3.4), ver figura (3.8).

En la figura (3.8) se muestra la dependencia de la difusividad en escala logarítmica ($\ln D\sigma$) en función σ^2 para las membranas de tipo vítrea y hulsosa. Se observa una relación estrecha en el cambio de la pendiente de manera importante, esto es debido al aumento de tamaño de las moléculas permeantes en medios poliméricos distintos, separándose los datos de difusividad en rectas con pendientes totalmente distintas. Pensando en que las moléculas del gas de menor tamaño ya sea mono y/o diatómicos, no diferencian entre un polímero y otro, vítreo o hulsoso, pero al aumentar el diámetro cinético de partículas comienzan a distinguir entre un medio vítreo y uno hulsoso, lo que se refleja de inmediato en la difusividad de las mismas. Esto se puede atribuir a la presencia de los dos tipos de sitios, los Henry y

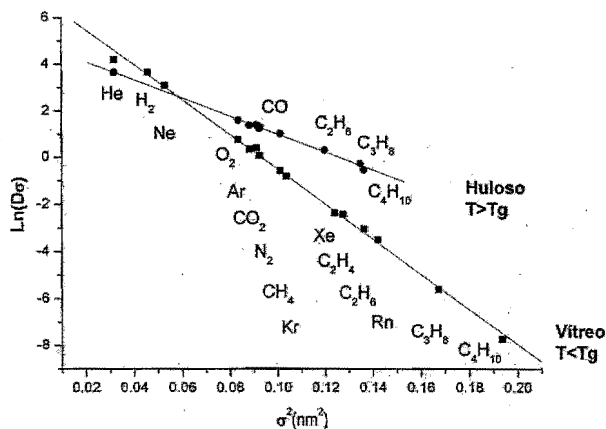


Figura 3.8: Propuesta de la dependencia del coeficiente de difusión en función del diámetro cinético al cuadrado de acuerdo a la ecuación (3.4), para diferentes gases monoatómicos y diatómicos. El polímero huleso corresponde al polioisopreno y el vítreo al poliviniltrimetilsilano [44].

Langmuir, mientras que el polímero huleso sólo presenta sitios de Henry, lo que explica una mayor difusividad en esta membrana. Por otro lado vemos que el efecto de multiplicar D por σ no afecta la dependencia de la difusividad con el cuadrado del diámetro cinético de los gases.

Continuando con el análisis de la dependencia de la difusividad como función de σ se analizaron datos publicados de D para membranas de polinorborenano.

En la figura 3.9 se muestra la representación típica de la difusividad con el cuadrado del diámetro cinético (σ^2) [28], para membranas vítreas de tipo polinorborenano. En particular este tipo de membranas pertenecen a una nueva generación de polímeros, y se ha informado su posible uso como membranas para separación de gases [22][27][28].

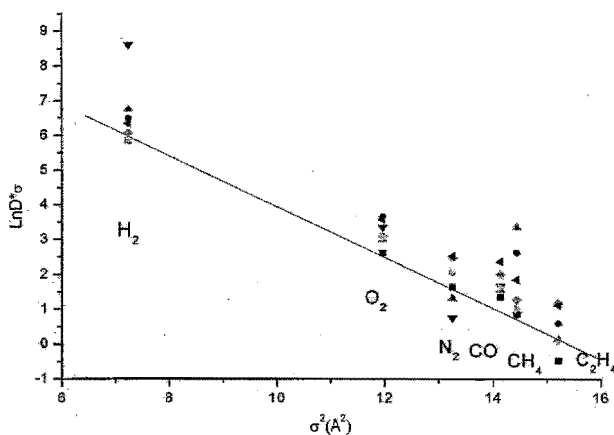


Figura 3.9: Representación típica del coeficiente de difusión en función del diámetro cinético al cuadrado para membranas de tipo polinorborenano [28]. Las unidades de D [cm²/s].

Se observa claramente que los datos no siguen la dependencia con el cuadrado del diámetro cinético ya que hay un gran número de datos que salen de la recta. Si uno considera los datos por cada membrana, las líneas que resultan no son paralelas sino que se cortan en un punto. Cuando el análisis se hace considerando la dependencia con σ^3 las líneas presentan un paralelismo entre sí, del cual discutiremos para algunas membranas consideradas.

En las figuras (3.10) y (3.11) se muestra la difusividad como una dependencia con el diámetro cinético al cubo (σ^3), las membranas de polinorborenano quedan ejemplificadas como: M4, M8, M5 y topas [28].

Se observa que para M4 y M8 hay: una a) separación de los datos que corresponde a una recta, así como un b) paralelismo de los datos de cada recta.

1a) Separación entre las rectas

Para la pareja M4 y M8 se observa que ambos copolímeros son estructuralmente semejantes a lo largo de las cadenas, pero difieren en el tipo de sustituyente lateral, porque M4 tiene un grupo adamantilo, mientras que M8 tiene un grupo bencilo. Dado que el grupo adamantilo es más voluminoso que el bencilo los resultados de la difusividad son mayores para M4, porque genera mayor FV entre las cadenas, y esto provoca una diferencia significativa en los coeficientes de difusividad lo cual explica la separación de las rectas en la figura (3.9).

1b) Paralelismo

Por otro lado, la difusividad tiene un comportamiento paralelo, esto debido a que las membranas de los copolímeros tienen una estructura química semejante. Sin considerar la diferencia en el sustituyente lateral en cuanto al valor de Tg y la movilidad intrasegmental en estas membranas sean similares.

2a) Apertura entre las rectas

Para el caso de la pareja de membranas M5 y TOPAS, ver figura (3.10), atribuimos la diferencia de apertura de las rectas, a que el copolímero M5 tiene en la cadena principal un sustituyente lateral que es voluminoso, lo que provoca una apertura significativa entre las cadenas de dicho polímero, lo que hace aumentar la difusividad de los gases, mientras para el copolímero topas el sustituyente lateral es menos voluminoso.

2b) Paralelismo

El paralelismo es un efecto directo de la movilidad intrasegmental de las cadenas lo que se hace notar al disminuir D al ir aumentando σ , en la misma proporción para cada

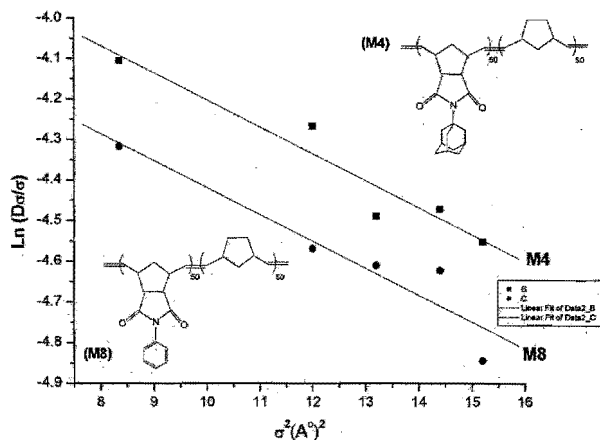


Figura 3.10: Dependencia de la difusividad con el cubo del diámetro cinético de los gases en membranas de tipo polinorboreneno. Datos obtenidos de la referencia [28].

tipo de membrana.

Para los copolímeros M5 y topas, la difusión frente al diámetro cinético de los gases, se atribuye a un efecto de movilidad intrasegmental-estructural parecidas, esto lo veremos de la siguiente manera, haciendo un balance entre ambos copolímeros sobre el efecto de la movilidad intrasegmental.

Se observa en la estructura química de ambos copolímeros, que topas podría ser más móvil que M5, debido a que en M5 están presentes dobles ligaduras, a lo largo de la cadena principal. Sin embargo, en M5 la presencia del sustituyente lateral adamantilo provoca un efecto movilidad intrasegmental, lo que favorece una difusividad mayor con respecto a topas.

El comportamiento de la difusión de gases tipo monoatómico y diatómico en estas

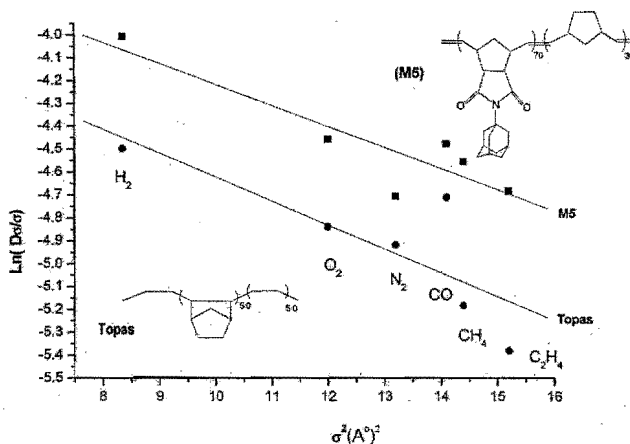


Figura 3.11: Dependencia de la difusividad de distintos gases en función de σ^3 en membranas de polinorbornileno[28].

membranas refleja prácticamente un comportamiento paralelo entre ellos, esto podemos atribuirlo a que tienen una estructura similar.

En el caso de los polímeros utilizados en este trabajo el N-ciclopentil-norbornileno-5,6-dicarboxiimida (PCP) y el N-ciclohexil-norbornileno-5,6-dicarboxiimida (PCH), se utilizaron los datos obtenidos de difusividad para graficarlos en función de σ^2 y σ^3 , ver figuras (3.12) y (3.13) respectivamente.

En ambos casos podemos observar que la dependencia de D con σ funciona tanto al cuadrado como al cubo. Para el caso del polímero PCH podemos observar que la difusividad del gas CO_2 es mayor que en la membrana de PCP, esta diferencia radica básicamente en que tiene un coeficiente de solubilidad mayor, lo que lo hace más afín al polímero. En ambas gráficas observamos de nueva cuenta que la difusividad tiene un paralelismo entre

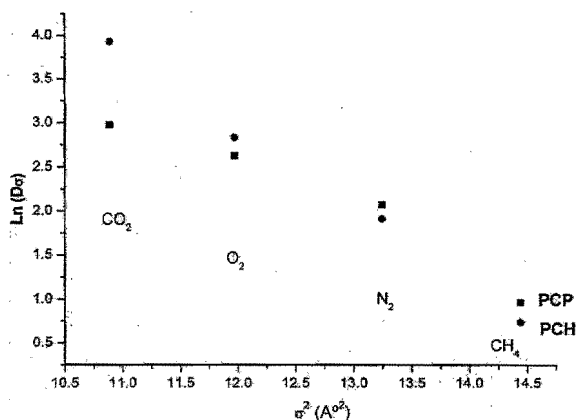


Figura 3.12: Dependencia de la difusividad con el cuadrado del diámetro cinético en membranas de polinorbornileno con grupo ciclohexil PCH y ciclopentil PCP.

las rectas y una apertura entre las mismas. El paralelismo se atribuye a que las membranas poseen una estructura química similar, sin considerar que tienen un sustituyente diferente. También influye la movilidad intrasegmental para estas membranas, que se esperaría sea similar. Mientras que la apertura de la rectas se debe a que el grupo ciclohexil abre más las cadenas del polímero que el grupo ciclopentil generando un FV mayor lo que hace aumentar la difusividad notablemente.

Ahora bien, comparando: en los polímeros poliisopreno (huloso) y poliviniltrimetilsilano (vítreo) al parecer hay carencia de movilidad intrasegmental. En el caso del polímero huloso es debido a que las cadenas están más empaquetadas, mientras que para el polímero vítreo la cadena polimérica contiene el grupo trimetilsilano que es voluminoso lo cual abre el espacio entre las cadenas y provoca mayor volumen libre. Sin embargo se encuentra que

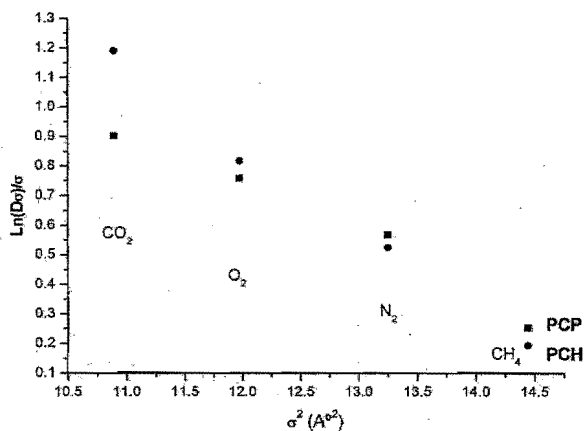


Figura 3.13: Dependencia de la difusividad con el cubo del diámetro cinético en membranas de polinorbornileno con grupo ciclohexil (PCH) y ciclopentil (PCP).

la energía de cohesión entre las cadenas es más grande[44] comparada con la energía del poliisopreno huloso lo que puede limitar la movilidad intrasegmental. Esta es la razón por la que se atribuye que la energía de activación tiene una dependencia al cuadrado.

En el caso de los polímeros de norbornilenos sustituidos las cadenas contienen grupos laterales muy voluminosos lo cual les permite tener una mejor movilidad intrasegmental que puede compensar los efectos de la energía de cohesión entre las cadenas. Posiblemente la diferencia en estas membranas se adapta más a una dependencia de la energía de activación con el cubo del diámetro cinético.

Las aseveraciones anteriores no quedan demostradas, sino sólo se indica que puede ser una dependencia de este tipo, esto con el fin de mostrar la posibilidad de una dependencia de la energía de activación con σ^3 , y que puede confirmarse en trabajos posteriores.

Capítulo 4

Conclusiones

El modelo de barreras de energía:

La formulación de una membrana polimérica densa en términos de un modelo de secuencias de barreras de energía se establece gracias a la incorporación del concepto de "sitio"; el cual representa lugares vacíos entre cadenas y define la concentración del gas permeante en un punto en el interior de la membrana.

Para cada barrera del modelo especifica una razón de transición en términos de la energía de activación (E_p^+). Dicha energía es un parámetro desconocido pero muestra una dependencia en términos del volumen libre (FV), del efecto de la movilidad intrasegmental y del diámetro cinético del gas penetrante.

El modelo de la difusión por saltos queda establecido en base a las siguientes consideraciones:

- 1.- Hay "n" barreras de energía "las cuales están asociadas a la energía de activación local y establecen una razón de transición.

2.- Se hace uso del modelo dual de sorción para señalar los posibles "sitios" de Henry y Langmuir, donde la migración del gas es posible dentro de un sistema polimérico vítreo.

3.- El salto difusivo en cada barrera de energía se establece entre dos sitios y depende de la razón de transición del gas penetrante y la longitud de la barrera de energía.

4.- Se considera que la homogeneidad de la estructura química se refleja en la descripción de todas las barreras de energía, las cuales se consideran iguales. Cada barrera se considerada simétrica en ausencia de fuerzas externas.

5.- De acuerdo a lo anterior; el mecanismo por el cual un gas penetra la membrana se establece por la primer barrera de energía. En ésta también ocurre el fenómeno de adsorción. En la última barrera se da la desorción.

6.- La descripción del proceso difusivo en una membrana polimérica densa y homogénea recae en la formulación de la energía de activación de la primer barrera de energía del modelo. A su vez, esta energía de activación depende de tres efectos; el volumen libre, la movilidad intrasegmental y el diámetro cinético de los gases.

Comentarios al modelo propuesto:

En particular el modelo de barreras de energía de Eyring se aplica para establecer la descripción de la difusión del gas penetrante en membranas poliméricas densas, y es consiste con la formulación del fenómeno de sorción.

Esta utilidad de formulación que se informa del modelo de barreras de energía se considera es debido a la incorporación del concepto de "sitio".

El modelo propuesto de "n" barreras de energía, es establecido para una membrana

polimérica densa, vítrea y homogénea, y aplica en condiciones de estado estacionario.

Se establece que el proceso de adsorción-absorción en la difusión para una membrana polimérica densa queda establecido por el modelo dual de sorción.

Continuando con algunas conclusiones particulares:

- Se encuentra que el coeficiente en la ecuación para la difusividad ($D = \frac{kT}{6\pi\sigma A} e^{(-\frac{B}{FV})}$) depende del inverso del diámetro cinético.

- Se encuentra que el aumento del tamaño del sustituyente lateral en la cadena polimérica provoca un aumento en el volumen libre y por tanto un aumento en la difusividad.

- Se encuentra que en membranas poliméricas vítreas de polinorbornilenos (PTM-SNB) la difusividad depende del volumen libre exclusivamente de regiones amorfas.

- Se establece que una alta movilidad intrasegmental favorece la disminución de la energía de activación del gas penetrante, lo cual se ve reflejado en un aumento en la difusividad.

- Se reconoce la dependencia de la energía de activación con el cuadrado del diámetro cinético. Sin embargo queda lugar para explorar una dependencia con el diámetro cinético al cubo, ya que para el caso de los polinorbornilenos PCP y PCH no se diferencia dicha dependencia, al cuadrado o al cubo.

Con respecto a la parte experimental:

- Se sintetizó el polímero de N-ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida con una configuración exo/endo de 55/45 respectivamente. Se probó que la Tg y la resistencia a la tensión son suficientes para soportar las condiciones de operación.

- Se obtuvieron películas de los polímeros PCP y PCH por evaporación del disol-

vente debido a que son solubles en cloroformo.

- Se encuentra que la topografía de superficie de las películas del polímero PCH obtenida por microscopía de fuerza atómica, corresponde a una área superficial continua, atribuyéndose que es una membrana densa.

- Se encuentra que los espectros de rayos X de los polímeros PCP y PCH son típicos de un material amorfo.

- Se encuentra que las distancias interplanares son mayores para el polímero PCH lo que está de acuerdo con una mayor permeabilidad en dicho polímero.

- Se establece que la difusividad de los polímeros PCP y PCH está determinada por el empaquetamiento entre las cadenas poliméricas y por el diámetro cinético de los gases.

- Se indica una mayor afinidad entre el metano y el polímero PCH comparado con el PCP. Esto en base a que el CH_4 en particular muestra un coeficiente de solubilidad mayor.

- Las mejores selectividades fueron para la pareja de gases: CO_2/CH_4 y CO_2/N_2 en membranas de PCP y PCH respectivamente.

- Se establece que las membranas propuestas para ser utilizadas en aplicaciones tecnológicas para separar gases deben mejorar los valores de selectividad y permeabilidad.

- Hasta ahora se encuentra que uno de los mejores sustituyentes laterales de los polímeros es cuando la imida contiene al grupo bencilo, ya que presenta tanto selectividad como permeabilidad alta. De aquí se podrán proponer sustituyentes que modifiquen estos parámetros, para avanzar en el campo de separación con este tipo de membranas.

Anexo I

PARÁMETRO DE SELECTIVIDAD

Se define al coeficiente de selectividad como:

CRF = Concentration Reduction Factor

$$CRF = \frac{Q_1}{Q_2}$$

Este factor compara los flujos respectivos de dos componentes a través de una misma membrana polimérica. Este factor indica que cuando mayor es Q_1 , de Q_2 tanto más se enriquece este gas a la salida de la membrana, por lo tanto:

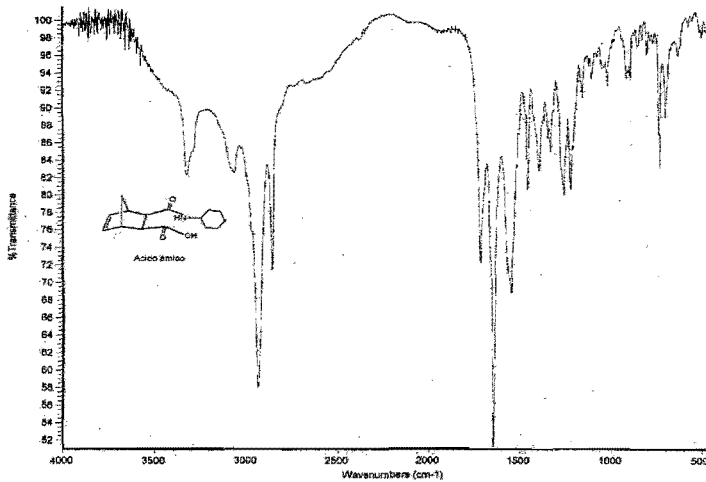
$$CRF = \frac{c_n^{(1)}}{c_n^{(2)}}$$

En el caso de separación de gases por medio de membranas poliméricas, este factor α_{12} es igual a CRF cuando las diferencias de las presiones parciales a ambos lados de la membrana de los dos gases son iguales:

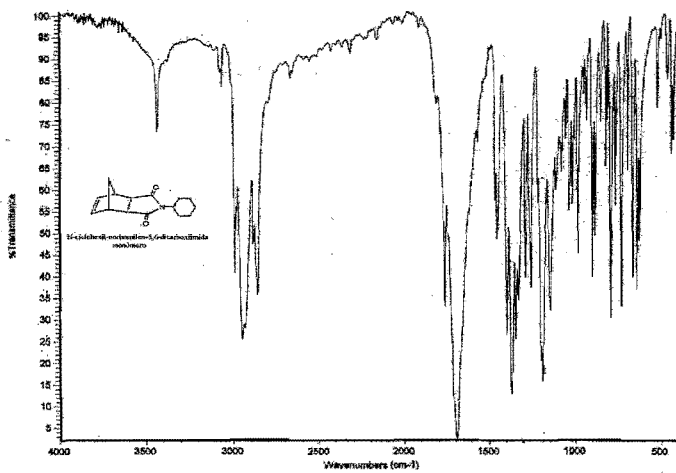
$$\Delta P_1 = \Delta P_2$$

$$CRF = \alpha_{12}$$

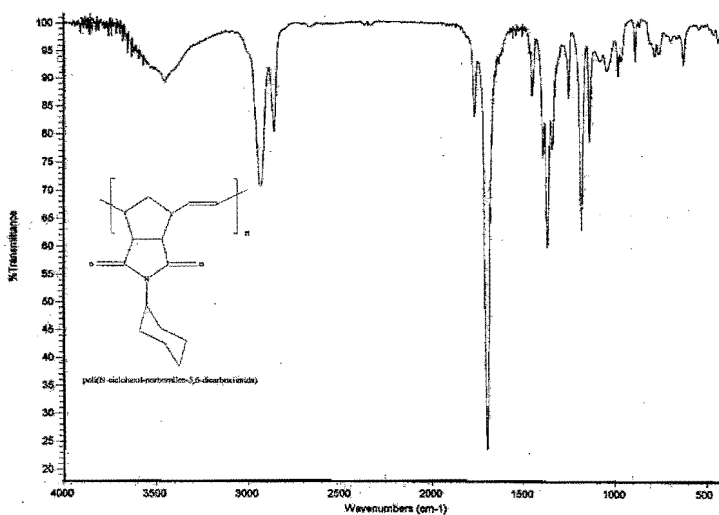
Anexo II



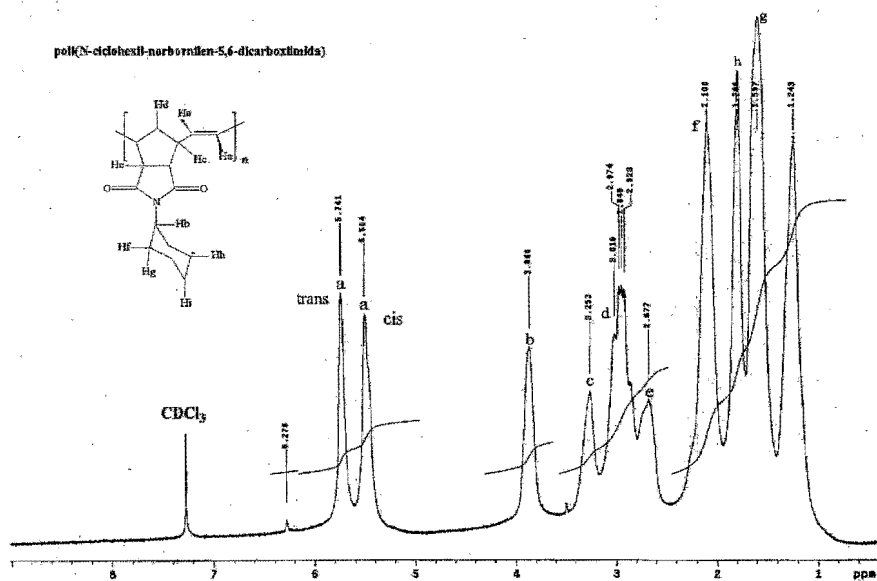
Espectro de IR del ácido amino.



Espectro de IR del monómero N-ciclohexil-nobornilen-5,6-dicarxiimida.



Espectro de IR del poli(N-ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida).



Espectro de RMN-H del poli(N-ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida).

Bibliografía

- [1] T. Graham, On the law of the diffusion of gases, *Philos. Mag.*, 32 (1866), pp. 401- 420.
- [2] S.A. Stern, *Journal of membrane Science*, 94(1994), pp.1-65.
- [3] S.L. Matson, J. López, and J.A. Quin. Separation of gases with synthetic membranes, *Chem. Eng. Sci.*, 38 (1983), pp. 503-524.
- [4] W.J. Schell, Membrane use/technology growing, *Hydrocarbon Process*, 62(1983), pp. 43-46.
- [5] S.A Stern, New developments in membrane processes for gas separations, *MMI Press Symp. Ser.*, 5(1986), pp.1-37.
- [6] W.J Koros and R.T. Chern, Separation of gaseous mixtures using polymer membranes, in R.W. Rousseau (Ed.), *Handbook of Separation of gaseous mixtures using polymer membranes*, in R. W. Rousseau (Ed.), *Handbook of Separation Process Technology*, Wiley, New York, NY(1987), pp. 863-953.
- [7] R. W. Spillman, Economics of gas separation membranes, *chem.. Eng. Prog.*, 85 (1989), pp. 41-62.

- [8] J. Néel and S. A. Stern, Le fractionnement des mélanges gazeux par permeation. Etat actuel du développement du procédé. *Entropie*, 157/158 (1990), pp. 21-48.
- [9] R.R. Zolanz and G. K. Fleming, Gas permeation, in W.S.W Ho and K.K. Sirkar (Eds.), *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, NY (1992), pp. 17-101.
- [10] R.E. Kesting, *Synthetic Polymer Membranes*, 2nd ed., Wiley, New York, NY. (1985), pp.237-286.
- [11] I. Cabasso, "Membranes", in J.I. Kroschwitz, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, v.9, 2nd ed., Wiley, New York, NY. (1987), pp. 509-579.
- [12] C.E. Rogers, Solubility and diffusivity, in D. Fox, M.M. Labes and A. Weissberger (Eds), *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Interscience, New York, NY, (1965), pp. 509-635.
- [13] H.L. Frisch and S.A. Stern, Diffusion of small molecules in polymers, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 11 (1983), pp. 123-187.
- [14] S. A. Stern and S. Trohalaki, Gas Diffusion in rubbery and glassy polymers, *ACS Symp. Ser.*, 423 (1990), pp. 22-59.
- [15] D.N. Theodorou and V. W. Suter, Detailed molecular structure of a vinyl polymer glass, *Macromolecules*, 18 (1985), pp.1467-1478.
- [16] R.J. Roe, *Computer Simulation of Polymers*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ,(1991).
- [17] Koros W.J. and Héllums M.W., *Fluid Phase Equilibria*, 53 (1989), pp.339-354.

- [18] Tiemblo P, Guzman J, Riande E, *Macromolecules* 35-2 (2002), pp. 420-424.
- [19] Ohya H., Kudryavtsev, V.V., Semenova S.I., *Poliimide Membranes*, Tokio, Japón (1996).
- [20] Koros W.J. and Fleming G.K., *Journal Membranes Science*, 83,1 (1993).
- [21] S.A. Stern, Y.MI, *Journal of Polymer Science*, New York , 27 (1989), pp. 1887-1909.
- [22] Pineda-Contreras A., Tlenkopatchev M., López-Gozález M., Riande E., *Macromol*, 35 (2002), pp. 4677- 4684.
- [23] R.E. Kesting, A.K. Fritzsche. "Polymeric Gas Separation Membranes". Wiley-Interscience, New York (1993).
- [24] Glastone, K.J. Laidler and H. Eyring, "The theory of rate process", first ed. McGraw-Hill Book Co., Inc. New York (1941).
- [25] Laidler J. Keith, "Theories of Chemical Reaction Rates "Publishing Company R. E. Krieger, New York, EU (1979), pp. 41-54, 59.
- [26] McQuarrie A. Donald, John D. Simon, "Physical Chemistry: a molecular approach", U. Science Book. California, EU (1997), pp. 1165-1168.
- [27] Joel Vargas Ortega, "Síntesis de polímeros con alta temperatura de transición vítrea a partir de derivados de 7-oxanorbornileno". Tesis, Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales (2003).
- [28] Pineda Contreras Armando, "Síntesis de polímeros funcionalizados a partir de deriva-

dos de norbornilenos por catalizadores de metatesis de nueva generación". Tesis, Doctorado en Ciencias (2002).

- [29] Calderon N., H.Y. Chen and K. W. Scott. *Tetrahedron Lett*, 3327 (1967).
- [30] Mijs W. J. *New Methods for Polymer Synthesis*, Plenum Press, New York, NY (1992), pp. 237-269.
- [31] K. J. Ivin and J.C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*; Academic Press: San Deigo, California, USA, (1997), pp.224-237.
- [32] H. S. Eleuterio, U.S. Pat. 3,074,918, Jan. 22, 1963 (filed June 30, 1957).
- [33] G. Natta, G. Dall'Asta, and G. Mazzanti, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 3, 723 (1964).
- [34] Elschenbroich Ch. and Salzer A., *Organometallics a Concise Introduction*, 2nd., Ed. Verlagsgesells. Weinheim, (1992), pp. 419-421, 423-425.
- [35] Martínez Vargas Sergio, "Estudio teórico y experimental de la Polimerización de endo y exo-norbornilenos funcionalizados con catalizadores de Rutenio". Tesis, Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales, 2003.
- [36] P. Stevens, *Polymer Chemistry an Introduction*; oxford University Press: London, (1990).
- [37] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs and J. W. Sessler *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993), pp. 9858-9859.
- [38] McMurry John, *Química Orgánica*, 3ªed, Ed. Iberoamérica, México (1994), pp. 478-483.

- [39] W.M. Lee, *Polymer Engineering and Science*, 20-1(1980), pp. 65-69.
- [40] W. W. brandt, *J. Phys. Chem*, 63, 1080(1959).
- [41] S. Matsuoka, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 21(1981), p. 907.
- [42] M. Aguilar-Vega and D.R. Paul, *Journal of Polymer Science(Physics)*, 31(1993), pp. 1599-1610.
- [43] Yu. P.Yampolskii, E. SH. Finkelshtein, K.L. Makovetskii, V. I. Bondar and V.P. Shantarovich, *Journal of Applied Polymer Science*, 62 (1996), pp. 349-357.
- [44] V. Teplyakov, P- Meares, *Gas Separation and Purification*, 4 (1990), pp. 66-74.
- [45] E. Riande and V. Campa \tilde{n} , *Current Trends in Polymers Science*, 2 (1997).