

00378



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES.

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.

**"EFECTO DEL DISOLVENTE ORGÁNICO EMPLEADO EN
LA POLIMERIZACIÓN INTERFACIAL POR ASPERSIÓN PIA,
DEL PIRROL"**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA

I.Q. ARTURO SÁNCHEZ GALINDO.

Tutor: Dr. Joaquín Palacios Alquisira.



México, D.F.

2004.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS.

Un agradecimiento muy especial y sincero al **Dr. Joaquín Palacios**, director de mi tesis por sus enseñanzas gran apoyo y confianza, que me dio en la realización de mis estudios de maestría.

Al Dr. José Saniger por su apoyo en la parte de caracterización de las muestras por microscopia de fuerza atómica AFM y termogravimetría TGA.

A la Q. Araceli Ordóñez del Instituto de Investigaciones en Materiales por su apoyo en la determinación de tensiones interfaciales.

A la Q. Marisela del laboratorio USAI de la Facultad de Química por su apoyo en la parte de FTIR.

A todos los integrantes del laboratorio de Físicoquímica Macromolecular por su compañerismo durante todo el tiempo que he convivido con ellos.

A mis sinodales por su contribución al enriquecimiento de este trabajo.

Al apoyo económico, mediante una beca, al CONACYT, sin lo cual no hubiera sido posible la realización de este trabajo y de todos mis estudios de posgrado.

DEDICATORIA.

A mi mamá y mi papá:

Teresa Galindo Rangel y Daniel Sánchez Lozano

Por su gran amor, comprensión y apoyo sin límite, con lo cual fue posible llegar a presentar mi examen de grado.

A mis hermanos: *Pedro , Juan Pablo y Pili*. También a *Pedrito y Paty*, con mucho cariño.

A mi abuelita de Tabasco, por sus consejos y buen ejemplo.

A todos mis familiares, ¡gracias!.

A todos mis amigos: *Martha, Maru, Raquel, Erick, Manuel, Daniel, Hector, etc.*, por su amistad y gran sentido del humor.

Sobre todo a **Dios**, por darme la fortaleza y salud para alcanzar la meta fijada.

CONTENIDO.

INTRODUCCIÓN.	1
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS.	2
1.1 Polímeros conductores.	5
1.1.1 Teoría de bandas en sólidos cristalinos y polímeros conjugados.	6
1.1.2 Degradación oxidativa y extrínseca.	8
1.1.3 Estabilización.	9
1.2 Estructura de sistemas aromáticos de cinco miembros	10
1.2.1 Pirrol.	10
1.2.2 Tiofeno y furano.	11
1.2.3 Reactividad de los heterociclos de cinco miembros.	11
1.3 Reacciones típicas para los heterociclos pirrol y tiofeno.	12
1.4 Polimerización interfacial.	13
1.5 Criterio de extendido.	15
1.6 Aplicaciones de los poli(heterociclos).	17
CAPÍTULO 2 PARTE EXPERIMENTAL.	
2.1 Origen y pureza de los reactivos	22
2.2 Técnica experimental para la preparación de las películas de poli(pirrol).	22
2.3 Caracterización del material polimérico.	27
2.3.1 Preparación de la columna de gradiente de densidad.	27
2.3.2 Microscopia de Fuerza Atómica.	27
2.3.3 Medición de la tensión superficial y interfacial.	29
2.3.4 Caracterización FT-IR.	31
CAPÍTULO 3 CÁLCULOS TEÓRICOS DE LA TENSIÓN INTERFACIAL DISOLVENTE ORGÁNICO-AGUA.	
3.1 Algunos modelos para calcular la tensión interfacial.	33

3.2	Un tratamiento para la tensión interfacial con una ecuación mejorada de Good-Girifalco usando parámetros de solubilidad.	35
3.2.1	Modificación de la ecuación de Good-Girifalco	36
3.2.2	Aplicaciones.	36
3.3	Modelo teórico para el cálculo de la tensión interfacial.	40
3.4	Cálculo de la tensión interfacial tomando como base datos experimentales reportados.	42

CAPÍTULO 4 RESULTADOS.

4.1	Propiedades fisicoquímicas de los disolventes empleados en las reacciones de polimerización PIA del pirrol Py.	46
4.2	Propiedades físicas de las películas de poli(pirrol),	48
4.3	Tensiones interfaciales de los sistemas disolvente orgánico-agua estudiados.	51
4.4	Comportamiento de la densidad de las películas en función de las propiedades de los disolventes orgánicos.	53
4.5	Densidad y rugosidad de las películas en función de la tensión interfacial del sistema disolvente orgánico/agua.	59
4.6	Rugosidad de las películas en función de la densidad de las películas.	62
4.7	Análisis térmico de estabilidad de las películas.	64
4.8	Análisis de las bandas en los espectros de infrarrojo.	66

CAPÍTULO 5 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

5.1	Análisis del comportamiento densidad de la película vs. propiedad del disolvente orgánico.	67
5.2	Interpretación de los espectros FTIR del polímero PPy.	70

5.3	Análisis del comportamiento de la densidad y rugosidad de la película vs. tensión interfacial del sistema agua/disolvente orgánico.	72
5.4	Análisis del comportamiento densidad de la película vs su rugosidad.	74
5.5	Análisis del comportamiento termogravimétrico de las muestras.	75
5.5	Conclusiones.	76
	BIBLIOGRAFÍA.	77

ANEXOS.

INTRODUCCIÓN.

El presente trabajo empezó con la pregunta: ¿Que influencia tiene el disolvente orgánico empleado en la polimerización interfacial, en las propiedades físicas del poli(pirrol) obtenido, como son: peso molecular, cristalinidad, densidad, rugosidad, etc.?

Primero hicimos una polimerización interfacial típica, colocando la fase orgánica en un vaso de precipitados de 50 ml y se le adicione la fase acuosa que tiene menor densidad, mediante una jeringa, en forma de gotas y tratando de cubrir superficialmente toda la fase orgánica, sin embargo se observó que esto no era tan fácil, pues las gotitas se agrupaban en una gota más grande, es decir que no se extendía muy bien la fase acuosa sobre la orgánica. Fue cuando intentamos la polimerización interfacial por la técnica de aspersion, donde ahora la fase acuosa se encontraba en un vaso de precipitados y se adicionó la fase orgánica, mediante un atomizador, sobre toda la superficie de la fase acuosa, después de esperar por algunos minutos para que el disolvente orgánico se evaporara, se observó que el polímero se formaba sobre toda la superficie.

Aun no respondíamos a la pregunta, pero teníamos claro que las fuerzas intermoleculares que actúan en la intercara orgánico/acuosa, tienen un papel muy importante en la formación del polímero. Se encontraron algunas propiedades de la película de poli(pirrol) como densidad, rugosidad, cristalinidad y comportamiento térmico, mediante técnicas de caracterización como: columna de gradiente de densidad, microscopia de fuerza atómica AFM, espectroscopia de infrarrojo FTIR y termogravimetría TGA y las relacionamos con las tensiones interfaciales de cada sistema orgánico-acuoso empleado en la polimerización.

Con base en lo descrito, se realizo el presente trabajo cuyos objetivos generales son:

- a) Obtener películas de poli(pirrol) con buenas propiedades físicas, mediante la técnica de polimerización interfacial PIA, vía oxidación química.
- b) Relacionar las propiedades físicas de cada disolvente con las del polímero obtenido.
- c) Relacionar las interacciones intermoleculares, reflejadas en el valor de tensión interfacial de cada sistema orgánico-acuoso, con las propiedades del polímero obtenido.

El objetivo específico del trabajo consistió en: encontrar diferencias en densidades, rugosidades y cristalinidad de los polímeros obtenidos y relacionarlas con las propiedades del disolvente orgánico empleado en el proceso de polimerización interfacial por aspersion, PIA.

CAPÍTULO 1.

ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS.

Nagaoka y sus colaboradores³, en su estudio, se enfocan al uso de la polimerización interfacial para producir nano-películas de poli(pirrol) sobre un sustrato que puede ser un filtro de vidrio o una malla de acero inoxidable como se muestra en la Figura 1.1. Prepararon películas finas de poli(pirrol) con diferentes aniones dopantes, tales como sulfato en forma de persulfato, p-toluen-sulfato P-TS y ácido láctico LA. El tiempo requerido para obtener una película virgen con sulfato, p-TS y LA es de 120, 60 y 30 segundos respectivamente. Las películas muestran colores visiblemente diferentes entre si, negro grisáceo para el sulfato, verde-azulado para el p-TS y negro verdoso para el LA. En el proceso de la separación de la película, la adhesión favorece la formación de arrugas, las cuales fueron eliminadas con el uso de p-TS como dopante.

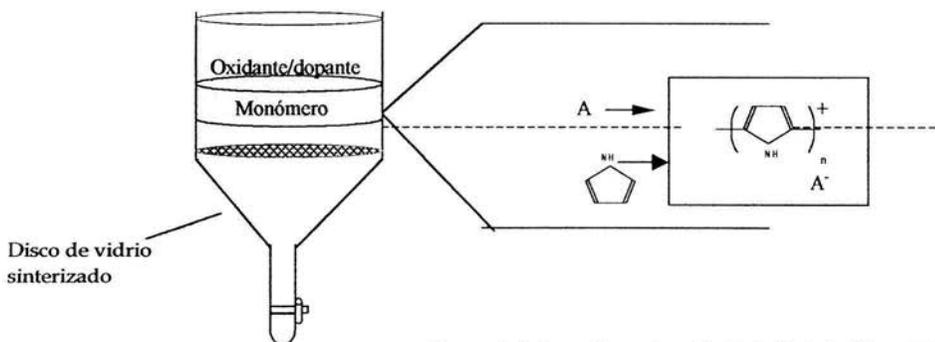


Figura 1.1. La polimerización interfacial típica del poli(pirrol).

Observaron que las películas de poli(pirrol) virgen inmersas en disoluciones acuosas ácidas, originan algunos rearrreglos en el empaquetamiento de las cadenas del polímero PPy.

Por otra parte Shi y sus colaboradores ², obtuvieron películas de PPy con un espesor de 3-4 μm , por la técnica de oxidación química del pirrol Py, en la intercara del cloroformo y agua con el agente oxidante $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. La calidad y composición de estas películas varían con la relación molar monómero de Py/oxidante, para los sistemas de reacción.

Las propiedades de los disolventes orgánicos empleados en la polimerización interfacial del pirrol, tienen una fuerte influencia sobre el producto obtenido. Primero, porque los dos disolventes tanto el orgánico como el agua, deben mezclarse uno con el otro en pequeñas cantidades dando una capa interfacial en la cual el pirrol puede reaccionar con el oxidante. Segundo porque el oxidante y el monómero pueden no ser solubles en el mismo disolvente y entonces la reacción puede estar restringida al área interfacial, y tercero porque la densidad del disolvente de la capa superior debe ser mayor que la del Py.

Por otra parte, el agente oxidante, afecta no únicamente la velocidad de polimerización, sino también la morfología del polímero. Si comparamos el FeCl_3 y el $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, para el sistema cloroformo-pirrol, la velocidad de polimerización del pirrol con FeCl_3 es más rápida que en el caso del $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Esto es debido a que la solubilidad del FeCl_3 en cloroformo es mayor que en el caso del $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Sin embargo las películas de PPy producidas con el FeCl_3 son muy porosas. Por otro lado las películas obtenidas con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ son más compactas.

En el trabajo de Shi², se probaron diferentes relaciones molares pirrol/oxidante, se observó que el número de átomos de carbono y nitrógeno en el PPy cambian muy poco, mientras que el número de átomos de oxígeno se incrementa notablemente al decrecer la relación $M_{\text{pirrol}}/M_{\text{ox}}$, este resultado implica que al disminuir la relación $M_{\text{pirrol}}/M_{\text{ox}}$, resuta un aumento en la oxidación total del PPy y los átomos de hidrógeno en el anillo de pirrol son parcialmente sustituidos por oxígeno. Observaron que la relación $M_{\text{pirrol}}/M_{\text{ox}}=1$ proporciona las mayores ventajas en las propiedades del PPy obtenido.

Kim, Sohn y Sung ³⁰, obtuvieron películas finas del polímero conductor PPy dopadas con FeCl_3 , por un método de polimerización in- situ en fase vapor bajo condiciones ambientales. Obtuvieron películas finas y homogéneas con espesores en el orden de nanómetros sobre sustratos de películas plásticas continuas. La conductividad de estas películas con un espesor típico de 600 nm se incrementa rápidamente al aumentar el tiempo de depositación del monómero de pirrol hasta un valor de 6×10^2 S/cm. Estas películas tienen propiedades de buena protección electromagnética y de absorción a las microondas. El cambio en la transmitancia de la luz, sigue un comportamiento senoidal al variar el espesor de la película de PPy. La transmitancia se incrementa de 34 a 45 nm llagando hasta el 90% de transmitancia y decrece de 55 a 65 nm hasta 60 % de transmitancia. Observaron un gran orden en las superficies del PPy por microscopia de fuerza atómica AFM.

Por su parte los investigadores Oh y Jang ³¹, sintetizaron el polímero PPy con solubilidad de entre 3 y 11%, en los disolventes orgánicos NMP, DMSO, DMF, m-cresol, THF, ácido acético, cloroformo, diclorometano, benceno, etc., prepararon al polímero químicamente usando la sal di(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio DEHS como agente dopante. El peso molecular M_w del PPy-DEHS fue de 62,296 el cual corresponde a 303 anillos de pirrol en la cadena polimérica. Prepararon disoluciones homogéneas con varios disolventes mostrando diferentes comportamientos a la absorción en el infrarrojo cercano, dependiendo de la polaridad del disolvente. Las conductividades eléctricas de las películas vaciadas de varios disolventes, estuvieron en el intervalo de 10^{-4} a 12 S/cm a temperatura ambiente. Las películas de PPy vaciadas con NMP fueron extendidas 2.5 veces ($L/L_0 = 2.5$) y las conductividades alcanzaron 60 S/cm. La mejora en la solubilidad en varios de los disolventes se explicó con el efecto de la cadena alquílica no polar y la presencia del grupo sulfosuccinato polar.

1.1 POLÍMEROS CONDUCTORES.

Los polímeros conductores, generalmente están compuestos de carbono, hidrogeno y heteroátomos simples como nitrógeno y azufre. La característica principal de un polímero conductor o semiconductor es su cadena conjugada que puede estar sujeta a oxidación o reducción debido a la presencia de especiesceptoras o donadoras de electrones, generando materiales dopados. El resultado de la formación de un complejo entre el polímero y el dopante es un incremento considerable de la movilidad de los electrones y por lo tanto de la conductividad eléctrica¹⁷.

Los polímeros conductores orgánicos tienen una estructura casi unidimensional anisotrópica. Entre ellos la conductividad es mayor a lo largo de la dirección de la cadena debido al traslape de los orbitales moleculares π - π entre monómeros sucesivos en la cadena unidimensional. Por otro lado, la estructura como cadena presente en los polímeros conductores, conduce al acoplamiento fuerte, de los estados electrónicos para las excitaciones conformacionales (solitones, polarones, bipolarones, etc.), peculiares para los sistemas unidimensionales. Los enlaces entre cadenas son relativamente débiles y permiten la difusión de las moléculas dopantes dentro de la estructura (entre cadenas), mientras que los enlaces carbón-carbón dentro de la cadena mantiene la integridad del polímero.

Para lograr la conducción de electricidad de estos polímeros, es necesario oxidar (o en algunos casos reducir) la cadena polimérica para introducir centros de carga. Esta oxidación se logra utilizando aniones o cationes, a los que se les conoce con el nombre de dopantes. Es así como en el proceso de dopaje el polímero neutro se convierte en una sal formada por un polication (o un polianión) y un ión que es la forma reducida del agente oxidante (o la forma oxidada de un agente reductor).

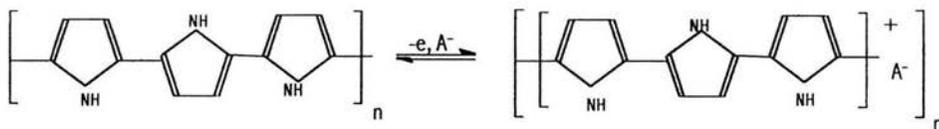


Figura 1.2. Reacción de dopaje del poli(pirrol).

1.1.1 TEORÍA DE BANDAS EN SÓLIDOS CRISTALINOS Y POLÍMEROS CONJUGADOS.

La conducción en sólidos usualmente se explica en términos de la teoría de bandas. Ésta se basa en extender un modelo simple de un enlace entre dos átomos a un sólido cristalino completo. Cuando dos átomos idénticos, cada uno teniendo un orbital semilleno se aproximan suficientemente para que sus orbitales se traslapen, los dos orbitales interactúan para producir dos nuevos orbitales, uno de menor energía y otro de mayor energía. La magnitud de esta diferencia de energía se determina por la extensión del traslape de los orbitales. Los dos orbitales se ubican en el orbital de menor energía. El orbital de baja energía (lleno) es el orbital de enlace y el orbital de alta energía (vacío) es el orbital de antienlace.

Si aplicamos los mismos argumentos, ahora para un sólido cristalino, se obtiene la ilustración de banda, ver Figura 1.3. Un sólido consiste en un sistema de N átomos, donde los átomos se encuentran estrechamente empaquetados. Típicamente hay 10^{23} átomos por cm^3 en un sólido cristalino. El traslape de orbital de N átomos produce $N/2$ orbitales de energía más altos y $N/2$ orbitales de energía más bajos. Puesto que hay N electrones y cada uno de los con $N/2$ orbitales dentro de la banda de baja energía pueden acomodar dos electrones, esta banda de energía más baja está llena. Esta banda llena se conoce como Banda de Enlace o de Valencia. Si se agregan más electrones ellos deben ir a la banda no ocupada, más baja la cual está vacía. Esta Banda se conoce como banda antienlace o de conducción. Es decir la banda de energía ocupada más alta se llama banda de valencia y la banda de energía desocupada más baja es la banda de conducción. La diferencia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción se denomina brecha de energía.

La naturaleza de las propiedades eléctricas de un sólido están determinadas por la extensión de ocupación de las bandas de energía y la magnitud de la brecha de energía.

Los polímeros conductores son grandes cadenas de moléculas con un alto grado de conjugación y pocos defectos. Para una perfecta cadena en una perfecta red, implica tener una estructura electrónica en la cual los electrones π ocupan una banda de valencia llena y hay una banda de conducción vacía, con sitios no disponibles entre las dos. Tal estructura tiene dos propiedades de interés, la brecha de bandas (la diferencia de energía entre el orbital molecular más alto ocupado y el más bajo desocupado, es decir la energía requerida para transferir un electrón de la cima de la banda de valencia al fondo de la banda de conducción) y el potencial de ionización (la energía necesaria para remover el electrón de mayor energía del polímero). La brecha de las bandas controla la fuerza electromotriz FEM generada por una batería cuando el polímero actúa como un electrodo. El poli(acetileno) tiene una brecha de sus bandas de 1.5 eV, la cual es ideal para una aplicación de baterías, entonces altos potenciales pueden llevar a la avería de los electrolitos.

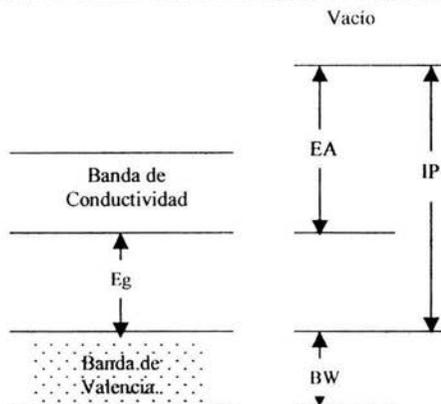


Figura 1.3. Relaciones entre la estructura de bandas de electrones π del polímero en vacío y varios parámetros energéticos. E_g es la brecha de las bandas, BW es el ancho de la banda de valencia totalmente ocupada, EA es la afinidad electrónica (medida desde la parte inferior de la banda de conducción en el vacío), IP es el potencial de ionización (medida desde la parte superior de la banda de valencia).

La degradación intrínseca de polímeros conjugados dopados puede verse afectados por dos factores principalmente, la reactividad del agente dopante y la del polímero. La estructura del poli(acetileno) es comparativamente muy reactivo debido al suficientemente bajo potencial de ionización alrededor de 4.7 eV, así que la reactividad del dopante puede ser el factor de rapidez de reacción en el poli(acetileno).

La situación podría ser realmente diferente en poli(tiofeno) debido a la menor reactividad inherente de la estructura pseudo aromática con un potencial de ionización arriba de 5.0 eV. Podría predecirse que el poli(tiofeno) es más estable que el poli(acetileno) y sufrirá mas fácil reacciones de sustitución, si es atacado por un agente suficientemente reactivo. Esta visión puede obtener un soporte con el hecho de que el monómero de tiofeno no puede formar sales de sulfonio y no puede oxidarse a sulfoxido o sulfona pero también rápidamente sufre reacciones de sustitución en la posición 1. Aunque también el monómero pirrol sufre reacciones de sustitución en la posición 1, el átomo de nitrógeno en pirrol, es un sitio suficientemente reactivo, impartándole una naturaleza anfótera, es decir se parece a un fenol así como a una amina aromática. El potencial de ionización de poli(pirrol) es 4.0 eV, suficientemente bajo para un ataque de oxígeno. Además el monómero pirrol muestra realmente diferencias cuando es comparado con el monómero tiofeno, debido al hecho de que el azufre puede usar orbitales d, pero el nitrógeno no puede. Se ha propuesto que algunos orbitales d en el azufre son usados en estructuras de banda de valencia para explicar el bajo ángulo de 91° en lugar del valor esperado de 105° para el ángulo de valencia C-S-C en tiofeno.

Sobre las bases de estas diferencias de los monómeros podríamos esperar que sus polímeros obtenidos tengan propiedades diferentes, especialmente las propiedades químicas. Una buena estabilidad de poli(tiofeno) no dopado comparada con el poli(pirrol) y el poliacetileno no dopados, es predecible.

Por otro lado, puede esperarse que los polímeros dopados sean mas estables pero susceptibles a efectos degradativos de contra-iones. Druy¹⁹ demostró la dependencia del contra-ion a la perdida de conductividad inicial para muestras dopadas con I₂ y ClO₄⁻, el PPy fue afectado máximamente debido a la fuerte habilidad oxidativa de estos agentes dopantes.

Los cristales aromáticos presentes en una cadena de polímero tienden a incrementar la dureza de la cadena, la T_g, la T_m y la temperatura de descomposición. Esto es debido a la incorporación de anillos en la estructura de polímero que restringen la rotación en la estructura y reducen el numero de conformaciones que el polímero puede adoptar.

1.1.2 DEGRADACIÓN OXIDATIVA Y EXTRINSECA.

El poli(acetileno) que tiene un potencial de ionización de 4.7 eV el cual es bastante bajo para permitir la interacción de transferencia de un electrón al oxígeno para formar un par estable. Yang y Chein²⁰ reportan auto-oxidación del poli(acetileno), ellos proponen que la primera etapa es el involucramiento del oxígeno o por producción de hidroperoxidos, la propagación de la reacción de un radical con oxígeno seguido por la ruptura de fragmentos con bajas longitudes, la terminación incluye la combinación de dos radicales oxy con la formación de grupos carbonilo e hidroxilo sobre las cadenas de polímero. La reacción de terminación es acompañada con una pérdida de peso causada por la volatilización de productos de bajo peso molecular, puede involucrar la oxidación de un aldehído terminal o hidroxilo.

Mientras que el potencial de ionización del poli(pirrol) es mas bajo alrededor de 4.0 eV, nosotros podemos esperar que el poli(pirrol) puede ser afectado en forma similar por el oxígeno. Sin embargo el potencial de ionización del poli(tiofeno) arriba de 5.0 eV el cual debe ser bastante alto para proteger el polímero sin dopar del oxígeno.

Pfluger²¹ muestra que el poli(pirrol) sin dopar absorbe irreversiblemente grandes cantidades de oxígeno. Su estudio de espectroscopia foto electrónica de rayos X, XPS muestran reacciones químicas con átomos de nitrógeno pero los cambios en el espectro XPS sobre la oxidación puede revertirse electroquímicamente. Esto sigue que la oxidación ocurre en aproximadamente en cada tres átomos de nitrógeno, produciendo un contra-ión no identificado.

1.1.3 ESTABILIZACIÓN.

La gran longitud de conjugación de los polímeros conductores podría contener defectos tales como radicales libres, tales estados pueden ser fácilmente oxidados.

Hay una variedad de métodos de estabilización de tales sistemas conjugados, algunos de estos son los siguientes:

1. Por incorporación de antioxidantes tales como benzoquinona o fenoles o por el uso de trampas de radicales tales como azobisisobutyronitrilo en el sistema.
2. Por implantación de ión o por pre-dopar el material con un aceptor fuerte de electrones antes de exponer al oxígeno.
3. Guardando el polímero en un sistema con poco oxígeno e impermeable a la humedad
4. Sintetizar nuevos polímeros con poca susceptibilidad de degradación intrínseca al oxígeno y humedad incluso a temperaturas elevadas.

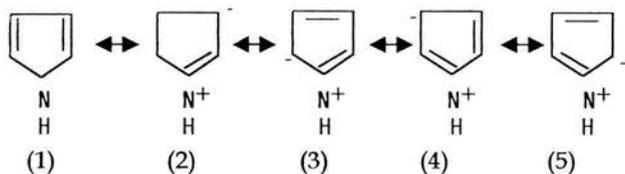
1.2 ESTRUCTURA DE SISTEMAS AROMÁTICOS DE CINCO MIEMBROS.

Para que un anillo heterocíclico de cinco miembros sea aromático, el heteroátomo debe tener dos electrones para donar a la nube de π aromático. El pirrol, el furano y el tiofeno, cumplen con este criterio ²⁷.

1.2.1 PIRROL.

A diferencia de la piridina con un $pK_b = 8.75$ y de las aminas, el pirrol con un $pK_b = 14$ no es básico.

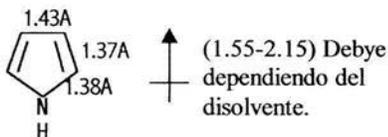
Una consecuencia de la presencia del nitrógeno en el anillo es la pérdida de simetría radial, así que el pirrol no tiene cinco formas de resonancia equivalentes, tiene una forma sin separación de cargas (1) y dos pares de formas equivalentes en las cuales hay separación de cargas.



La resonancia lleva entonces al establecimiento de cargas parciales negativas sobre los carbonos y cargas parciales positivas sobre el nitrógeno.

Debido a esta tendencia electrónica fuera del nitrógeno y hacia los carbonos del anillo, los heterociclos del tipo pirrol son llamados ricos en electrones.

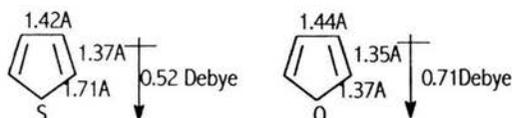
La longitud de los enlaces del pirrol se puede observar en la siguiente estructura.



1.2.2 TIOFENO Y FURANO.

Las estructuras del tiofeno y el furano son analogas a la del pirrol, excepto en que el NH es remplazado por S y O respectivamente. Y cada heteroátomo también tiene un par de electrones el cual no es compartido y localizado en un orbital híbrido sp^2 en el plano del anillo.

La gran electronegatividad del azufre y el oxígeno dan formas polarizadas con cargas positivas sobre los heteroátomos, haciendo una pequeña contribución:



El gran radio de enlace del azufre es una de las razones que hace al tiofeno mas estable (más aromático) que el pirrol o el furano, los ángulos de enlace son mas grandes y la tensión angular es menor, además, una contribución a esta estabilidad es la participación del orbital d del azufre la cual es muy significativa.

1.2.3 REACTIVIDAD DE LOS HETEROCICLOS DE CINCO MIEMBROS.

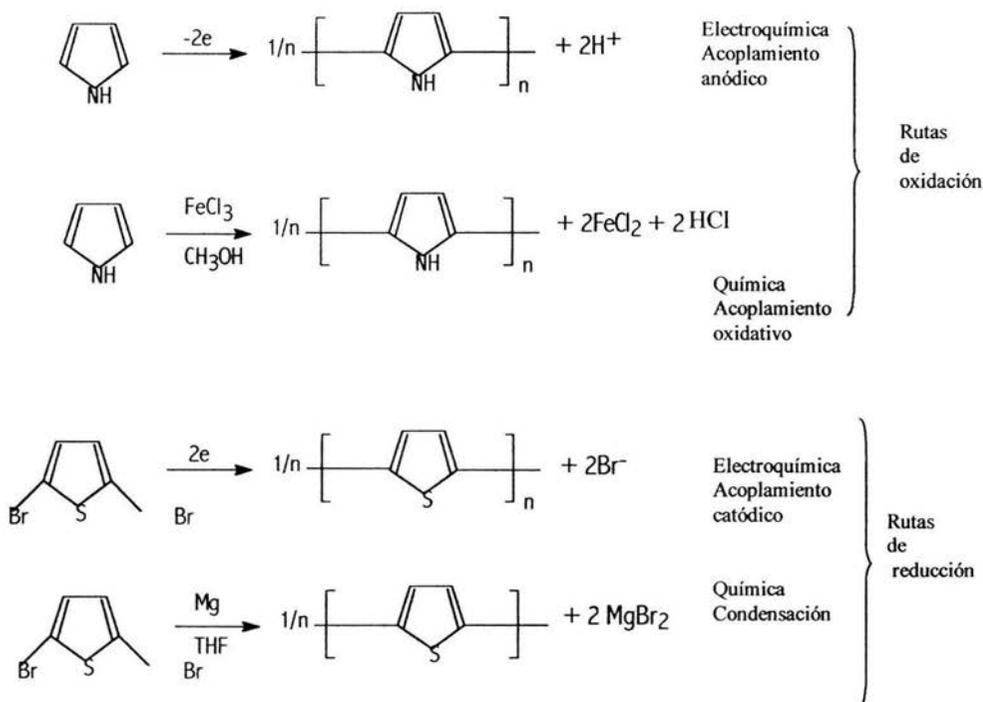
Para los heterociclos de cinco miembros ricos en electrones, la utilidad de las sustituciones electrofílicas es muy grande. Los heterociclos tales como pirrol, furano y tiofeno sufren un intervalo de sustituciones electrofílicas con gran facilidad, pero con una preferencia al ataque adyacente al heteroátomo, en sus posiciones α . Estas sustituciones son facilitadas por los electrones libres del heteroátomo y por consecuencia, el pirrol es más reactivos que el furano el cual es a su vez mas reactivo que el tiofeno. Comparaciones cuantitativas de las reactividades relativas de los tres heterociclos varia de electrófilo a electrófilo, pero para trifluoroacetilación la relación de reactividad pirrol: furano: tiofeno es 5×10^7 : 1.5×10^2 : 1

La selectividad al ataque en la posición α en el pirrol puede alterarse por la presencia de grupos voluminosos sobre el nitrógeno: 1 (t-butildimetilsilano) pirrol y 1-(tri-*i*-propilsilano)pirrol son atacados exclusivamente en posiciones β .

1.3 REACCIONES TÍPICAS PARA LOS HETEROCICLOS PIRROL Y TIOFENO.

Diversos poli(heterociclos) son producidos por métodos químicos siguiendo las rutas de acoplamiento oxidativo como es el caso del poli(pirrol) y condensación de los precursores monoméricos como es el caso del poli(tiofeno). El acoplamiento oxidativo se basa en la oxidación del monómero bajo condiciones de Friedel-Crafts, mientras que la condensación, sobre el acoplamiento dihalogeno-aromática por agentes reductores.

Se tiene también rutas electroquímicas paralelas como son el acoplamiento anódico y catódico a las reacciones de acoplamiento oxidativo y reacciones de condensación, respectivamente.



1.4 POLIMERIZACIÓN INTERFACIAL.

Muchos de los polímeros que se producen por reacciones a alta temperatura podrían producirse a baja temperatura usando las reacciones más rápidas de Shotten-Baumann mediante el empleo de los cloruros de ácido. Entonces los poli(ésteres) y las poli(amidas) pueden obtenerse reemplazando los diácidos o el diéster por los correspondientes cloruros de ácido⁴.



Descripción del Proceso.

Las constantes de rapidez de estas reacciones son mayores que las correspondientes reacciones de los reactivos diácidos o diésteres. El uso de tales reactivos en una novedosa técnica de polimerización a baja temperatura llamada polimerización interfacial ha sido extensamente estudiada por Morgan y Kwelet⁵ en 1959 y por Nikonov y Savinov⁶ en 1977. El intervalo de temperaturas normalmente empleado en el proceso de polimerización interfacial es de 0 a 50°C. La reacción de polimerización de los dos reactivos se lleva a cabo en la intercara entre los dos líquidas, cada una conteniendo uno de los reactivos. La poliamidación es realizada a temperatura ambiente colocando una disolución acuosa de la diamina encima de una fase orgánica que contiene el cloruro de ácido. Los reactivos se difunden para sufrir la polimerización en la intercara. El polímero producido precipita y es continuamente retirado en forma de película o filamento, si tiene la suficiente resistencia mecánica. Polímeros mecánicamente débiles que no pueden ser removidos impiden el transporte de los reactivos al sitio de reacción y la velocidad de polimerización decrece con el tiempo. La rapidez de polimerización es normalmente controlada por la difusión y la rapidez de difusión de los reactivos a la intercara es más lenta que la rapidez de reacción de los dos grupos funcionales

El mecanismo de polimerización interfacial es diferente al de una polimerización por etapas, en la cual los monómeros que se difunden a la intercara pueden reaccionar únicamente con los extremos del polímero. La rapidez de reacción entre el cloruro de ácido y la diamina es grande, así que las moléculas del monómero pueden reaccionar con los extremos del polímero en crecimiento antes de que puedan penetrar a través de la película polimérica para empezar el crecimiento de nuevas cadenas. Esta es una tendencia muy clara para producir polímero de alto peso molecular en el proceso interfacial comparado con el proceso normal.

La polimerización interfacial no requiere cantidades globales estequiométricas de los reactivos en ambas fases. La estequiometría existe automáticamente en la intercara donde la polimerización procede. El porcentaje de conversión total puede incrementarse por el empleo de un sistema de agitación como un medio para incrementar el área total de la intercara de reacción. Una base inorgánica debe estar presente en la fase acuosa para neutralizar el ácido clorhídrico producido. Si no se neutraliza el HCl, podría atacar a la diamina y formar así una sal hidroclicórica llevando a una gran disminución en la rapidez de reacción. El cloruro de ácido puede sufrir hidrólisis a altas concentraciones de ácido, a altas concentraciones de base inorgánica o baja rapidez de polimerización.

La selección del disolvente orgánico es muy importante en el control del peso molecular del polímero, desde que se inicia la polimerización, esta realmente ocurre en el lado del disolvente orgánico, en la intercara, en muchos sistemas. La razón para esto, es la gran tendencia de la diamina para difundirse en el disolvente orgánico comparado con la difusión del cloruro de ácido para difundirse en el lado acuoso de la intercara.

El disolvente orgánico puede también afectar las características de difusión del sistema en reacción. Un disolvente que hinche al polímero precipitado es deseable para maximizar la difusión de los reactivos a través de él, al sitio de reacción, actuando así como una membrana en la intercara.

La relación óptima de los dos reactivos es la que resulte favorable para que las velocidades de difusión de los dos reactivos sean aproximadamente iguales en la intercara.

1.5 CRITERIO DE EXTENDIDO.

Si la masa de una sustancia se coloca sobre una superficie líquida, inicialmente se presenta una capa de espesor apreciable como se muestra en la Figura 1.4.

Existen dos posibilidades que pueden seguir. Estas son tratadas en términos del llamado coeficiente de extendido²⁸.

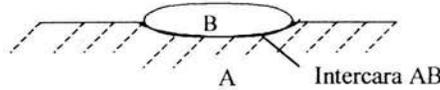


Figura 1.4. Sistema de dos líquidos, donde una gota de líquido B se encuentra sobre un líquido A.

A temperatura y presión constante un pequeño cambio en la energía libre superficial del sistema mostrado en la Figura 1.4, esta dado por una diferencial total.

$$dG = \frac{\partial G}{\partial A_A} dA_A + \frac{\partial G}{\partial A_{AB}} dA_{AB} + \frac{\partial G}{\partial A_B} dA_B \quad (1.1)$$

Pero las variaciones diferenciales de la áreas de los componentes A, B y AB son iguales

$$dA_B = -dA_A = dA_{AB}, \quad (1.2)$$

donde el líquido A constituye el sustrato. Entonces se define la tensiones superficiales del liquido A y el líquido B y la correspondiente tensión interfacial entre ambos líquidos en contacto:

$$\frac{\partial G}{\partial A_A} = \gamma_A \quad \frac{\partial G}{\partial A_B} = \gamma_B \quad \frac{\partial G}{\partial A_{AB}} = \gamma_{AB} \quad (1.3)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (1.2) y (1.3) en la Ecuación (1.1), se obtiene:

$$dG = (-\gamma_A + \gamma_{AB} + \gamma_B) dA_{AB} \quad (1.4)$$

Ahora se define el coeficiente $-(dG/dA_{AB})$ área, que da el cambio de energía libre para el extendido de una película de líquido B sobre el líquido A y es conocido como el coeficiente de extendido de B sobre A:

$$S_{B/A} = \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (1.5)$$

Cuando este coeficiente $S_{B/A}$ es positivo, el extendido es acompañado por un decremento en la energía libre y dicho proceso es espontáneo.

El proceso descrito por la Ecuación (3) se sigue típicamente cuando un líquido de baja tensión superficial es colocado sobre otro de alta tensión superficial. Por ejemplo benceno y alcoholes de cadena larga pueden extenderse sobre agua, mientras que el CS_2 y el CH_2I_2 pueden permanecer como lentejas, sobre una superficie acuosa.

A continuación se muestra la Tabla 1.1 con los valores de los coeficientes de extendido para los diferentes sistemas disolventes orgánicos/agua, empleados en el proceso de polimerización interfacial del pirrol del presente trabajo.

CLAVE	DISOLVENTE-AGUA	Coefficiente de Extendido $S_{B/A}$	Orden decreciente de $S_{B/A}$
$\text{C}_1\text{X}_2/\text{H}_2\text{O}$	Diclorometano-agua	16.14	1
$\text{C}_1\text{X}_3/\text{H}_2\text{O}$	Cloroformo-agua	13.64	4
$\text{C}_1\text{X}_4/\text{H}_2\text{O}$	Tetracloruro de carbono-agua	0.38	6
$\text{C}_2\text{X}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,2 dicloroetano-agua	15.87	2
$\text{C}_2\text{X}_3/\text{H}_2\text{O}$	1,1,1 tricloroetano-agua	14.38	3
$\text{C}_2\text{X}_4/\text{H}_2\text{O}$	1,1,2,2 tetracloroetano-agua	9.16	5

Tabla 1.1 Coeficientes de extendido para los sistemas disolvente orgánico/agua en estudio, calculados con la Ecuación (3).

En la Tabla 1.1 se puede ver que el líquido que tiene mayor coeficiente de extendido en el diclorometano, el cual se extiende mas fácilmente que el resto disolventes orgánicos que tenemos en este estudio. Por otro lado el sistema tetracloruro de carbono/agua, tiene un valor de coeficiente de extendido que sin llegar a ser negativo tiene un valor muy pequeño, lo que indica que será más difícil extenderlo sobre el agua.

1.6 APLICACIONES DE LOS POLI(HETEROCICLOS).

Las aplicaciones de los polímeros que tienen heterocíclicos conjugados se basan en las propiedades eléctricas del estado conductivo después del dopaje, en las propiedades electrónicas del estado neutro semiconductor o la reversibilidad electroquímica de la transición entre el estado dopado y el neutro⁹.

1 Fotoconductividad.

La fotoconductividad es el fenómeno de la absorción de un fotón apropiado que realiza la conductividad eléctrica de un material. Se utiliza en productos electrónicos como circuitos de control de brillo, televisiones, electrofotografía, control de luz de la calle, atenuadores. etc.

Prácticamente cualquier polímero con alta resistencia a la oscuridad, que pueda transportar portadores de carga fotoinducidos, al ser iluminado por un fotón puede servir como elemento fotorreceptor. Sin embargo, muchos de los polímeros fotoconductores presentan una fuerte absorción óptica solamente en la región UV del espectro, mientras que en la practica generalmente se utiliza luz visible.

El poli(pirrol) PPy tiene una brecha de banda de 2.0 eV en su estado neutro, parece ser un candidato ideal para estas aplicaciones ya que posee una absorción intrínseca en el intervalo de luz visible. Asimismo, las películas de PPy producidas electroquímicamente presentan buenas fotoconductividades después de ser sensibilizados.

La fotoconductividad del poli(tiofeno) PT no ha sido seriamente estudiada hasta hoy a pesar de que este material es poco sensible a los factores que mas afectan el rendimiento de un fotoconductor, la humedad y el oxígeno.

2 Conversión de la energía solar.

Entre las varias rutas de conversión solar, la conversión fotovoltaica ha adquirido popularidad debido a su habilidad de proveer electricidad a bajo costo y en unidades no transportadoras. Hoy en día solo se utilizan celdas solares fotovoltaicas fabricadas de semiconductores inorgánicos como Silicio, CdS, GaAs, etc. No obstante, en los últimos años ha habido un creciente interés en preparar y caracterizar polímeros con propiedades fotoconductoras.

En los sistemas poliméricos la conversión fotovoltaica solar puede lograrse de cuatro manera diferentes, que se mencionan a continuación.

- Uniones de semiconductor p-n como en la fabricación de diodos con heterounión p-n la cual se logra mediante una polimerización electroquímica secuencial de pirrol y tiofeno en un sustrato de platino, seguida por un dopaje electroquímico con un potencial controlado para dopar aniónicamente la capa de PPy y catiónicamente la capa de PT.
- Semiconductor-electrolito(celdafotoelectroquímica), las celdas fotoelectroquímicas basadas en polímeros semiconductores han recibido mayor atención al observarse avances en las técnicas de síntesis y dopaje de polímeros.
- Uniones metal-semiconductor (barreras Schottky), se ha utilizado un diodo de barrera tipo Schottky compuesto de un copolímero de pirrol y N- metil pirrol preparado electroquímicamente, e Indio para fabricar celdas fotovoltaicas de Al/polímero/Au.
- Metal-aislante-semiconductor, se ha visto que al dopar poli(3,4 etilen dioxitiofeno) PEDOT con grandes aniones poliméricos, el contacto Al/PEDOT posee un tipo de junta metal-aislante-semiconductor (M⁺S⁻) donde el aislante S⁺ y el semiconductor S⁻ son el mismo compuesto químico, teniendo la capa S⁺ mucho menor contenido de dopaje que la capa S⁻, en cambio si el polímero se dopa con aniones más pequeños se observa una unión metal-semiconductor.

3 Monitores Electrocrómicos y celdas electrocrómicas de estado sólido.

Los materiales electrocromicos son aquellos que cambian de color reversiblemente durante un proceso electroquímico de carga y descarga. Por ejemplo, los poli(tiofeno)s exhiben un cambio de color de rojo a azul al aplicárseles voltaje. Ya que el cambio dura varias horas, existe la posibilidad de usarlos como elementos de memoria óptica. El PT también puede servir como elemento interruptor porque el tiempo que tarda en cambiar de rojo a azul es de 80 milisegundos y de azul a rojo es de 300 milisegundos. De la misma manera se pueden observar tres colores estables (amarillo verdoso, café oscuro y azul) en las celdas electroópticas de PPy.

Monómero	Dopante	Cambio cromático		Voltaje V
		Edo. reducido	Edo. oxidado	
Dimetilpirrol	BF ₄ ⁻	Verde	Violeta	-0.5 a 0.5
Tiofeno	ClO ₄ ⁻	Rojo	Azul	0 a 1.1
Dimetiltiofeno	BF ₄ ⁻	Azul claro	Azul oscuro	0.5 a 1.5

Tabla 1.2. Cambios cromáticos y sus voltajes correspondientes asociados con el proceso de dopaje electroquímico ³².

Pueden explotarse las propiedades electrocrómicas para producir un gran número de dispositivos electrocrómicos, como ventanas térmicas y pantallas. Los dispositivos electrocrómicos se utilizan en tableros de llegadas y salidas en aeropuertos, en calculadores, en computadores, en relojes, etc.

Las ventanas térmicas, comúnmente llamadas ventanas inteligentes, absorben parte de la luz solar, presentando cambios de color en respuesta a cambios en la temperatura o luz. La búsqueda del polímero adecuado para esta aplicación ha avanzado con el PEDOT, que es transparente en su estado dopado y negro azulado en su estado neutro.

Algunas celdas electrocrómicas de estado sólido están constituidas por una capa de este polímero (PEDOT) en un vidrio conductor cubierto de óxido de estaño dopado con indio ITO, una capa de electrolito polimérico sólido dopado y una capa de almacenamiento de iones.

4 Dispositivos electroluminicentes para pantalla.

La electroluminiscencia de los polímeros conjugados conductores, les confiere la posibilidad de ser utilizados como material activo en los dispositivos emisores de luz (DEL), utilizados especialmente en la tecnología de pantallas. Los dispositivos basados en sistemas poliméricos poseen la ventaja de tener mejores propiedades mecánicas mayor selección de geometría y tamaños, que aquellos constituidos por semiconductores convencionales. Otro aspecto favorable es la posibilidad de cubrir todo el espectro visible desde azul a infrarrojo cercano, dentro de una misma familia de polímeros conductores como el PT.

Los dispositivos emisores de luz están contruidos interponiendo una capa de polímero conjugado entre un par de electrodos. Los electrones se inyectan desde el cátodo (Al, Ca o In), y los huecos desde el ánodo.

5 Baterías recargables.

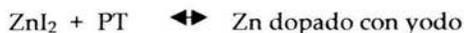
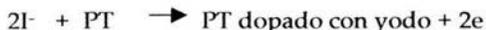
La conductividad electrónica de los polímeros conjugados los hace candidatos idóneos para usarse como material del cátodo de las baterías recargables. Las ventajas que estos materiales ofrecen son, por ejemplo facilidad de fabricación, procesabilidad, bajo costo y un peso ligero. Las baterías de los polímeros conductores tienen larga vida y pueden producir un densidad de corriente de hasta 50mA cm^{-2} y densidad de energía de 10 W-h Kg^{-1} . Las baterías más utilizadas son las de litio y las disoluciones de ZnI_2 .

Las reacciones de carga que ocurren cuando dicha solución se electroliza con Zn y PT como los electrodos positivo y negativo, respectivamente, se presentan a continuación.

Ánodo:



Cátodo:



Ya que el PT dopado con yodo tiene propiedades de conducción eléctrica y almacena carga positiva en la cadena polimérica, sirve como buen electrodo polimérico en la batería.

6 Supercapacitores electroquímicos.

Un capacitor en un dispositivo que almacena energía eléctrica cuando se le aplica un campo eléctrico a través de un dieléctrico. Los capacitores electroquímicos utilizan una doble capa cargada que se forma en la intercarraelectrodo/electrolito y por lo tanto, su capacitancia depende del área del electrodo.

7 Sensores.

Algunos polímeros conductores como el PT, se pueden usar como sensores de humedad, detectores de radiación y sensores de gas ya que la conductividad eléctrica, la absorción óptica y la capacitancia en la intercarametal- polímero, están fuertemente influenciados por la presencia de ciertas moléculas de gases. Se han observado variaciones en la conductividad de películas de PT, de 10^{-8} a 10^{-2} Scm^{-1} , después de irradiarse con electrones en presencia de SF_6 . También se ha notado un cambio significativo en la conductividad de películas de PPy cuando son expuestas a gases tóxicos como NO_2 y CO .

8 Membranas liberadoras de medicinas.

Recientemente se ha explorado la posibilidad de utilizar al PPy como una membrana de entrada de iones para la liberación controlada de varias medicinas aniónicas como glutamato, ferrocianida, salicilato, naproxen y nicosida ³.

Son membranas de polímero que sirven de transporte en las células como actuadores electromecánicos como micro catéteres, esto se puede llevar a cabo debido a la oxidación y reducción del polímero conductor electroactivo al aplicar el potencial en el cual se lleva a cabo un cambio o no es alcanzado este. Los resultados experimentales demuestran que esta liberación puede lograrse mediante pasos electroquímicos simples o señales escalonadas, y por lo tanto, se abre la posibilidad de fabricar dispositivos personalizados. Sin embargo, la cantidad de medicina suministrada es pequeña, y de ahí que solo se puede utilizar para medicinas con actividad terapéutica alta.

CAPÍTULO 2.

PARTE EXPERIMENTAL.

2.1 ORIGEN Y PUREZA DE LOS REACTIVOS.

Los disolventes clorados empleados en la polimerización del monómero de pirrol, todos fueron de alta pureza grado reactivo analítico, de la marca Fisher y Aldrich Chemicals. El monómero de pirrol que se empleó en las reacciones, fue de alta pureza grado reactivo analítico para síntesis, de la marca Merck-Schuchardt. El persulfato de amonio empleado como oxidante del pirrol, fue también de grado reactivo analítico de la marca Aldrich. En los experimentos se empleó agua deionizada.

2.2 TÉCNICA EXPERIMENTAL PARA LA PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE POLI(PIRROL) PPy.

Para la preparación del PPy por la técnica de polimerización interfacial por aspersión, se requiere una disolución orgánica conteniendo al monómero y por otra parte una disolución acuosa conteniendo al agente oxidante.

En este caso se trata de ver la influencia que tienen los disolventes orgánicos en la formación y las propiedades del PPy, los disolventes orgánicos a probar fueron: el diclorometano, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el 1,2 dicloroetano, el 1,1,1 tricloroetano y el 1,1,2,2 tetracloroetano. Los disolventes empleados forman dos series, la serie de disolventes C_1X_n para aquellos que contienen un átomo de carbono más el halógeno, en este caso cloro en cantidad variable y la serie C_2X_n son disolventes que contienen dos átomos de carbono más 2, 3 y 4 átomos de cloro. Como agente oxidante, se trabajó con una disolución acuosa de persulfato de amonio, PSA.

Primero, se preparó el PPy mediante polimerización interfacial típica, de la siguiente manera:

Se trabajó con una relación molar, pirrol/agente oxidante igual a 1. La concentración seleccionada para las disoluciones de pirrol en cada uno de los disolventes probados fue 0.2 M, la concentración del agente oxidante $(NH_4)_2 S_2O_8$ por tanto fue la misma.

Como ejemplo: en un matraz aforado de 25 ml se disolvieron 0.005 moles de monómero de pirrol en diclorometano, se agitó ligeramente para producir una disolución homogénea. Este procedimiento se realizó en una área oscura, en la campana de extracción y este procedimiento se repitió para cada uno de los disolventes orgánicos en estudio.

Se pesaron 0.02 moles de persulfato de amonio PSA y se llevaron a un matraz aforado de 100 ml, donde se disolvieron por agitación en agua deionizada. El procedimiento de preparación de las disoluciones orgánicas y acuosa se llevó a cabo minutos antes de efectuar las reacciones de polimerización interfacial por aspersión PIA.

Una vez preparadas las disoluciones orgánica y acuosa se procedió a hacer la polimerización de la forma típica. En un vaso de precipitados de 50 ml, colocamos 20 ml de la disolución orgánica conteniendo al pirrol, entonces le agregamos lentamente 20 ml de la disolución acuosa conteniendo el persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$. Después de 10 min. se observa la formación de una película negra de PPy en la intercara disolvente orgánico-agua.

Sin embargo, se observó que hay regiones donde no hay formación de esta película, debido a que la disolución acuosa no cubrió totalmente a la disolución orgánica. Además en esta técnica no es fácil la remoción de la película del vaso de precipitados, debido a que esta es muy frágil y al momento de decantar la disolución acuosa, se enreda y rompe.

Fue entonces que optamos por trabajar con la técnica de polimerización interfacial por aspersión PIA, en cajas de Petri de 14 cm de diámetro, debido a que estos recipientes tienen una mayor área que el vaso de precipitados y una menor profundidad.

El proceso de polimerización por aspersión PIA, consiste en rociar la disolución acuosa (fase acuosa) con la disolución orgánica donde se encuentra o que contiene al monómero, de tal manera que el monómero entra en contacto con el agente oxidante PSA en la intercara fase acuosa-fase orgánica, se inicia la reacción de acoplamiento oxidativo del pirrol, así se produce una película delgada y uniforme de poli(pirrol), material conductor de la corriente eléctrica.

En los experimentos se emplearon cajas de Petri perfectamente limpias, ya que la presencia de impurezas actúa como agente tensoactivos que interfieren en la reacción de polimerización por acoplamiento oxidativo. En cada caja de Petri se vertieron 40 ml de la disolución acuosa, con este volumen aseguramos que se cubre totalmente la superficie del recipiente de vidrio. Después se roció o asperjó con la disolución orgánica que contiene al monómero Py, en este paso se utilizó un atomizador de vidrio con una capacidad de 50 ml, tiene tapa metálica y el orificio de salida es de 0.1 mm de diámetro, al cual está conectada una pequeña manguera de teflón de 8 cm de

largo, que va al fondo del recipiente.

Se hicieron 10 aspersiones consecutivas con la disolución orgánica desde una altura de 20 cm, medidos a partir del borde de la caja de Petri para este paso, se fijó el atomizador con unas pequeñas pinzas sujetadoras a un soporte metálico, dirigiendo la punta hacia la superficie acuosa, con un ángulo de inclinación entre 30 y 45 grados. Se deben tener cuidados especiales con el propósito de que el rocío que proviene del aspersor cubra total y uniformemente la superficie acuosa. Ver la Figura 2.1.

Después de aproximadamente 2 minutos de espera, se empieza a formar una película muy fina de polímero conductor sobre la superficie de la fase acuosa, lo cual se detecta por la aparición de una coloración oscura sobre la superficie. El color de la película se va intensificando con el paso del tiempo, así que después de 15 minutos el material polimérico formado presenta una coloración negra brillante con tonalidades que van del verde al azul pasando por una coloración morada. Durante este periodo de tiempo, la mayor parte del disolvente orgánico se evapora. Debe utilizarse un sistema de recolección del vapor por succión y condensación a bajas temperaturas para recuperar al disolvente, Ver la figura 2.2.

Las películas de PPy se pueden retirar de la superficie acuosa mediante el empleo de otro material polimérico, por ejemplo una placa de poli(etileno), poli(propileno), poli(éster) o poli(amida). La superficie de este segundo material debe estar muy limpia siempre libre de impurezas como grasas o materiales contaminantes.

Una película delgada y limpia de poli(etileno) de baja densidad se pone en contacto directo con la superficie del PPy, acercándola con cuidado, suavemente hasta tocarla, en ese momento debido a la afinidad en estructuras poliméricas, la película de PPy se adhiere a la de poli(etileno) separándose de manera clara de la superficie acuosa.

La película de PPy se lava con pequeñas cantidades de etanol para retirar residuos de oxidante y el agua que permanece mojando la superficie polimérica. En un paso posterior las películas de PPy obtenidas se secan a la temperatura ambiente para eliminar todo rastro de disolventes.

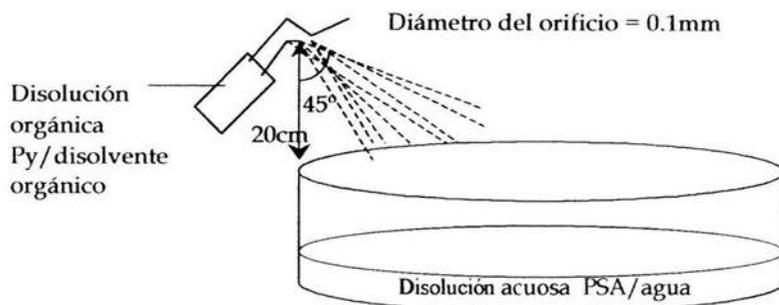


Figura 2.1. En esta figura se muestra el equipo empleado para llevar a cabo la técnica de polimerización interfacial por aspersión PIA. En la intercara entre la fase acuosa y la fase orgánica se produce una película delgada y uniforme de material conductor de PPy.

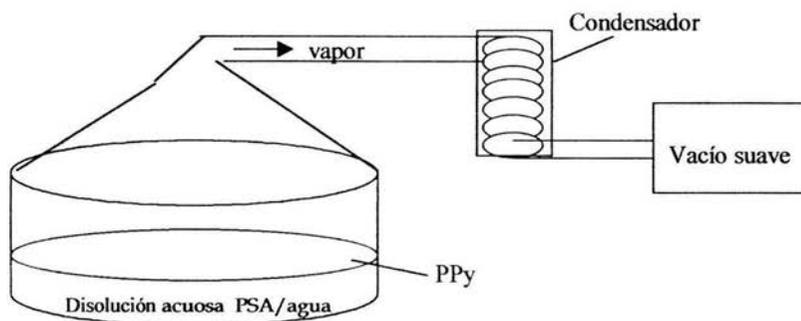


Figura 2.2 En esta figura se muestra el equipo de extracción y condensación de vapores del disolvente orgánico, necesario en el PIA.

Por otro lado, en la Figura 2.3 se muestra el procedimiento empleado para obtener películas de PPy, mediante la técnica de polimerización interfacial por aspersion PIA.

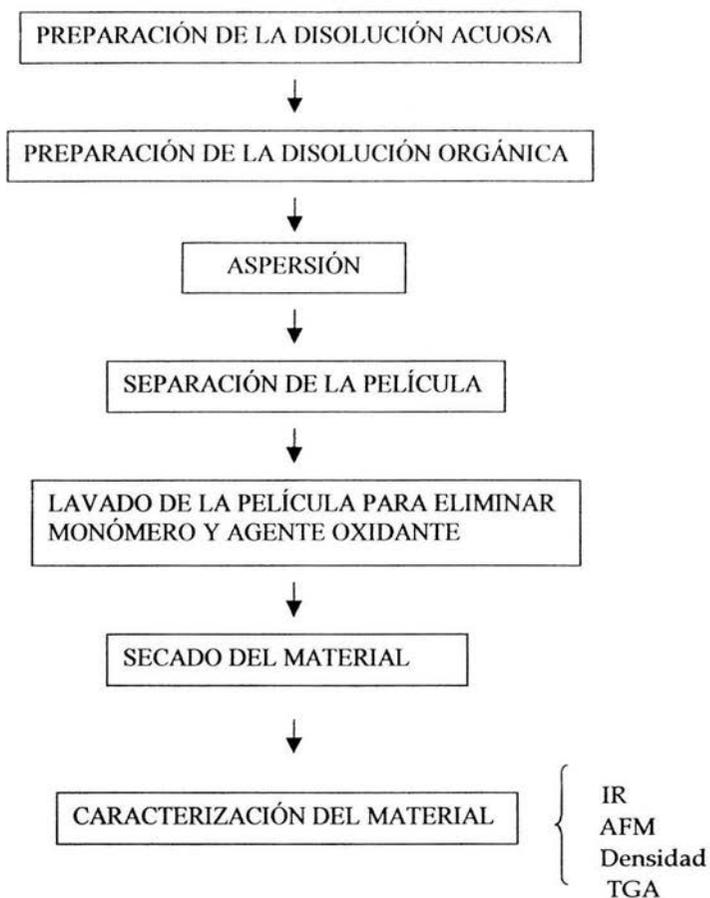


Figura 2.3. Proceso de polimerización interfacial por aspersion.

2.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL POLIMÉRICO.

2.3.1 PREPARACIÓN DE LA COLUMNA DE GRADIENTE DE DENSIDAD.

Este método es muy empleado para medir la densidad de polímeros, es una técnica muy precisa y muy sensible a cambios de temperatura.

Para este estudio se montó la técnica de medición, con el par de disolventes etanol-tetracloruro de carbono, abarcando densidades desde 0.7 hasta 1.4 g/cm³, de acuerdo con el método ASTM D 1505. Los disolventes etanol y tetracloruro de carbono empleados fueron de grado reactivo analítico de la marca Aldrich con una pureza mayor al 99.9 %.

A continuación se describe brevemente el llenado de la columna.

El llenado se hizo muy lentamente para asegurar la formación del gradiente de densidad, se utilizó un dispositivo especial de dos vasos comunicantes como se muestra en la Figura 2.4 y en cada vaso se colocó inicialmente cada disolvente puro. En el vaso 1 el etanol y en el vaso 2 el tetracloruro de carbono.

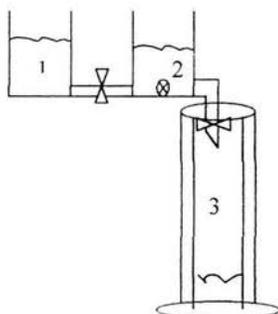


Figura 2.4. Dispositivos empleados en el llenado de la columna de gradiente de densidad.

El vaso 2 se encuentra agitando magnéticamente. El llenado comienza al abrir las dos válvulas al mismo tiempo, de tal manera que en el vaso 2 que se encuentra con agitación constante se lleva a cabo una dilución de ambos disolventes, obteniéndose así diferentes densidades en el vaso 2 y por lo tanto en la columna.

El disolvente de mayor densidad, el tetracloruro de carbono, se colocó en el vaso 2 de tal manera que baje por la columna primero y se deposite en el fondo de esta.

Finalmente mediante la adición de esferitas de vidrio soplado de densidades conocidas, se hace la calibración de la columna. Los datos experimentales

correspondientes a la calibración del sistema de gradiente de densidad, se presenta en la Tabla 2.1 y la Grafica 2.1.

Altura de la esferita de vidrio (cm)	Densidad de la esferita de vidrio (cm)
17	1.4845
27.6	1.3892
32.4	1.355
53.5	1.0874
46.3	1.1882
61	1.0274
70	0.9147

Tabla 2.1. Altura a la que quedan flotando las esferitas de vidrio calibradas.

2.3.2 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).

La AFM apareció por primera vez en 1986 como una evolución de la técnica de microscopía de tunelamiento de barrido STM. La AFM tiene aplicación en la caracterización de interfaces como son: la adsorción, orientación y conformación física de las moléculas en la interface. Su modo de operación encuentra aplicación a superficies conductoras y no conductoras. La flexibilidad y relativa simplicidad del instrumento, a ayudado al desarrollo en el amplio campo de aplicaciones como son: en el campo medico, industria electrónica técnicas de deposición de películas, etc. Es una herramienta que se utiliza para imágenes de superficies.

Operación de la técnica AFM.

La técnica AFM opera por el control de fuerzas de una punta unida a un resorte cantilever, barriendo la muestra montada sobre un registrador piezo-eléctrico. Hay numerosos modos de operación pero en el caso simple de una imagen X-Y de una superficie, una muestra unida al registrador piezo-eléctrico entra en contacto con el cantilever. Un rayo láser es reflejado de la parte trasera del cantilever a la posición de un foto-diodo que funciona como dispositivo de detección, usado como la fuente sensitiva para el movimiento del cantilever, el piezo rastreo se lleva a cabo en la dirección X/ -X. Después en cada barrida, la muestra avanza una posición en la dirección Y, y el proceso es repetido. El control retro-alimentado de un punto fijo sobre la salida del foto-diodo mediante un ajuste continuo de la fuerza de interacción entre la punta y la muestra, manteniendo la deflexión del cantilever constante, probé una tercera dimensión datos de X, Y y desplazamientos Z del registrados piezo-eléctrico.

2.3.3 MEDICIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL γ_0 E INTERFACIAL γ_{12} .

El dispositivo central del tensiómetro, es el llamado anillo de du Nouy que se muestra en la Figura 2.5, forma parte del más sencillo tensiómetro de todos los aparatos. Podemos calibrar la tensión del alambre añadiendo pequeñas masas al final del brazo del tensiómetro y determinando la posición de la escala de torsión requerida para mantener la nivelación del brazo. Para realizar la medición, se coloca el anillo en el brazo y se levanta el líquido a estudiar sobre la plataforma hasta que el anillo se sumerge y el brazo se nivela para el ajustar a cero del alambre de torsión. Se tira el anillo lentamente girando el alambre de torsión y al mismo tiempo se baja la altura de la plataforma de manera que el brazo se mantiene nivelado. Cuando el anillo se ha liberado, se toma la lectura en la escala de torsión; utilizando la calibración, se convierte la lectura en la fuerza equivalente, F . Esta fuerza es igual a la longitud del alambre en contacto con el anillo $2(2\pi R)$, multiplicada por γ , por lo que se tiene la Ecuación 2.1:

$$F = 2(2\pi R)\gamma \quad (2.1)$$

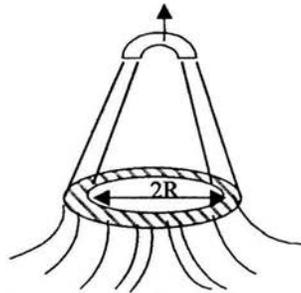


Figura 2.5. Anillo de du Nouy ejerciendo una fuerza sobre la superficie de un líquido

La longitud del anillo es igual al doble de la circunferencia, ya que el líquido está en contacto tanto con el interior como con el exterior del anillo, este método requiere de un factor de corrección empírico f , que toma en cuenta la forma del líquido elevado y el hecho de que el diámetro del alambre mismo, $2r$, no es cero. Entonces, la Ecuación 2.1 puede escribirse como:

$$F = 4\pi R\gamma f \quad (2.2)$$

En la literatura existen extensas tablas de valores de f como función de R y r . El método es muy exacto si se utiliza la Ecuación 2.2.

El método de la placa de Wilhelmy es similar al método del anillo. Se cuelga una lamina muy delgada, como un cubreobjetos de microscopio o una hoja de mica de metal de uno de los brazos de una balanza y se le deja sumergir en la solución, si p es el perímetro de la placa, la fuerza sobre la placa debida a la tensión superficial es γp .

Si F es la fuerza que actúa hacia abajo cuando la placa toca la superficie y F_a es la fuerza cuando la placa está suspendida libremente en el aire, suponiendo que la profundidad de inmersión es despreciable, si esta no es despreciable, la fuerza de flotación debe restarse al lado derecho de la ecuación, quedando la Ecuación 2.3:

$$F = F_a + \gamma p \quad (2.3)$$

Este método es particularmente conveniente para medir diferencias en γ ¹⁵.

Otro método empleado para medir la tensión superficial es el de la gota pendiente, depende, como todos los métodos de separación de la suposición de que la circunferencia del capilar multiplicada por la tensión superficial es la fuerza de la columna de líquido. Cuando esta fuerza es equilibrada por una masa en la porción inferior, la gota se desprende. Quedando la Ecuación 2.4.

$$2\pi R\gamma = mg \quad (2.4)$$

en la que m es la masa de la gota. Ajustando la cantidad de líquido en el aparato, puede controlarse el tiempo para que se forme la gota. La gota debe formarse lentamente para que el método proporcione resultados precisos, pero aun así debe de utilizarse un factor de corrección empírico. Existen tablas de factores de corrección en la literatura sobre el tema¹⁵.

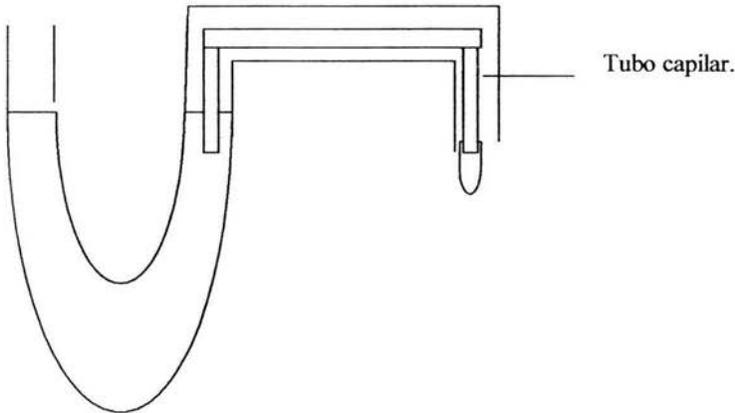


Figura 2.5. Dispositivo para depositar una gota pendiente sobre una superficie.

2.3.4 CARACTERIZACIÓN FT-IR.

El espectro de infrarrojo de un material, es un registro de la intensidad de luz infrarroja transmitida a través de una muestra contra la longitud de onda. Está se considera como una de las propiedades más características de un compuesto. La región infrarroja abarca radiación de longitudes de onda λ de 0.75 a 200 μm . Esta radiación provoca en una molécula modificaciones de sus estados vibracionales, que pueden ser modelados considerando que los enlaces entre los átomos se comparten como resortes en cuyas puntas se encuentran las masas.

El espectro de infrarrojo identifica un numero extraordinariamente grande de sustancias. La espectroscopia infrarroja en la región de 4000 a 400 cm^{-1} se usa más frecuentemente para la identificación de compuestos orgánicos, porque la gran mayoría de las bandas de absorción de los compuestos orgánicos, están en esta zona, las cuales proporcionan numerosos máximos y mínimos que pueden emplearse para fines de comparación, estudios de modificación, identificación de grupos funcionales, etc.

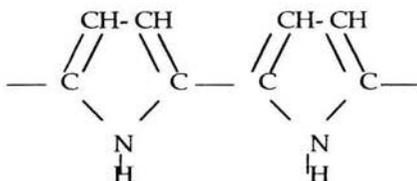
El movimiento de los átomos en enlaces químicos puede compararse con un sistema formado de resortes y esferas en constante movimiento, su movimiento se forma de dos componentes, las vibraciones de alargamiento y las de flexión, entre otros.

La frecuencia de estas vibraciones no solamente depende la naturaleza de los enlaces entre los átomos, tales como enlaces C-H y C-O, sino también están afectadas por la molécula entera y su medio ambiente.

Si el haz infrarrojo tiene una frecuencia exactamente correspondiente a aquella que se requiere para aumentar el nivel de energía de un enlace, será absorbido, es decir la amplitud de la vibración particular es incrementada repentinamente por una cierta cantidad y no gradualmente. Cuando la muestra es irradiada por un haz infrarrojo cuya frecuencia cambia continuamente, la molécula absorberá ciertas frecuencias y la energía absorbida se utilizará para modificar las amplitudes de los modos vibracionales en enlaces de alargamiento o flexión. El haz transmitido correspondiente a la absorción, este quedará debilitado y así un registro de la intensidad del haz infrarrojo transmitido contra el número de onda o longitud de onda darán una curva mostrando bandas de absorción.

La técnica de FTIR se utilizó para relacionar algunos picos característicos que nos dieron un criterio para decir cual muestra de poli(pirrol) es mas cristalina.

A continuación se muestra la Tabla 2.2 con la asignación de las bandas de absorción para el poli(pirrol).



NÚMERO DE ONDA DE LA BANDA (cm-1)	ASIGNACIÓN
3437	Alargamiento (NH) ²²
3109	Alargamiento débil (CH) ²²
1557	Vibraciones de estiramiento del anillo PPy Estiramiento (C=C) de anillos aromáticos ²³
1472	
1455	Vibraciones de estiramiento de anillos pirrol ²³
1383	
1327	Alargamiento del anillo ²⁴
1306	Alargamiento de anillos pirrol. Doblamiento (CH) ²⁴
1199	Absorción electrónica de cadenas N-C. Pulsación de anillo ²⁴
1045	Doblamiento(CH)+ Doblamiento (N-H) ²⁴
968	Doblamiento (C-N) -C=C-H fuera del plano ²⁴ .
927	Doblamiento (C-H) ²⁴

Tabla 2.2. Asignación de las bandas de FT-IR para el PPy ²³.

CAPÍTULO 3

CÁLCULOS TEÓRICOS DE LA TENSION INTERFACIAL DISOLVENTE ORGÁNICO-AGUA.

3.1 ALGUNOS MODELOS PARA CALCULAR LA TENSION INTERFACIAL.

La tensión interfacial entre dos fases inmiscibles en contacto puede expresarse en términos de las energías libres de superficie de los líquidos puros γ_1 , γ_2 y el trabajo de adhesión W_a , entre dos caras, está dada por la Ecuación 3.1:

$$\gamma_{1,2} = \gamma_1 + \gamma_2 - W_a \quad (3.1)$$

Está viene directamente de la definición de trabajo de adhesión. Si la interacción entre las dos caras es originada por fuerzas de dispersión únicamente, es posible, como lo confirmó experimentalmente Fowkes¹², estimar el valor del trabajo de adhesión W_a , como el valor geométrico principal de la energía libre de superficie γ^d de las dos faces.

$$\gamma_{1,2} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} \quad (3.2)$$

Esta aproximación se basa sobre los cálculos de la suma de interacciones de dispersión entre moléculas uniformemente polarizadas.

La Ecuación (3.2) fue derivada originalmente para disolvente puros, solo aplica para disoluciones acuosas en combinación con hidrocarburos puros.

Una aproximación más general fue introducida por Good y Girifalco^{6,7} mediante el uso de un parámetro de interacción Φ para pares de líquidos.

$$\Phi = W_a / \sqrt{W_{c,1,1} W_{c,2,2}} \quad (3.3)$$

Donde $W_{c,1,1}$ y $W_{c,2,2}$ son el trabajo de cohesión en las fases 1 y 2 respectivamente. La tensión interfacial está dada por:

$$\gamma_{1,2} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\Phi \sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} \quad (3.4)$$

Otra aproximación que se usa comúnmente es el escribir la tensión superficial como una suma de contribuciones de dispersión (d) y otras interacciones (n) como la polar y la debida a puentes de hidrogeno.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^n \quad (3.5)$$

y de forma correspondiente, el trabajo de adhesión entre dos caras es:

$$W_a = W_a^d + W_a^n \quad (3.6)$$

En general, esta no es justificación teórica para usar la aproximación geométrica principal para otras interacciones y las fuerzas de dispersión y rotación libre de dipolos para estimar W_a^n . Sin embargo Schulz²⁴ muestra que en la práctica la aproximación es posible si W_a^n se origina únicamente de las interacciones dipolo-dipolo o cuando se presentan puentes de hidrógeno muy débiles.

Como una tercera aproximación para tratar interacciones de no-dispersión, Dann²⁵ en su trabajo muestra que la parte de interacción entre polímeros sólidos y líquidos polares es linealmente dependiente de γ^n de los líquidos polares.

En tales casos la tensión interfacial puede expresarse como:

$$\gamma_{s,2} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\kappa \gamma_1^n \quad (3.7)$$

Donde κ es una constante característica del sólido.

3.2 UN TRATAMIENTO DE LA TENSIÓN INTERFACIAL CON UNA ECUACIÓN MEJORADA DE GOOD-GIRIFALCO USANDO PARÁMETROS DE SOLUBILIDAD¹.

Cuando las interacciones específicas debidas a puentes de hidrógeno, las polares y las interacciones no-específicas (dispersivas), están en competencia en la intercara entre el agua y el líquido orgánico, el valor del parámetro de interacción Φ , calculado de la ecuación de Good-Girifalco Ec. (3) usando el valor experimental de la tensión interfacial, está en discrepancia con la teoría de disoluciones regulares. El trabajo de Bulou¹ y sus colaboradores, consistió en examinar cuidadosamente el criterio de miscibilidad y no miscibilidad. Conociendo los parámetros parciales de solubilidad y polaridades fraccionales de ambos líquidos, evaluaron Φ , para un tipo idealizado de intercara como la suma de dos términos, uno de los cuales está relacionado a las interacciones no específicas y otro a las interacciones específicas. La nueva expresión para Φ nos da una ecuación de Good-Girifalco más general, donde todos los valores de Φ están de acuerdo con el modelo.

La existencia de una tensión interfacial entre dos líquidos es la consecuencia de interacciones moleculares en la intercara. Una de las aproximaciones más completa es la de Fowkes, quien separa la tensión superficial de cada líquido en partes correspondientes a contribuciones polares y no polares.

Entre las diferentes aproximaciones ya propuestas, usamos la de Good-Girifalco, donde Φ es un parámetro característico del sistema, puede calcularse de tres valores experimentales (γ_1 , γ_2 , γ_{12}).

El parámetro Φ ha sido relacionado con fuerzas moleculares constantes por muchos autores en tratamientos de entalpías de mezclado usando el concepto del parámetro de solubilidad. Considerando las condiciones de miscibilidad en términos del parámetro de solubilidad, es posible predecir las condiciones de no-miscibilidad y evaluar valores correspondientes de Φ .

Bulou y sus colaboradores notaron que en la teoría de disoluciones regulares los valores de Φ son limitados a la unidad o menores que la unidad. Interacciones específicas como los puentes de hidrógeno se desprecian. Sin embargo en el intervalo de no-miscibilidad del agua con líquidos orgánicos se publicaron muchos valores de γ_{12} involucrando valores de Φ , muy cercanos a uno o incluso mayores que uno.

En el trabajo de Bolou se propone un modelo más completo que el de Good y Girifalco para el cálculo de la tensión interfacial, de la ecuación en el cual Φ , está expresado en términos de interacciones moleculares usando el concepto del

parámetro de solubilidad δ en una expresión más sofisticada que da un tratamiento a los puentes de hidrógeno.

3.2.1 MODIFICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE GOOD Y GIRIFALCO.

Cuando se introducen las interacciones específicas, ambas especies de interacciones entran en competencia y la ecuación de Good y Girifalco ahora es más generalizada, Ecuación 3.8.

$$\gamma_{1,2} = \gamma_1 + \gamma_2 - (2\alpha\Phi_v + \beta\Phi_h) \cdot \gamma_1\gamma_2, \quad \text{donde,} \quad \Phi = 2\alpha\Phi_v + \beta\Phi_h \quad (3.8)$$

Donde los parámetros α y β se calculan de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{\delta_{v1}\delta_{v2}}{\delta_1\delta_2} \quad \text{y} \quad \beta = \frac{\delta_{h1}\delta_{h2}}{\delta_1\delta_2}, \quad \text{con} \quad \delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad \text{y} \quad \delta_v^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 \quad (3.9)$$

donde δ_d : contribución al parámetro de solubilidad por fuerzas de dispersión.

δ_h : contribución al parámetro de solubilidad por puentes de hidrogeno.

δ_p : contribución al parámetro de solubilidad por fuerzas polares.

El valor global de Φ depende de las contribuciones específicas y no específicas.

Por ejemplo, en una intercara con puentes de hidrógeno con Φ_v menor a uno y Φ_h mayor a 1, la contribución de las interacciones específicas es dominante, β será mas grande que α y Φ puede ser mayor que la unidad.

3.2.2 APLICACIONES.

Agua en contacto con líquidos relativamente no polares.

En el caso de agua en contacto con hidrocarburos alifáticos la relación de Good - Girifalco sin modificación, es completamente aplicable ($\Phi = \Phi_v$), debido a que los enlaces de hidrogeno no se forman entre líquidos no polares y el agua. Una consecuencia de la alta polaridad parcial del agua es un valor de Φ cercano a 0.5 y significa no miscibilidad. Este hecho es confirmado con la alta tensión interfacial y el valor experimental de Φ es 0.55.

Los hidrocarburos aromáticos involucran interacciones específicas que toman en cuenta electrones π . El valor experimental de Φ es mayor que en el caso de hidrocarburos alifáticos saturados. Así γ_{12} decreció de 50 mN/m para alifáticos a 35 mN/m para hidrocarburos aromáticos, como se observa en la Tabla 3.1.

Es usual considerar al tetracloruro de carbono como un compuesto no polar con polaridad fraccional $p_2=0$ y esperar que el valor de Φ sea muy cercano al valor obtenido correspondiente a los hidrocarburos alifáticos. De hecho el valor experimental de Φ es grande (0.61). Esta discrepancia aparente puede explicarse por el hecho de que en la intercara agua-tetracloruro de carbono, las moléculas de agua están en contacto con el enlace C-Cl el cual está polarizado selectivamente para dar el alto valor de Φ observado.

Líquido	γ_2 (mN/m)	γ_{12} (mN/m)	Φ
Hidrocarburos alifáticos saturados			
Isopentano	13.4	48.7	0.59
n-pentano	15.8	49	0.58
n-hexano	18.4	51.1	0.55
n-heptano	20.4	50.2	0.55
n-octano	21.8	50.8	0.55
n-decano	23.9	51.2	0.545
Ciclohexano	25.5	50.2	0.55
Hidrocarburos aromáticos			
Benceno	28.85	35	0.72
Tolueno	28.5	36.1	0.71
o-Xileno	30.1	36.1	0.71
Mesitileno	28.8	37.7	0.67
p-cumeno	28.1	34.6	0.73
Otros compuestos			
Tetracloruro de carbono	36.95	45.0	0.61
Tetracloroetileno	31.7	47.5	0.59

Tabla 3.1. Datos de tensión interfacial y valores de Φ , para agua en contacto con líquidos relativamente no polares¹.

AGUA EN CONTACTO CON DISOLVENTES DONADORES DE PROTONES.

Los disolventes halogenados como cloroformo y diclorometano son donadores de protones, pero no son capaces de intercambiar sus protones con el agua para formar enlaces de hidrogeno. Es bien conocido que en contacto con otros compuestos el agua actúan como donador. Así la contribución de Φ_h es despreciable y únicamente Φ_v contribuye al valor total de Φ . Los valores experimentales de Φ están entre 0.67 y 0.91 y se incrementan como función de la polaridad parcial del disolvente clorado.

Líquido	Polaridad parcial p_2	γ_2 (mN/m)	γ_{12} (mN/m)	Φ
Bromoformo	0.019	41.5	40.9	0.67
Cloroformo	0.017	27.15	31.6	0.76
Diclorometano	0.12	26.5	28.3	0.8
Cloruro de isobutilo	0.171	21.9	24.4	0.88
Cloruro de terbutilo	0.189	19.6	23.75	0.91

Tabla 3.2. Datos de tensión interfacial y valores de Φ de agua en contacto con líquidos donadores de protones¹.

AGUA EN CONTACTO CON DISOLVENTES ACEPTORES DE PROTONES.

Los aldehídos, las cetonas, los ésteres y los nitrilos no únicamente interactúan de forma no-específica con agua pero también son aceptores de protones debido a que contienen átomos de oxígeno o nitrógeno con pares de electrones libres. Estos interactúan en la intercara con agua y la contribución al término $\beta\Phi_h$ se vuelve importante resultando en un valor de Φ muy cercano a la unidad, como se observa en la Tabla 3.3.

Líquido	Polaridad parcial p_2	γ_2 (mN/m)	γ_{12} (mN/m)	Φ
Aldehídos				
Benzaldehído	0.282	40.0	15.5	0.90
n-heptaldehído	0.231	26.9	13.7	0.97
Cetonas				
Metil isopropil cetona	0.398	24.7	6.3	1.07
Metil isobutil cetona	0.353	25.0	9.6	1.03
Metil n-hexil cetona	0.252	26.9	14.1	1.0
Ésteres				
Etil acetato	0.167	23.9	6.8	1.08
n-butil acetato	0.167	25.2	14.5	0.97
Etil isovalerato	0.092	23.7	18.4	0.94
Etil carbonato	0.924	26.3	12.9	0.985
Nitro compuestos				
Nitrometano	0.78	36.8	9.5	0.97
Nitrobenceno	0.625	43.9	25.7	0.805
o-nitrotolueno	0.524	41.5	27.2	0.790

Tabla 3.3. Datos de tensión interfacial y valores de Φ de agua en contacto con líquidos aceptores de protones¹.

AGUA EN CONTACTO CON ALCOHOLES.

En el caso de un sistema ROH/H₂O, las interacciones específicas y no específicas están en competencia y la ecuación de Good-Girifalco aplica. Los cálculos de Gardon¹³ muestran que valores de Φ_v son mas grandes a los que se obtienen en el caso de agua-hidrocarburos alifáticos saturados porque la polaridad parcial de los alcoholes es diferente de cero.

El segundo termino, $\beta\Phi_v$, decrece con la longitud de la cadena de carbono. La Tabla 3.4 muestra los valores experimentales de Φ mayores que la unidad.

Líquido	Polaridad parcial p_2	γ_2 (mN/m)	γ_{12} (mN/m)	Φ
n-butanol	0.096	24.6	1.8	1.13
n-pentanol	0.074	25.7	4.4	1.09
n-hexanol	0.060	25.8	6.8	1.06
n-heptanol	0.049	24.5	7.7	1.06
n-octanol	0.035	27.5	8.5	1.03
Isobutanol	0.111	23.0	23.0	1.15
Ciclohexanol	0.075	32.7	3.9	1.04

Tabla 3.4. Datos de tensión interfacial γ_{12} y valores del parámetro Φ para agua en contacto con alcoholes¹.

3.3 MODELO TEÓRICO PARA EL CÁLCULO DE LA TENSIÓN INTERFACIAL.

La relación de Berthelot²⁶ para las constantes de atracción entre moléculas iguales, A_{aa} y A_{bb} y entre moléculas diferentes A_{ab} es:

$$\frac{A_{ab}}{A_{aa}A_{bb}} = 1 \quad (3.10)$$

Por analogía se puede dar una relación que involucre las energías de adhesión y de cohesión para las dos fases. Generalmente esta relación se fija igual a una constante Φ , característica de un sistema y entonces se puede evaluar el valor de Φ para los diferentes tipos de sistemas.

$$\Phi = -\frac{\Delta F_{ab}^a}{(\Delta F_{aa}^c \Delta F_{bb}^c)^{1/2}} \quad (3.11)$$

donde $\Delta F_{ab}^a = \gamma_{12} - \gamma_a - \gamma_b$, es la energía libre de adhesión para la intercara entre las fases a y b

$\Delta F_{aa}^c = 2\gamma_a$. Es la energía libre de cohesión de la fase

La Ecuación 3.10, puede resolverse para γ_{ab} , obteniendo:

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2\Phi(\gamma_a\gamma_b)^{1/2} \quad (3.12)$$

Por otra parte cuando se evalúan matemáticamente las función:

$$\Delta F_{ab}(z) = 2\pi \int_z^\infty dx \int_x^\infty n_b d_j \int_f^\infty f df \int_f^\infty n_a \frac{\partial \varepsilon_{ab}}{\partial r} dr \quad (3.13)$$

donde z es la distancia entre moléculas, n_a y n_b son las densidades microscópicas, las cuales se consideran constantes, ε_{ab} es el potencial de Lennard-Jones, y f es la función de distribución constante.

Obteniendo:

$$\Phi = -\frac{\Delta F_{ab}^a}{(\Delta F_{aa}^c \Delta F_{bb}^c)^{1/2}} = \frac{A_{ab}}{A_{aa}A_{bb}} * \frac{d_{AA}d_{BB}}{d_{AB}^2} \quad (3.14)$$

donde d_{AA} , son las distancias entre planos de moléculas A.

Para moléculas de igual tamaño y un empaquetamiento de tipo hexagonal la distancia entre planos desde los centros de las moléculas d_{AB} es igual a la distancia entre moléculas individuales d_{ab} , el factor de la izquierda, que es como una constante de proporcionalidad puede cancelarse, entonces, la Ecuación 3.14 se reduce a:

$$\Phi = \frac{d_{aa}d_{bb}}{d_{ab}^2} \quad (3.15)$$

Para moléculas de igual tamaño, la Ecuación 3.15 puede aproximarse con los volúmenes molares V , como sigue:

$$\Phi = \frac{4V_1^{1/3}V_2^{1/3}}{(V_1^{1/3} + V_2^{1/3})^2} \quad (3.16)$$

donde V_1 y V_2 son los volúmenes molares del agua y del disolvente orgánico respectivamente.

En este caso se empleó la Ecuación (3.16) para calcular los valores de Φ , después se sustituyen estos valores en la ecuación de Good-Girifalco²⁶ Ecuación 3.12 y así conocer el valor de γ_{12} .

A continuación se presenta la Tabla 3.5 con los valores de V_1 y V_2 , Φ y γ_{12} para los disolventes empleados en la polimerización del pirrol de este trabajo.

Disolvente	V_1 (cm ³ /mol)	V_2 (m ³ /mol)	Φ	γ_{12} (dina/cm)
C ₁ X ₂	18.1	6.44	0.956	14.498
C ₁ X ₃	18.1	8.06	0.940	16.335
C ₁ X ₄	18.1	9.71	0.925	17.794
C ₁ X ₂	18.1	7.79	0.943	13.687
C ₁ X ₃	18.1	10.02	0.922	18.759
C ₁ X ₄	18.1	10.28	0.920	14.548

Tabla 3.5. Valores de Φ y γ_{12} , calculados teóricamente con las Ecuaciones (3.16) y (3.12), respectivamente.

En la columna 4, se observan valores de tensión interfacial menores a los reportados¹, con lo que este modelo resulta ser poco útil para los sistemas orgánico-acuosos en estudio.

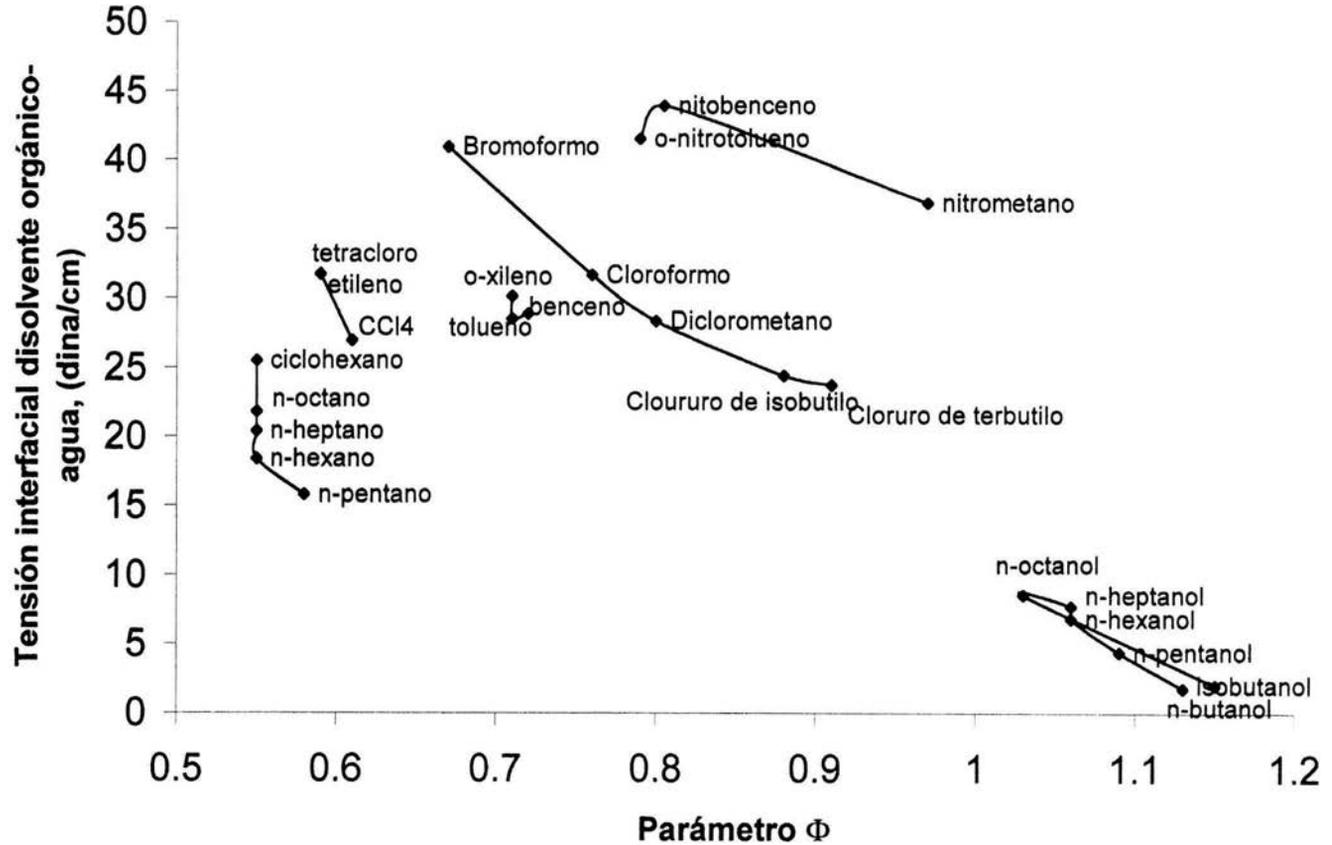
3.4 CÁLCULO DE LA TENSIÓN INTERFACIAL TOMANDO COMO BASE DATOS EXPERIMENTALES REPORTADOS¹.

Primero preparé la Gráfica 3.1 para correlacionar los valores de Φ vs. γ_{12} , para una gran variedad de sistemas orgánico-acuoso, para los cuales se tienen valores reportados de γ_{12} y del parámetro Φ , de esta manera se puede conocer en qué tipo de disolventes se encuentran los disolventes que se manejan en este trabajo. En esta Gráfica 3.1 se observan diferentes tendencias dependiendo del tipo de disolvente orgánico de que se trate.

En la familia de los hidrocarburos clorados que va desde el bromoformo hasta el cloruro de terbutilo, se observa una tendencia casi lineal, a mayor valor del parámetro Φ , el valor de γ_{12} es menor, dicha tendencia está comprendida en un intervalo de $\gamma_{1,2}$ que va desde 22 hasta 41 dina/cm y valores de Φ que van desde 0.9 hasta 0.67, respectivamente.

Para los hidrocarburos clorados no polares como son el tetracloruro de carbono y el tetracloro etileno se pueden observar valores de Φ alrededor de 0.6.

Diversos sistemas orgánico-acuosos.

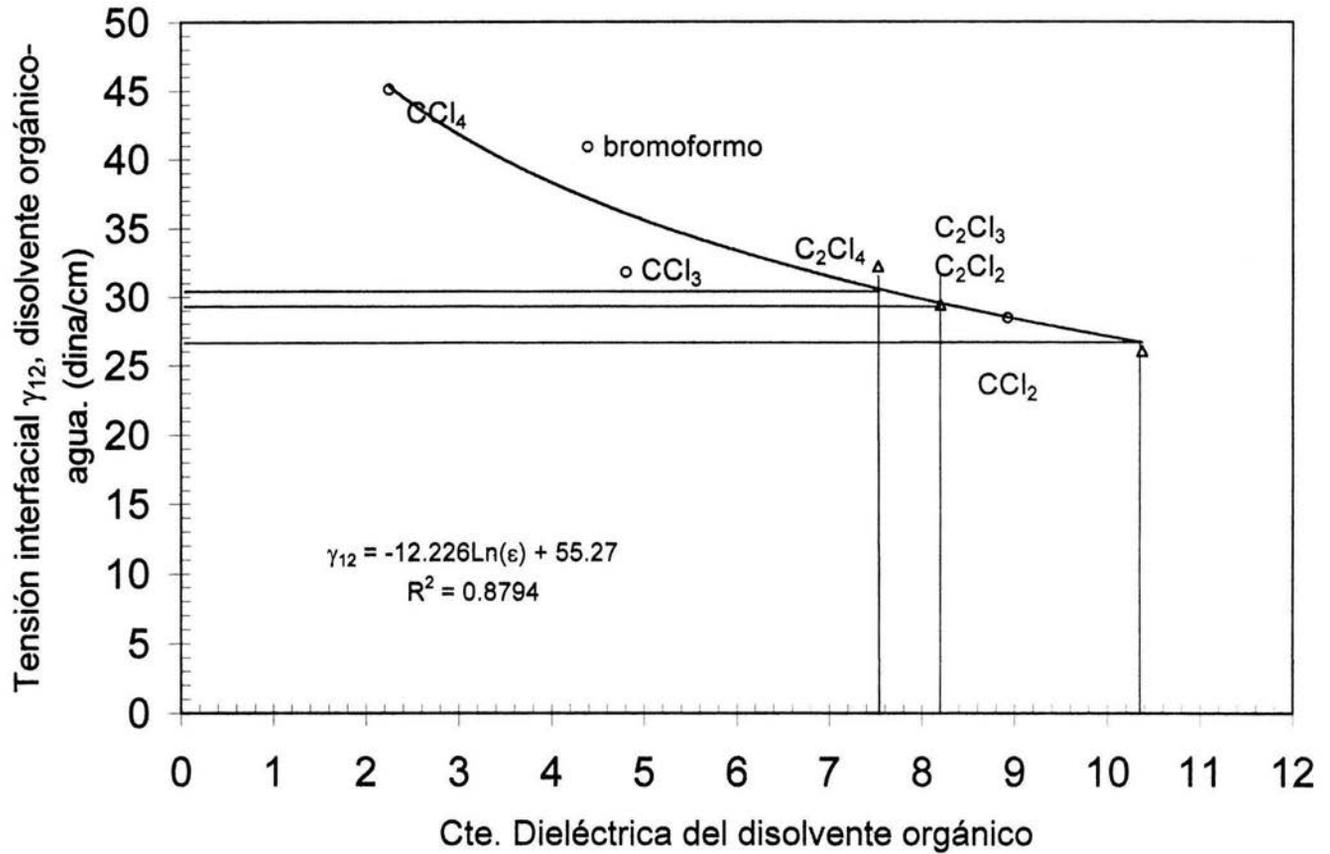


Gráfica 3.1. Comportamiento de diversos sistemas orgánico-acuosos.

Una vez que se tiene una primera aproximación de los valores de $\gamma_{1,2}$ para los disolventes clorados, procedí a hacer la Gráfica 3.2, de $\gamma_{1,2}$ vs. constante dieléctrica del disolvente ϵ (como una medida de la polaridad de la molécula), para conocer los valores de las tensiones interfaciales de los disolventes que manejamos en la polimerización, dichos valores se comparan con los que se obtuvieron experimentalmente y con los del modelo puramente teórico.

Para construir la Gráfica 3.2, se tienen valores de $\gamma_{1,2}$ y ϵ , para el tetracloruro de carbono, el cloroformo, el diclorometano, el 1,1,2,2 tetrabromoetano y el bromoformo con los que se construyó una curva de tendencia, faltándome los valores $\gamma_{1,2}$ para el 1,2 dicloroetano, 1,1,1 tricloroetano y 1,1,2,2 tetracloroetano, los cuales los obtuve interpolando sobre una curva de tendencia a partir del valor de ϵ para cada compuesto.

Gráfica de Correlación.



Gráfica 3.2. Interpolación de γ_{12} para el sistema de disolventes orgánico-acuoso en estudio

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS.

4.1 PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS DISOLVENTES EMPLEADOS EN LAS REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN DEL Py.

Para facilitar la forma de identificar a cada disolvente orgánico se utilizan las siguientes claves C_nX_m , donde n es el número de átomos de carbono presentes en su estructura química, mientras que m se refiere al número átomos de cloro presentes en dicha estructura. El polímero PPy que se produce con el uso de cada uno de los disolventes también se encuentra en la Tabla 4.1.

Clave.	Nombre.	Película de PPy que se produce.
C_1X_2	Diclorometano	P1
C_1X_3	Cloroformo	P2
C_1X_4	Tetracloruro de carbono	P3
C_2X_2	1,2 Dicloroetano	P4
C_2X_3	1,1,1 Tricloroetano	P5
C_2X_4	1,1,2,2 Tetracloroetano	P6

Tabla 4.1. Nomenclatura para los disolventes utilizados.

A continuación se presenta la Tabla 4.2 con las propiedades fisicoquímicas para los disolventes y el monómero empleados en la polimerización PIA. Cabe mencionar que además de estas propiedades es muy importante tomar en cuenta el grado de toxicidad de estos materiales ya que todos estos disolventes son muy tóxicos, en el Anexo 3 se puede ver su grado de toxicidad y el manejo que se recomienda al trabajar con ellos.

Tabla 4.2. Propiedades fisicoquímicas de los reactivos y los disolventes utilizados en la polimerización oxidativa ¹⁶

Sustancia	Pirrol	Tiofeno	Agua	Diclorometano	Cloroformo	Tetracloruro de carbono	1,2 Dicloroetano	1,1,1 tricloretoano	1,1,2,2 tetracloroetano
Peso molecular	67.09	84.14	18	84.93	119.38	153.822	98.96	133.4	167.85
Momento dipolo(Debyes)	1.74	0.52	1.86	1.14	1.15	0	1.83	1.7	1.71
Constante dieléctrica	8.0	2.74	80.2	8.93	4.806	2.23	10.37	7.52	8.2
Cp (J/molK)	127.7	135.1	75.27	100.88	135.1	131.1	78.7	92.3	165.7
Entalpía vap. (J/mol)	43150	34600	43999	27980	29200	32410	35150	32390	45780
Densidad 20°(g/cm ³)	0.9698	1.0649	09982	1.325	1.489	1.594	1.252	1.338	1.586
γ 20°C (dina/cm)	37.61	32.8	72.75	27.89	27.16	26.92	32.23	25.56	36.06
δ (J/cm ³) ^{1/2}		20.1	47.9	20.21	19.42	17.49	20.00	17.4	20.05
V_m (m ³ /mol)	6.9E-5	7.9E-5	1.8E-5	6.44E-5	8.06E-5	9.71E-5	7.79E-5	10.02E-5	10.28E-5
T _b (K)	402.91	357.31	373.15	312.79	334.32	349.78	356.63	347.23	418.3
P° (Torr)	8.2	79.68	17.546	435.8	194.8	115.2	85.3	123.7	5.85
Solubilidad		Miscible en agua	100% miscible	En agua 1.3 %W	En agua 0.813%W	En agua 0.077 % W	En agua 0.81 %W	En agua 0.132 %W	En agua 0.287 %W

4.2 PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS PELÍCULAS DE POLI(PIRROL).

Las películas que se obtuvieron mediante la técnica de polimerización interfacial por aspersión PIA, fueron analizadas mediante cinco técnicas de caracterización y los resultados más importantes se presentan junto con la discusión en las siguientes páginas.

Cada película de PPy se preparó con un disolvente orgánico diferente, al momento de hacer la polimerización, por lo cual se esperan diferentes propiedades de la película de PPy, como la rugosidad obtenida por la técnica Microscopía de Fuerza Atómica, modo contacto, mediante el equipo AutoProbe CP de la compañía Park Scientific Instrument, la densidad obtenida por la técnica de columna de gradiente de densidad, la tensión interfacial del sistema disolvente orgánico/agua obtenida mediante el tensiómetro de du Nouy, mediante el equipo Sigma 70, de la compañía KSV y la segunda y tercera pérdida de peso a partir de termogravimetría mediante un instrumento Netzsch STA 449 C, en un intervalo de temperaturas de 25°C - 1200°C a una velocidad de 10 K/min., dichas propiedades se enlistan en la Tabla 4.2.

Muestra Clave.	Tensión interfacial orgánico/agua γ_{12} (dina/cm)	Densidad ρ (g/cm ³)	Rugosidad promedio (μm)	TGA. Segunda pérdida de peso (% w)	TGA Tercera pérdida de peso, (%w)
P1	28.3	1.4404	0.28	7.2	39.17
P2	31.5	1.4277	0.363		
P3	45	1.4252	1.10	21.6	29.75
P4	24.2	1.4256	0.546		
P5	32.2	1.4065	0.218	22.75	33.95
P6	27.08	1.4012	0.440	36.7	29.85

Tabla 4.2 Propiedades obtenidas para seis películas de poli(pirrol).

A continuación se presenta en la Tabla 4.3 una evaluación visual de las películas de PPy, obtenidas con los diferentes disolventes utilizados, además de las condiciones de reacción y el tiempo de formación de la película. En esta Tabla se muestran las características cualitativas generales de la apariencia de las películas que se obtuvieron por medio del proceso PIA, después de un tiempo total de reacción, que va de 15 minutos para la muestra P2 a 50 minutos, tiempo registrado que fue necesario para obtener una película satisfactoria en la muestra P6. Cada columna de la Tabla 4.3 nos presenta resultados cualitativos, se analizaron las variables: color de las películas, apariencia de las mismas, el brillo, tonalidad y uniformidad de las mismas. La resistencia mecánica fue evaluada como: flexibilidad y resistencia a la

fractura. También se evaluó de manera cualitativa la propiedad de adhesión de nuestras muestras a otra película de poli(etileno).

En la misma Tabla 4.3, se presentan los resultados de la evaluación preliminar de la apariencia, flexibilidad y fragilidad de los polímeros. Las muestras P1 recibieron una evaluación (++), que corresponde a películas muy buenas, tomando en cuenta las variables seleccionadas. De acuerdo con la flexibilidad y resistencia a la fractura, las muestras P2, P3 y P4 tienen la calificación (+), películas buenas. Por otro lado la muestra P5 tiene una calificación (+-) que corresponde a un polímero regular y por último la muestra (P6) es una muestra con malas propiedades mecánicas (-).

Muestra	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Fase orgánica	Py-CCl ₂	Py-CCl ₃	Py-CCl ₄	Py-C ₂ Cl ₂	Py-C ₂ Cl ₃	Py-C ₂ Cl ₄
Tiempo total de reacción (min)	25	15	15	25	15	50
Evaluación global	Muy buena (++)	Buena (+)	Buena (+)	Buena (+)	Regular (+-)	Mala (-)
Descripción del producto.	Se obtienen películas uniformes, negras brillantes y con una tonalidad verdosa. Resistentes al retirarlas mediante adhesión con una película de poli(etileno) sin que se quiebren, son flexibles.	Se obtienen películas negras brillantes y con algunas manchas verdes y azules. Su espesor permite retirarlas mediante adhesión sin que estas se quiebren, son flexible	Se obtienen películas negras brillantes y con una tonalidad azul y morada con algunas manchas verdes, de un espesor que permite retirarlas por adhesión sin que estas se quiebren, son flexible.	Se obtienen películas negras brillantes con una tonalidad verdosa de un espesor que permite retirarlas por adhesión sin que estas se quiebren, son flexible	Se obtienen películas negras brillantes de una tonalidad verdosa con manchas azules y un espesor que permite retirarlas por adhesión sin que estas se quiebren, muestran poca flexibilidad	Se obtienen películas uniformes con una tonalidad gris brillante de un espesor muy delgado que dificulta el retirarlas, se adhieren con facilidad a la película de LDPE pero se fracturan.

Tabla 4.3. Evaluación preliminar cualitativa de seis películas de PPy obtenidas mediante la técnica PIA. Los tiempos de reacción reportados corresponden al equilibrio.

En la Tabla 4.5, se presentan los valores de los espesor de las películas preparadas con cada uno de los disolventes empleados en la polimerización. En esta Tabla se muestran los valores de espesor a 10, 20 y 25 aspersiones, estos espesores se calcularon en base a el peso del polímero obtenido, su densidad y el área superficial de la película de PPy. A continuación se presenta un ejemplo de dicho calculo, para la película preparada con diclorometano P1.

Primero se preparó la película en donde se adhiere el PPy, de la siguiente manera: se pesó la película de poli(etileno) perfectamente limpia y seca, la cual se recortó en forma circular con un diámetro de 13 cm.

Después se llevó a cabo el proceso PIA, en este caso utilizando el diclorometano como disolvente orgánico, con 10, con 20 y con 25 aspersiones.

Para el cálculo del espesor se requieren los valores de densidad del polímero, los cuales ya se determinaron con la técnica de gradiente de densidad, y también se requiere conocer área superficial ocupada por el polímero que es la misma área de la película de poli(etileno).

Con 10 aspersiones se obtuvo un peso de PPy de 7.13 E-3 g, con una densidad de PPy de 1.4404 g/cm³ y un área superficial ocupada de 132.732 cm².

Entonces el espesor será:

$$7.13E-3 \text{ g} / 1.4404 \text{ g cm}^{-3} = 4.955E-3 \text{ cm}^3 / 132.732 \text{ cm}^2 = 3.733E-5 \text{ cm} = 0.373 \text{ } \mu\text{m}.$$

Muestra \ Espesor	Espesor con 10 aspersiones (μm)	Espesor con 20 aspersiones (μm)	Espesor con 25 aspersiones (μm)
P1	0.373	0.746	0.933
P2	0.08	0.164	0.206
P3	0.387	0.775	0.968
P4	0.215	0.431	0.538
P5	0.0712	0.142	0.178
P6	0.063	0.126	0.158

Tabla 4.5. Espesores de las películas de PPy obtenidas mediante el proceso de PIA.

En la Tabla 4.5 se observa que el espesor mas alto corresponde a la muestra P3, seguido por la muestra P1, la P4, la P2, la P5 y finalmente la muestra P6. De lo cual se puede decir que en el caso de los procesos PIA para obtener las muestras P3, P1 y P4, estos se llevaron a cabo depositándose de forma aditiva las cantidades de monómero asperjado. Mientras que para las muestra P2, P5 y P6 se observa que la depositación del monómero se lleva a cabo alrededor de un valor pequeño, correspondiente a un valor límite.

4.3 TENSIONES INTERFACIALES DE LOS SISTEMAS DISOLVENTE ORGÁNICO-AGUA ESTUDIADOS.

A continuación se presentan en la Tabla 4.5 los valores de tensión interfacial reportados en artículos¹, también se presentan los valores resultantes de una gráfica de interpolación construida con base en los datos experimentales reportados, también se presenta los valores calculados con las ecuaciones 3.16 y 3.12 correspondientes al modelo teórico y los valores comprobados experimentalmente mediante el tensiómetro de du Nouy.

En la columna 7 de la Tabla 4.5 se presenta el valor del cociente $F = \gamma \text{ exp.} / \gamma \text{ cal.}$ para cada sistema. Una observación cuidadosa del valor de los cocientes nos muestra que existe un valor constante promedio e igual a 1.942, que reproduce el valor experimental de la tensión interfacial para la serie de disolventes C_1X_n . Para la serie C_2X_n el factor constante promedio es igual a 1.783, solamente la muestra correspondiente al tetracloruro de carbono no cumple con esta regla pues el cociente $\gamma \text{ exp.} / \gamma \text{ cal.}$, tiene un valor de 2.53. De acuerdo con este análisis el modelo teórico requiere de este factor constante promedio para reproducir o predecir valores aceptables de la tensión interfacial para los sistemas en estudio. La ecuación modificada del modelo teórico se presenta a continuación:

$$\Phi = (4V_1^{1/3}V_2^{1/3})/4 (V_1^{1/3}+V_2^{1/3}) \quad (3.16)$$

$$\gamma_{12} = F(\gamma_1 + \gamma_2) - 2F\Phi \sqrt{\gamma_1\gamma_2} \quad (4.1)$$

Donde $F = \gamma \text{ exp.} / \gamma \text{ cal.}$

Con $F_{\text{serie 1}} = 1.942$

$F_{\text{serie 2}} = 1.783$

Sistema	Tensión sup.	Tensión Interfacial.				
	γ_0 (dina/cm)	γ_{12} (dina/cm) literatura (1)	γ_{12} (dina/cm) interpolación (2)	γ_{12} (dina/cm) experimental (3)	γ_{12} (dina/cm) modelo (4)	Factor F γ_{12} Experimental / γ_{12} modelo
P1	27.86	28.3		28.30	14.496	1.950
P2	27.16	31.6		31.50	16.335	1.930
P3	26.92	45.0		45.00	17.794	2.530
P4	32.23		24.2	24.20	13.687	1.770
P5	25.56		32.3	32.30	18.759	1.720
P6	36.06		29.6	27.08	14.548	1.860

Tabla 4.5 Tensiones interfaciales de los sistemas disolvente orgánico-agua en estudio.

(1) Valores experimentales obtenidos de la literatura..

(2) Valores obtenidos a partir de una gráfica de correlación, construida con datos experimentales reportados de la literatura

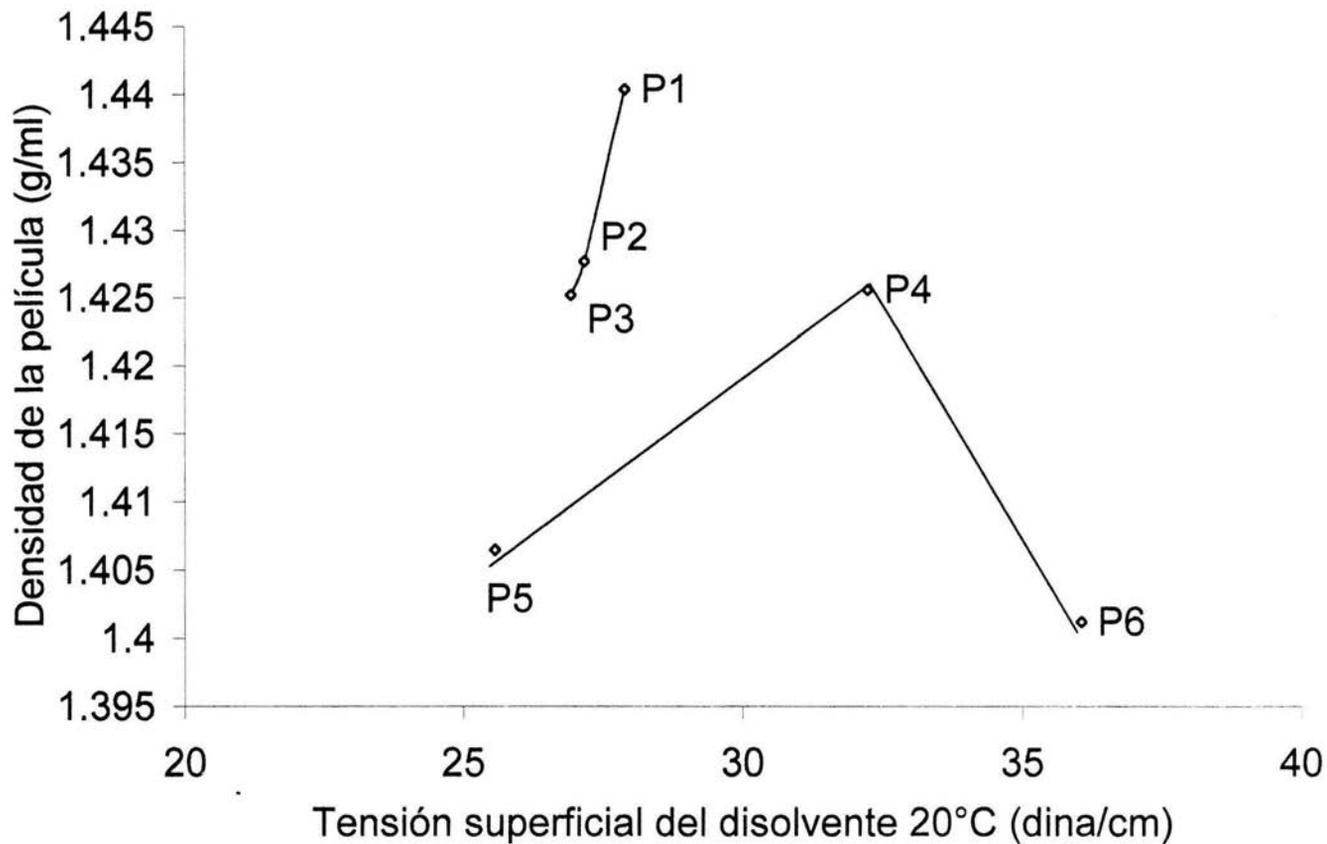
(3) Datos obtenidos experimentalmente en el tensiómetro de du Nouy, este trabajo,

(4) Valores obtenidos usando las ecuaciones del modelo teórico.

4.4 VARIACIÓN DE LA DENSIDAD DE LAS PELÍCULAS EN FUNCIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS DISOLVENTES ORGÁNICOS.

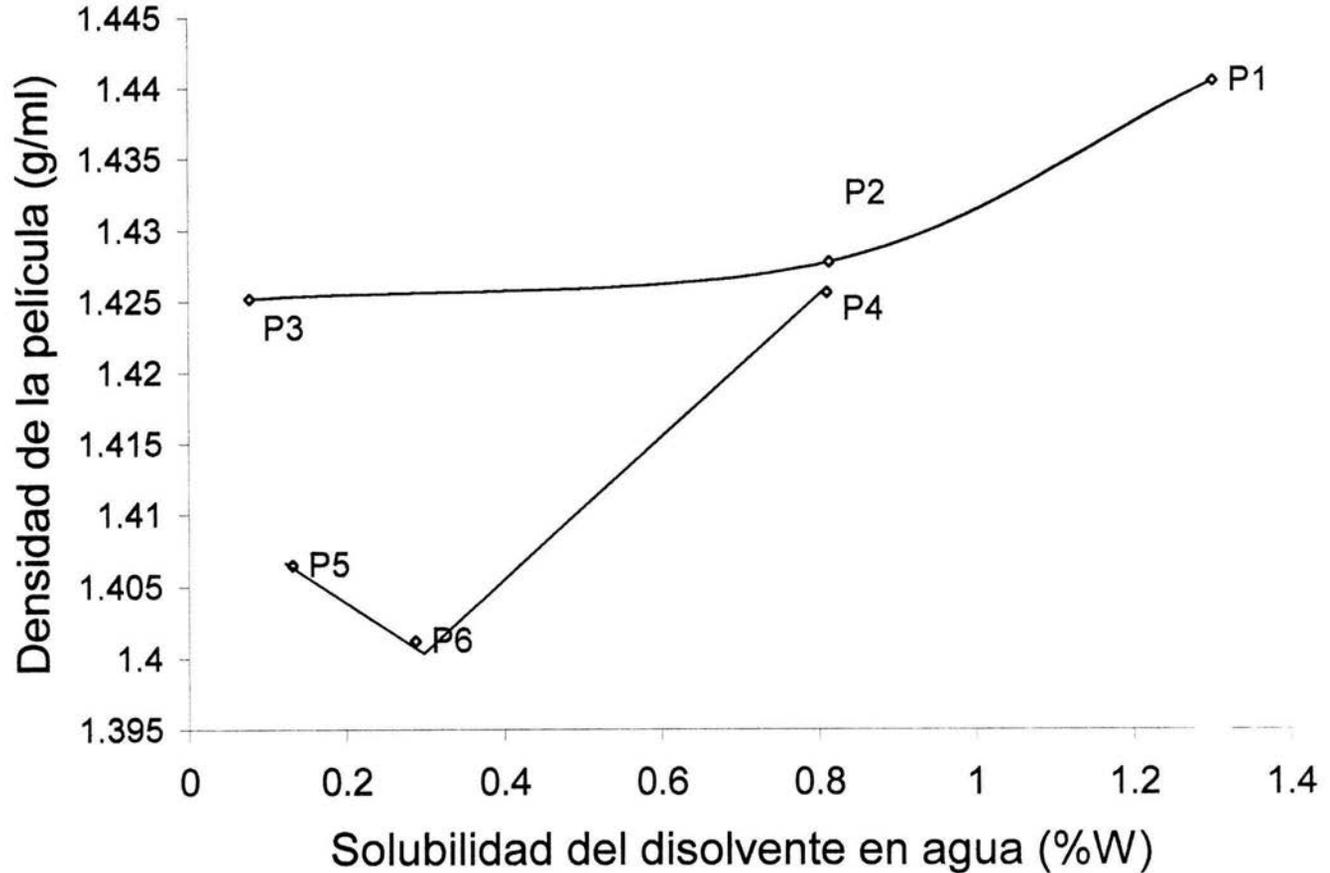
A continuación se presentan las Gráficas 4.1 a 4.5, correspondientes a la densidad de las películas vs. la tensión superficial del disolvente, a la densidad de las películas vs. solubilidad del disolvente orgánico en agua, a la densidad de las películas vs. constante dieléctrica del disolvente, a la densidad de las películas vs. presión de vapor del disolvente y a la densidad de las películas vs. número de átomos de carbono presentes en el disolvente orgánico.

DENSIDAD DE LA PELÍCULA vs. TENSIÓN SUPERFICIAL DEL DISOLVENTE



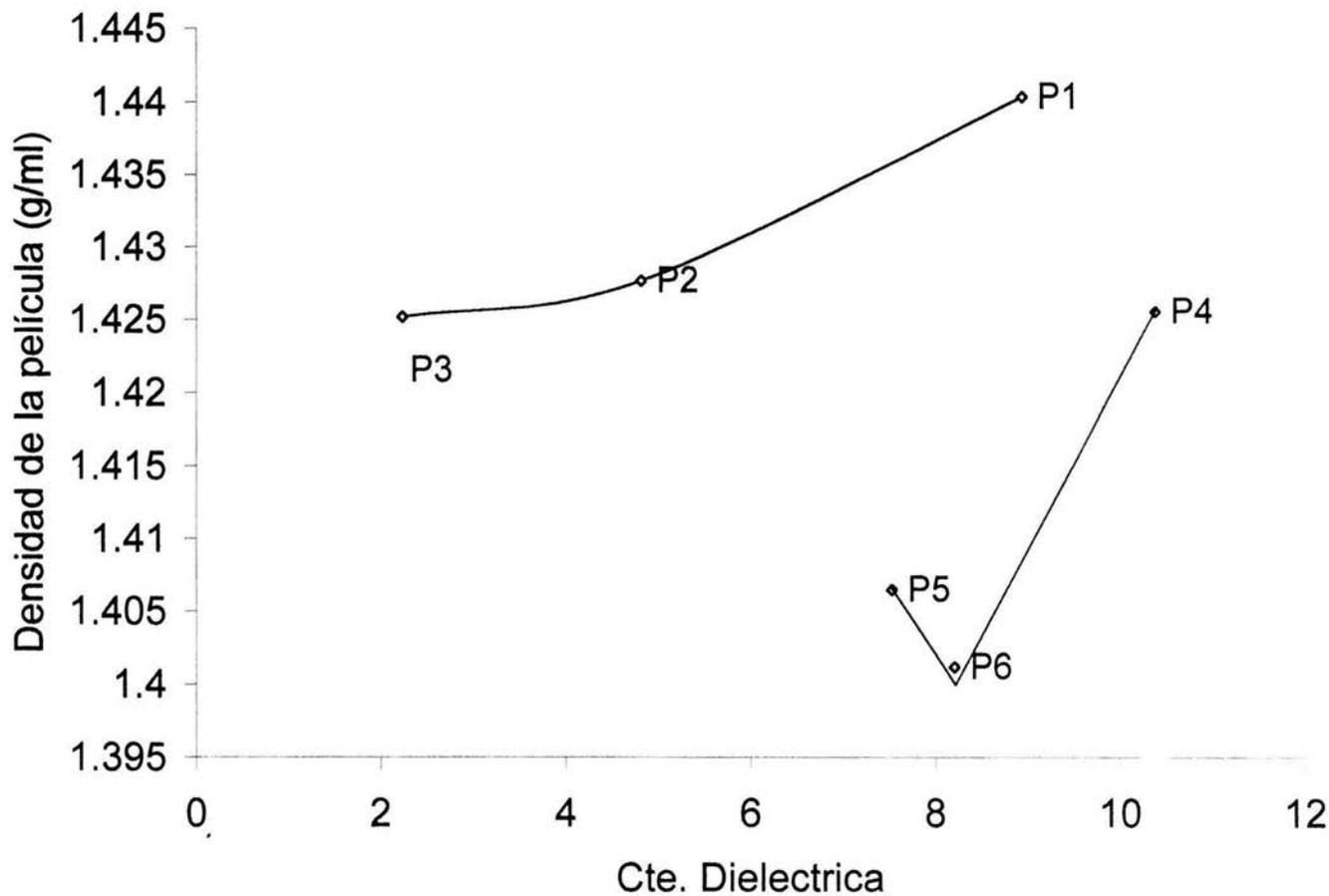
Gráfica 4.1. Densidad de la película vs. tensión superficial del disolvente orgánico

DENSIDAD DE LA PELICULA vs. SOLUBILIDAD DEL DISOLVENTE EN AGUA

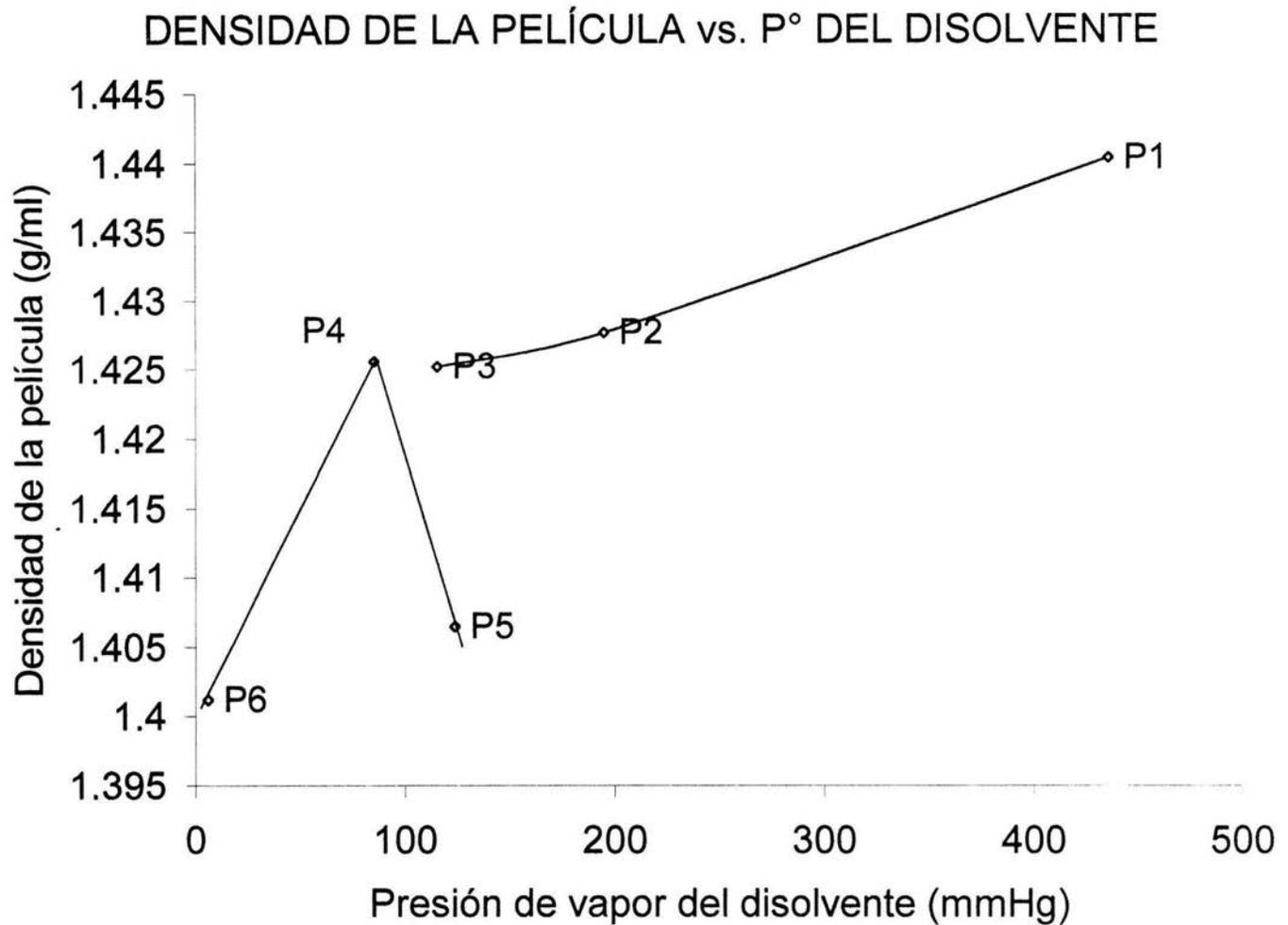


Gráfica 4.2. Densidad de la película vs. Solubilidad del disolvente orgánico en agua (% W)

DENSIDAD DE LA PELICULA vs. CTE. DIELECTRICA

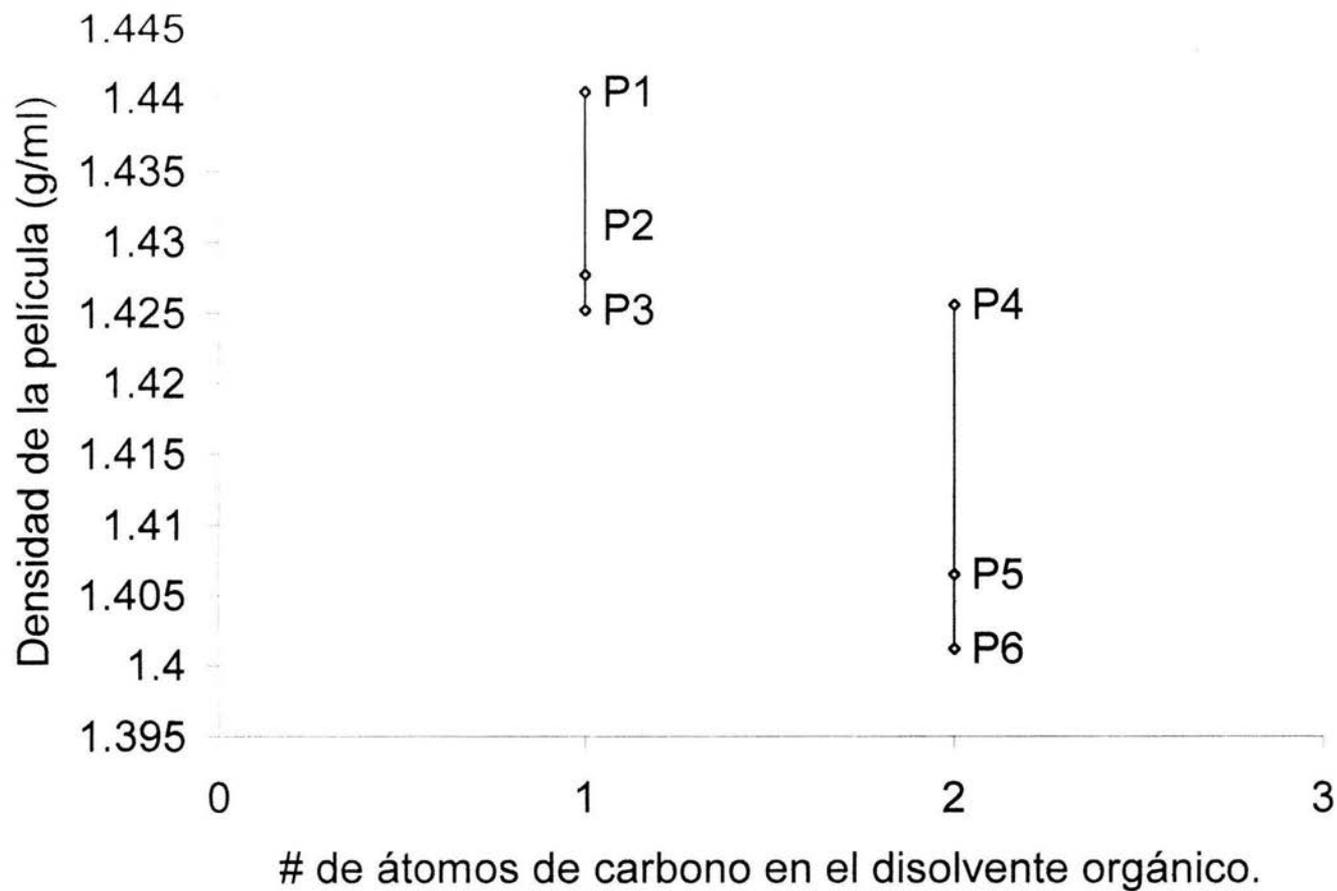


Gráfica 4.3. Densidad de la película vs. Constante dieléctrica del disolvente.



Gráfica 4.4. Densidad de la película vs. presión de vapor del disolvente orgánico

DENSIDAD DE LA PELÍCULA vs. # DE CARBONOS

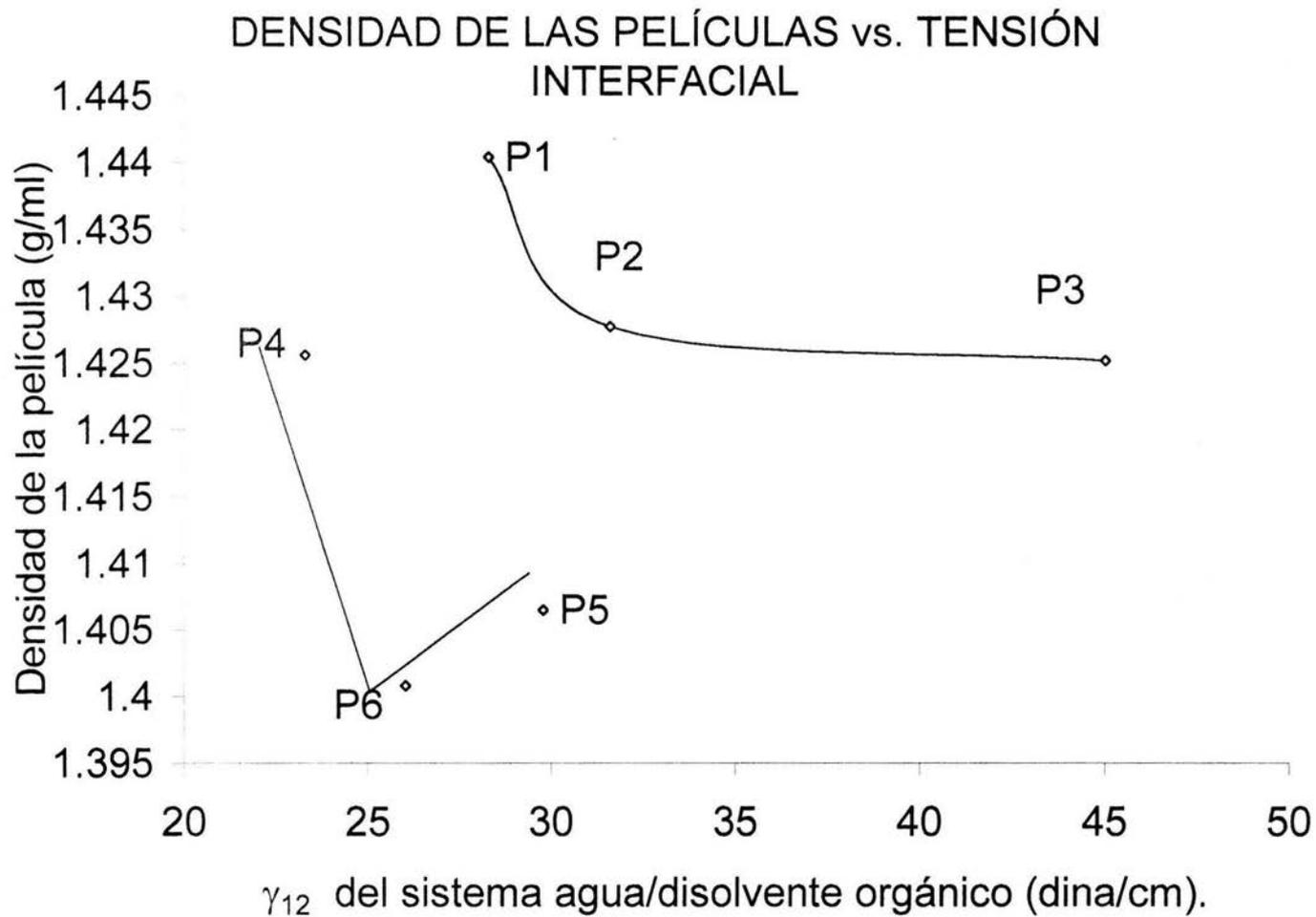


Gráfica 4.5. Densidad de la película vs. # de carbonos en el disolvente orgánico.

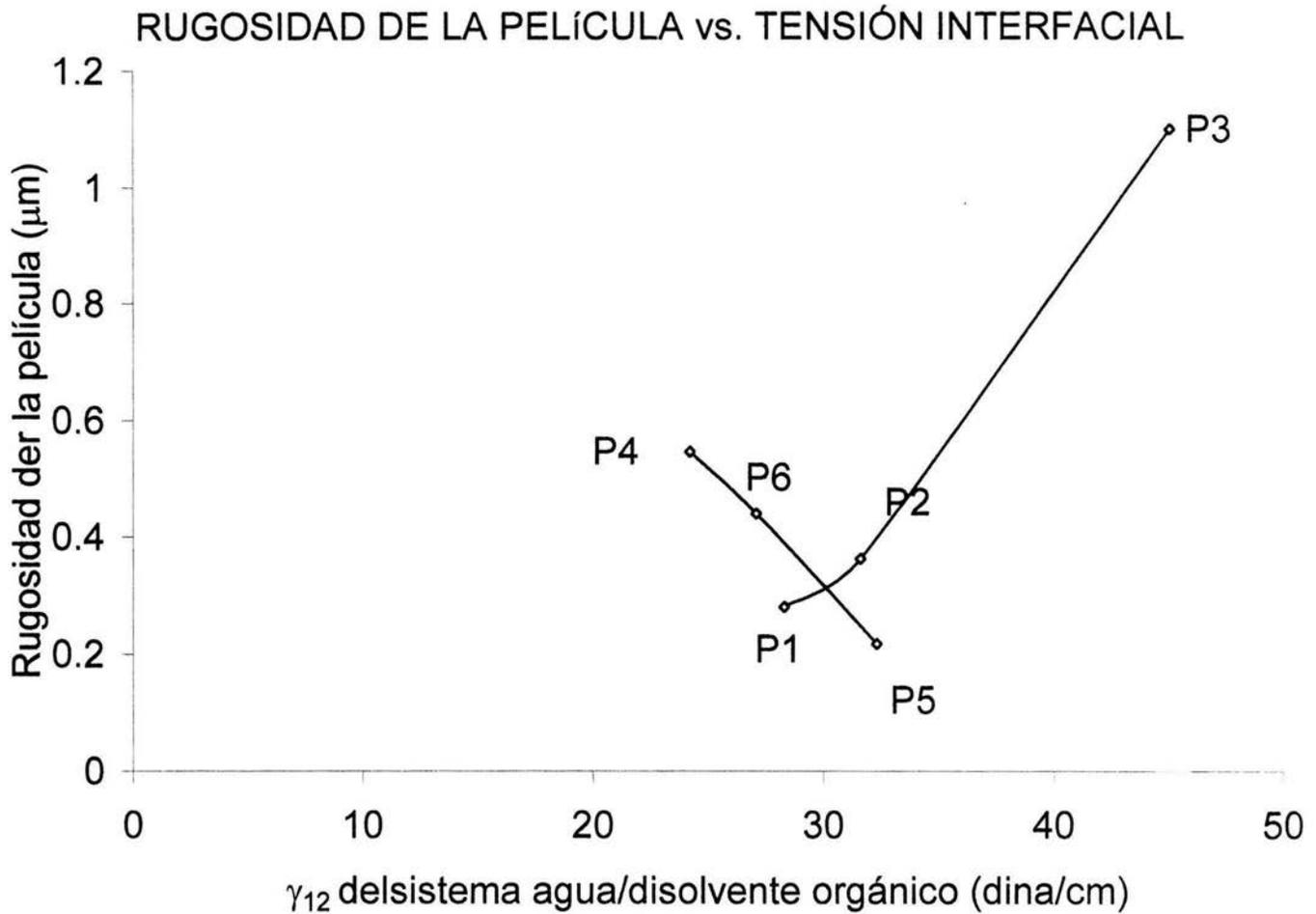
4.5 VARIACIÓN DE LA DENSIDAD Y RUGOSIDAD DE LAS PELÍCULAS EN FUNCIÓN DE LA TENSIÓN INTERFACIAL DEL SISTEMA DISOLVENTE ORGÁNICO /AGUA.

A continuación se presentan las Gráficas 4.6 y 4.7. En la Gráfica 4.6 se presentan los valores de la tensión interfacial para los sistemas estudiados contra la densidad de las películas del polímero obtenido. Para la serie C1 a mayor tensión interfacial disminuye el valor de la densidad de manera clara. En el caso de la serie C2 a mayor tensión interfacial el valor de la densidad pasa por un mínimo correspondiente a la muestra P6.

En la Gráfica 4.7 se muestra el comportamiento de la rugosidad de las películas de PPy frente al valor de la tensión interfacial para cada sistema estudiado. La serie C1 muestra un decremento importante en el valor de la rugosidad, al disminuir de 1.1 hasta 0.363 μm al disminuir la γ_{12} , para las muestras P3 y P2 respectivamente. Por otro lado la serie C2 presenta una tendencia clara de decremento casi lineal de la rugosidad desde 0.546 hasta 0.218 μm al aumentar la γ_{12} . El valor más alto de la rugosidad corresponde a la muestra P4 y el mas bajo a la muestra P5.



Gráfica 4.6. Densidad de la película vs. tensión Interfacial de cada sistema agua/disolvente



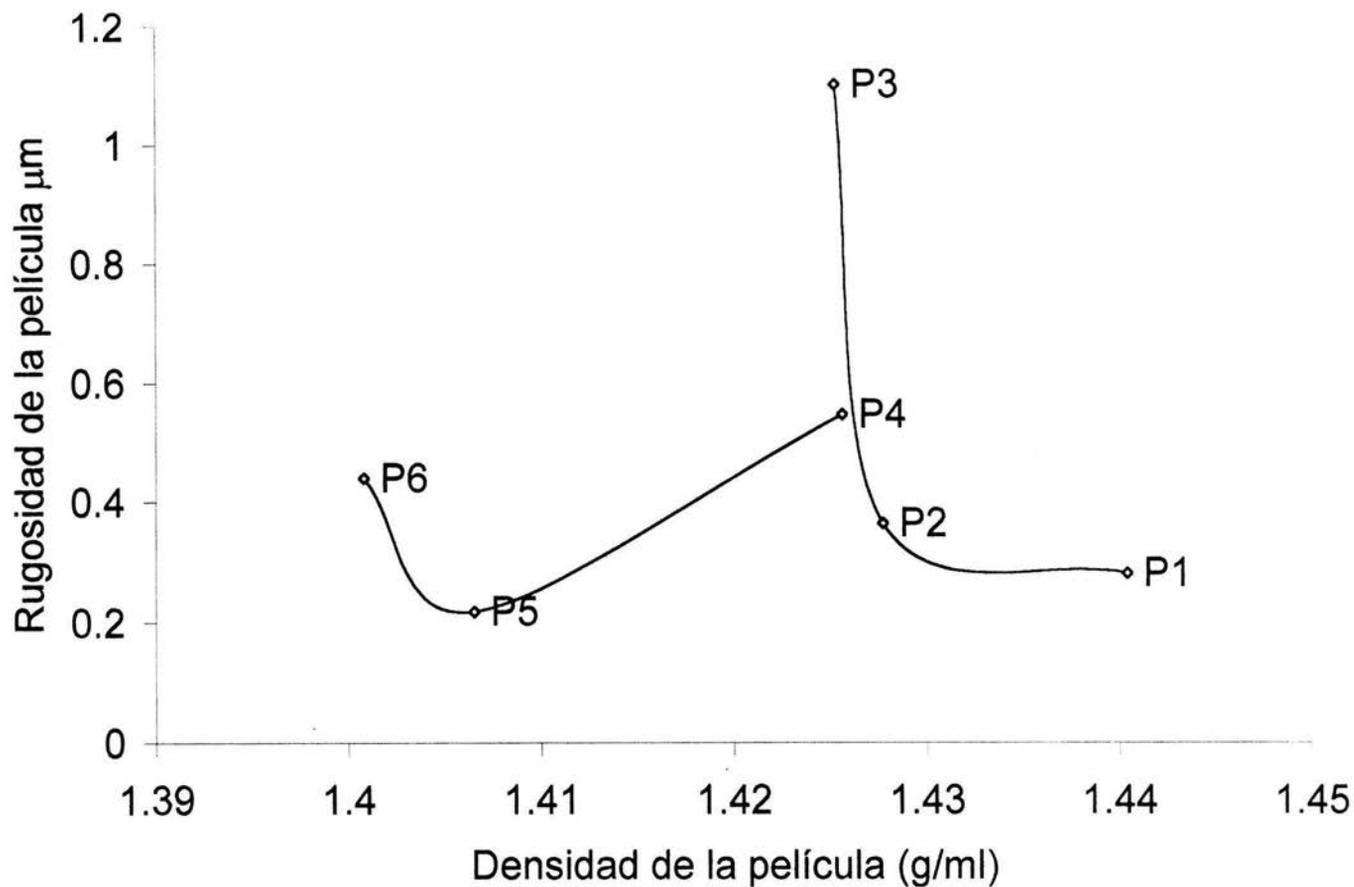
Gráfica 4.7. Rugosidad de la película vs. tensión Interfacial del sistema agua/disolvente orgánico.

4.6 VARIACIÓN DE LA RUGOSIDAD EN FUNCIÓN DE LA DENSIDAD DE LAS PELÍCULAS.

A continuación se presenta la Gráfica 4.8 rugosidad de las películas vs. densidad de las muestras, en la cual es posible identificar de manera clara las películas de PPy que tienen menores rugosidades y mayores densidades, como las mejores películas obtenidas en este trabajo.

La familia C1 presenta una caída brusca en el valor de la rugosidad cuando la densidad de las películas varía en el intervalo de 1.4404 a 1.4252 g/cm³, como podemos apreciar este cambio de la densidad ocurre en un intervalo estrecho. En el caso de la familia C2 se pudo observar una variación de la rugosidad con un aumento en la densidad de las películas. La muestra P5 presenta una rugosidad baja e igual a 0.218 μm, cuando su densidad es igual a 1.4065 g/cm³, valor del mínimo.

RUGOSIDAD DE LA PELÍCULA vs. DENSIDAD DE LA PELÍCULA



Gráfica 4.8. Rugosidad de la película vs. Densidad de la película.

4.7 ANÁLISIS TÉRMICO.

Se realizó el análisis térmico de las muestras mediante la técnica de termogravimetría en un instrumento Netzsch STA 449 C, en el intervalo de temperaturas de 25°C a 1200°C a una velocidad de calentamiento de 10 K/min.

En los termogramas que aparecen en el Anexo II, se observan pérdidas de peso bien definidas, primero la correspondiente al agua y después las pérdidas correspondientes a la degradación del poli(pirrol), la cual es la pérdida de peso más significativa.

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados obtenidos de este estudio.

MUESTRA	Temperatura °C y Composición %W, de cada pérdida de peso.							
	1er pérdida de peso		2da pérdida de peso		3er pérdida de peso		4ta pérdida	
PPy/C ₁ X ₂	91.1°C	6.8%W	116.4°C	7.2%W	311.8°C	39.17%W	573.7°C	35.7%W
PPy/C ₁ X ₄	89.1	10.25	251.5	21.6	765	29.25		
PPy/C ₂ X ₃	97.7	9.26	116.4	22.75	765	33.95		
PPy/C ₂ X ₄	102.7	17.83	318	36.7	400.8	29.85		

Tabla 4.6. Resultados del análisis termogravimétrico de las muestras de PPy

Para comparar las muestras entre sí, tome a la película P6 preparada con 1,1,2,2-tetracloroetano como un película de referencia, tomando sus temperaturas de la segunda y tercera pérdida de peso (318 °C y 400.8°C) y compare los porcentajes de pérdida de peso a estas mismas temperaturas, para las demás muestras, los resultados obtenidos son los siguientes:

Como ejemplo tomemos el caso del diclorometano: a 318 tiene un

MUESTRA	Perdida de peso a 318°C	Perdida de peso a 400.8 °C
PPy/C ₁ X ₂	18.74	32.2
PPy/C ₁ X ₄	19.75	24.75
PPy/C ₂ X ₃	19.54	25.04
PPy/C ₂ X ₄	27.17	64.17

Tabla 4.7 Pérdidas de peso a 318°C y 400.8°C, para las muestras analizadas.

Si analizamos los resultados de las pruebas de termogravimetría para cuatro de las muestras estudiadas, podemos comentar lo siguiente: Para la serie C1 se estudiaron las muestra P1 y P3, las cuales muestran una primera pérdida de peso de 6.8 y 10.25

%w en un intervalo de temperaturas entre 89.1 y 91.1 °C en el cual se desprende el agua contenida en las películas. En cambio para las muestras P5 y P6 de la serie 2, la primera pérdida de peso ocurre a 97.7 °C, 9.26% w y 102.7, 17.83%w, estas pérdidas pueden asignarse a la eliminación de algunas impurezas y una incipiente degradación del material. Cuando la temperatura de las muestras P1 y P5 alcanzó los 116.4 °C se presentó un desprendieron 7.2 y 22.7 % de su masa, en cambio las muestra P3 y P6 requirieron de una elevación de la temperatura muy significativa pues a 251 y 318°C mostraron pérdidas de masa de 21.6 y 36.7%w respectivamente.

La pérdida de masa más importantes para este material PPy se presentó a una temperatura de 765°C, 29.25% y 33.95 % w para las muestras P3 y P5 respectivamente. En cambio las muestras P1 y P6 mostraron esta tercera pérdida de masa a temperaturas mas bajas 311.8°C y 400.8°C, respectivamente.

4.8 ANÁLISIS DE LAS INTENSIDADES DE LAS BANDAS EN LOS ESPECTROS DE INFRARROJO.

Si se analizan los Espectros de FTIR 1, 2 y 3, que se presentan en el Anexo I, corresponden a las películas preparadas a partir de los disolventes de la serie C_1X_n , se observa para la película P1, un pico de gran intensidad en 1471cm^{-1} , seguido en intensidad por un pequeño hombro para la muestra P2, que aparece aproximadamente en 1470 cm^{-1} y finalmente el pico de menor intensidad correspondiente a la muestra P3, que aparece en 1476 cm^{-1} .

Las intensidades de los picos antes mencionados, tienen una relación directa con la cristalinidad y la densidad de las películas, se observa la mayor cristalinidad y densidad para la película preparada a partir del C_1X_2 , seguido por la muestra correspondiente al C_1X_3 y finalmente la muestra correspondiente al C_1X_4 .

Haciendo el mismo análisis para los Espectros de FTIR 4, 5 y 6 en el Anexo I correspondientes a las muestras preparadas con los disolventes de la serie C_2X_n , se observa que la muestra P4 presenta un pico de gran intensidad en 1401 cm^{-1} , seguido en intensidad por un hombro que aparece en 1425 cm^{-1} y por último el pico de menor intensidad ubicado en 1420 cm^{-1} , para la película P6.

Las intensidades de estos picos, guardan una relación directa con la cristalinidad y densidad de la película, observándose que la muestra que tiene mayor cristalinidad es la P4, seguida por la muestra P5 y finalmente la muestra P6.

CAPÍTULO 5.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

5.1 ANÁLISIS DE LAS GRÁFICAS DE DENSIDAD DE LA PELÍCULA vs. PROPIEDAD DEL DISOLVENTE.

En la Gráfica 4.1, densidad de las películas vs. tensión superficial del disolvente orgánico, se observa para la serie de disolventes C_1X_n que a mayor tensión superficial, mayor densidad de la película con una tendencia casi lineal, la película de mayor densidad es la P1, seguida por la P2 y finalmente la P3. En cambio para los disolventes de la serie C_2X_n , se observa que la película P tiene el valor mínimo de la densidad de la película, teniendo este disolvente la mayor tensión superficial, la película P5 que tiene la menor tensión superficial muestra una densidad de la película intermedia con un valor de 1.406 y finalmente la película P4 tiene la menor densidad y el valor de tensión superficial mas alto de la serie C2. La explicación que yo atribuyo a esta tendencia es que a mayor tensión superficial del disolvente, se tiene una mayor cohesión de la fase orgánica, lo cual ayuda a obtener películas mas compactas y más densas.

También se observa en general que mayores densidades del polímero corresponden a la serie de disolventes C_1X_n y por lo tanto mayor cristalinidad de las películas obtenidas con estos disolventes.

En la Gráfica 4.2, densidad de las películas vs. solubilidad del disolvente en agua porcentaje en peso, se observa para la serie de disolventes C_1X_n que a mayor solubilidad del disolvente en agua mayor es la densidad de la película de PPy, en este el disolvente que tiene mayor solubilidad es el P1, seguido por la P2 y finalmente el P3. En el caso de la serie de disolventes C_2X_{iv} se observa también un mínimo en el valor la densidad de las películas para la muestra P6 que es el disolvente que tiene un solubilidad intermedia, para la película P4 y la P6 se observa que a mayor solubilidad mayor densidad de la película. La explicación que le doy las tendencias observadas en esta gráfica, es que a mayor solubilidad del disolvente orgánico en agua, donde se encuentra el oxidante, se tiene una mayor interacción entre ambas fases y nos producen polímeros más densos y más cristalinos

También se observa en general que las mayores densidades corresponden a la serie de disolventes C_1X_n y por lo tanto mayor cristalinidad de las películas obtenidas con estos disolventes.

En la Gráfica 4.3, densidad de las películas vs. constante dieléctrica del disolvente, se observa para la serie de disolventes C_1X_n que a mayor constante dieléctrica, mayor densidad de la película, teniendo la mayor constante dieléctrica para el C_1X_2 seguido por el C_1X_3 y finalmente el C_1X_4 . En el caso de los disolventes de la serie C_2X_n , se observa un valor mínimo en la densidad de la película para la muestra P6 el cual tiene una constante dieléctrica intermedia, la película P4 que es el disolvente que muestra la mayor densidad de la película y la mayor constante dieléctrica, mientras que la P5 muestra la menor constante dieléctrica y una densidad de la película intermedia. A mayor constante dieléctrica se tiene una molécula más polar que interactúa mejor con la fase acuosa, dando películas más densas.

Comparando ambas series de disolventes, la Gráfica 4.3 muestra una tendencia más uniforme para la serie de disolventes C_1X_n que para la serie de disolventes C_2X_n .

En la Gráfica 4.4, de densidad la película vs. presión de vapor del disolvente, se observa para los disolventes de la serie de disolventes C_1X_n , se nota que a mayor presión de vapor del disolvente, mayor densidad de la película, disminuyendo desde la muestra P1 seguido la muestra P2 y la muestra P3. Para la serie de disolventes C_2X_n se observa un mínimo en la densidad de las películas para el P6 que tiene una presión de vapor baja, mientras la P4 que es el que tiene la mayor densidad de la película, tiene una presión de vapor intermedia, mientras que la P5 tiene una densidad de la película intermedia. A mayor presión de vapor, el disolvente orgánico se evapora más rápidamente formándose una película con mayor densidad.

Comparando ambas series de disolventes, la Gráfica 4.4 muestra una tendencia más uniforme para la serie de disolventes C_1X_n .

En la Gráfica 4.5, se presentan los resultados de las densidades de las películas vs. # de átomos de carbono del disolvente, se observa que para los disolventes de la serie de disolventes C_1X_n entre mayor es el contenido de cloro menor es la densidad de la película. Para los disolventes de la serie C_2X_n , se observa también que entre menor es el número de cloros en la molécula del disolvente mayor es la densidad de la película. Se observa en esta gráfica una gran influencia del número de átomos de carbono en el disolvente y la densidad de las películas.

Comparando ambas series de disolventes se observa que las mayores densidades corresponden a la serie de disolventes C_1X_n y por lo tanto mayor cristalinidad de las películas obtenidas con estos disolventes.

A continuación se presenta la Tabla 5.1, donde se resume el comportamiento de la densidad de las películas en función de las propiedades intrínsecas de los disolventes orgánicos empleados en la polimerización.

PROPIEDAD DE LA PELÍCULA	PROPIEDAD DEL DISOLVENTE.
Aumento en densidad	Aumenta la tensión superficial del disolvente
Aumento en densidad	Aumenta la solubilidad en agua del disolvente
Aumento en densidad	Aumenta la constante dieléctrica del disolvente
Aumento en densidad	Aumenta la presión de vapor del disolvente
Decremento en densidad	Aumenta el número de carbonos en el disolvente.

Tabla 5.1. Propiedad de la película vs. propiedad del disolvente orgánico empleado.

La interpretación que se le da a los resultados mostrados en la Tabla 5.1 son los siguientes:

A medida que aumenta la tensión superficial del disolvente aumenta la densidad de la película, esto puede atribuirse a que entre mas fuerza hacia adentro de la fase orgánica se tiene, mayor densidad o compactación del polímero.

A medida que aumenta la solubilidad del disolvente en agua aumenta la densidad de la película obtenida, esto se debe a que es necesario que exista un intercambio de materia entre las dos caras para que se de la reacción de polimerización de manera adecuada.

A medida que la constante dieléctrica del disolvente orgánico aumenta, aumenta la densidad de la película, esto es debido a que existe una mayor interacción entre el agua que es muy polar y el disolvente orgánico utilizado.

A medida que aumenta la presión de vapor del disolvente orgánico, aumenta la densidad de la película, esto puede atribuirse a que entre mayor presión de vapor el disolvente se evapora más rápido y eso favorece a la cinética de la polimerización interfacial.

Finalmente, a medida que aumenta el número de carbonos presentes en el disolvente orgánico disminuye la densidad de las películas obtenidas, esto puede deberse a que entre menor impedimento histérico exista entre los cloros y el agente oxidante se podrá llevar a cabo la reacción en mejor manera.

5.2 INTERPRETACIÓN DE LOS ESPECTROS FTIR DEL POLÍMERO PPy.

De manera general, en la región de 1000 a 1800 cm^{-1} se presentan vibraciones en el anillo de pirrol, y es entonces la zona que nos describe la calidad de las muestras. Esto sin descartar la zona de 800 cm^{-1} como una medida del empaquetamiento o acomodo de los segmentos de polímero en la cadena polimérica.

Si consideramos que la región de 1490 y 1400 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del anillo como una medida de concentración de anillos de pirrol, Entonces podemos considerar esta región como una medida de la calidad de las membranas, es decir, su densidad.

Se analizamos las muestras en las que se utilizaron los disolventes de la serie de disolventes C_1X_n , se observa que para la muestra P1 se tiene el pico más intenso en 1555 cm^{-1} , seguido en intensidad por el P3 que aparece en 1560.8 cm^{-1} y finalmente el P2 que tiene el pico de menor intensidad y aparece en 1600 cm^{-1} .

Para la misma serie de disolventes, se observa que la muestra de P2 presenta el pico más intenso en la región correspondiente a 1400 cm^{-1} seguido por el P1 y finalmente el P3.

Para esta misma serie de disolventes, se observa que presentan la mayor intensidad del pico en 800 cm^{-1} las muestras preparadas P1 y con P3 y la menor intensidad la muestra preparada con P2.

De este análisis de intensidades para estos picos, podemos concluir que el polímero P1 corresponde a la mejor muestra, seguido por la P2 y finalmente el P3, lo cual está de acuerdo con las densidades de estos polímeros.

Si se analizan ahora las muestras en las que se utilizaron los disolventes de la serie de disolventes C_2X_n , se observa que para la película P4 se tiene el pico muy intenso en 1401 cm^{-1} , seguido en intensidad por el P6 que aparece en 1420 cm^{-1} y finalmente el P5 que tiene el pico de menor intensidad y aparece en 1478 cm^{-1} , pero esta muestra también presenta un pico de mayor intensidad en 1316 cm^{-1} .

Para esta misma serie de disolventes, se observa otra serie de picos, el más intenso en 1187 cm^{-1} para el C_2X_4 , seguido en intensidad del C_2X_2 que aparece en 1193 cm^{-1} y finalmente el pico de C_2X_3 que aparece en 1196 cm^{-1} .

Para esta misma serie de disolventes, se observa otra serie de picos, el más intenso en 1708 cm^{-1} para la muestra P6, seguido en intensidad la P5 que aparece en 1691 cm^{-1} y el pico de menor intensidad para la P4 que aparece en 1708 cm^{-1} , cabe mencionar que este pico está directamente relacionado con la oxidación del polímero para dar grupos carbonilo.

De este análisis de intensidades para estos picos, podemos concluir que el disolvente C_2X_2 produce al polímero mayormente cristalino, seguido por las muestras preparadas con el C_2X_3 y el C_2X_4 , lo cual está de acuerdo con las densidades de estas las películas correspondientes.

5.3 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LA DENSIDAD Y RUGOSIDAD DE LA PELÍCULA VS. TENSIÓN INTERFACIAL DEL SISTEMA AGUA DISOLVENTE ORGÁNICO.

En la Gráfica 4.6, densidad de la película vs. tensión interfacial del sistema agua/disolvente orgánico, se observa para los disolventes de la serie C_1X_n , una tendencia lineal, entre mayor tensión interfacial menor densidad, teniendo la mayor densidad la muestra P1, seguido por la P2 y finalmente la P3. Para la serie de disolventes C_2X_n se observa la mayor densidad para la muestra P4 que el disolvente que tiene la menor tensión interfacial, seguido en densidad por la P5 que es el que tiene la mayor tensión interfacial y por último la muestra de menor densidad es la P6.

Comparando ambas series de disolventes se observan siempre mayores densidades para los polímeros preparados con la serie de disolventes C_1X_n , lo cual indica que estos disolventes producen mejores películas que los disolventes de la serie C_2X_n .

En la Gráfica 4.7, rugosidad de la película vs. tensión interfacial del sistema agua/disolvente orgánico, se observa una mayor rugosidad de la película para los disolventes orgánicos que muestran mayor tensión interfacial, de forma casi lineal. Para la serie de disolventes C_1X_n la mayor rugosidad es para la película P3, seguido por la P2 y finalmente la P1. Para la serie de disolventes C_2X_n se observa una tendencia lineal, entre menor sea la tensión interfacial del sistema de polimerización, mayor rugosidad, con la mayor rugosidad de la película P4, seguida por el P6 y finalmente el P5.

Los resultados obtenidos experimentalmente, como son la tensión interfacial, la rugosidad y la densidad de las películas, se analizan en la Tabla 5.2, donde se muestra el comportamiento de estas variables.

PROPIEDAD DE LA PELÍCULA	PROPIEDAD DEL SISTEMA ORGÁNICO/AGUA.
Aumento en rugosidad para las muestra preparadas con la serie C_1X_n .	Aumenta la tensión interfacial del sistema disolvente orgánico/agua.
Decremento en rugosidad para las muestra preparadas con la serie C_2X_n .	Aumenta la tensión interfacial del sistema disolvente orgánico/agua.
Aumento en densidad para las muestras preparadas con disolventes C_1X_n	Decremento de la tensión interfacial del sistema disolvente orgánico/agua.
Aumento en densidad para las muestras preparadas con disolventes C_2X_n .	Decremento la tensión interfacial del sistema disolvente orgánico/agua.

Tabla 5.2. Propiedad de la película vs. Tensión interfacial del sistema disolvente orgánico/agua.

La interpretación que se le da a los resultados mostrados en la Tabla 5.2 son los siguientes:

Para la serie de disolventes C_1X_n se observa que a medida que aumenta la tensión interfacial se obtienen películas mas rugosas.

Para la serie de disolventes C_2X_n se observa que a medida que aumenta la tensión interfacial se obtienen películas meno rugosas, es debido a que a medida que aumenta la fuerza existente entre ambas caras, ocasiona que las macromoléculas que se encuentran entre las caras queden más compactadas y se tengan menores rugosidades.

Por otra parte cuando la tensión interfacial aumenta la densidad de las películas disminuye en las muestras preparadas con la serie de disolvente C_1X_n .

Mientras que para la serie de disolvente C_2X_n a medida de que aumenta tensión interfacial menor densidad de la película, este efecto podría deberse a que en está serie de disolventes se tiene una variación en la tensión interfacial del 1,1,1 tricloroetano y esto podría provocar este comportamiento general.

5.4 ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO RUGOSIDAD DE LA PELÍCULA VS. SU DENSIDAD.

En la Grafica 4.8, rugosidad de la película vs. densidad interfacial del sistema agua/disolvente orgánico, se observa, para la serie de disolventes C_1X_{iv} la mayor rugosidad es para la película P3, seguido por el P2 y finalmente el P1. Para la serie de disolventes C_2X_{iv} se tiene que la mayor rugosidad es para la película la formada con el P4, seguida por la muestra P6 y finalmente la P5.

La mayor rugosidad de todas las muestras obtuvo la película P3 y la menor rugosidad la película P5.

Finalmente, en la Tabla 5.3, se comparan las propiedades de las películas obtenidas.

PROPIEDAD DE LA PELÍCULA	PROPIEDAD DE LA PELÍCULA.
Decremento en rugosidad para las películas preparadas con disolventes C_1X_n .	Aumento en densidad
Aumento en rugosidad para las películas preparadas con disolventes C_2X_n .	Aumento en densidad

Tabla 5.3. Propiedad de la película vs. Propiedad de la película.

Estos resultados son muy útiles en la selección del disolvente con el que nosotros vamos a preparar nuestra película, porque se puede escoger algunos disolventes que nos den las menores rugosidades y densidades altas, estos tres disolventes son: P1 y P2 que nos dan la mayor densidades y la P5 que da la menor rugosidad.

5.5 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO TERMOGRAVIMÉTRICO DE LAS MUESTRAS.

En la Tabla 4.6 se observa que a 318 °C la película de PPy más estable es la preparada con diclorometano, pues existe una pérdida del 18.74% en peso, mientras que la menos estable a esta misma temperatura es la película preparada con 1,1,2,2-tetracloroetano con el 27.17 % en de pérdida de peso.

También se observa que a 400.8°C la muestra preparada con tetracloruro de carbono es la más estable con un 24.75% de pérdida de peso, mientras que la muestra preparada con 1,1,2,2 es la muestra menos estable con el 67.17 % de pérdida de peso.

Observando dichos cambios en las muestras a medida que aumenta la temperatura, la muestra que parece tener un mejor comportamiento de manera general son: la que se preparó con C_1X_4 (P3), seguida por la preparada con C_2X_3 (P5), seguida por la preparada con C_1X_2 (P1) y finalmente la preparada con C_2X_4 (P6).

CONCLUSIONES.

Mediante el uso de los disolventes de la serie C1 y algunos de la serie C2 (a excepción del 1,1,2,2 tetracloroetano), se obtuvieron películas de poli(pirrol) con buenas propiedades físicas, mediante la técnica de polimerización interfacial PIA.

Los disolventes de la familia C1 facilitaron la obtención de películas con valores mas altos de densidad, mientras que el tricloroetano perteneciente a la familia de disolventes C2 produjo la película con la menor rugosidad, debido a las propiedades fisicoquímicas de este disolvente.

Se observó en este trabajo, que entre mayor sea la tensión interfacial se obtienen películas con densidades más bajas.

En base a las características del polímero obtenido, se puede decir que las películas de PPy que tienen las mejores propiedades es la que se preparó con el diclorometano y con el cloroformo, ya que son películas uniformes y con densidades de las mas altas.

Considerando el comportamiento termogravimétrico, la muestras que tienen un buen comportamiento a 318°C y 400.8°C son la preparadas con 1,1,1 tricloroetano y la preparada con tetracloruro de carbono. Sin descartar la muestra que se comporta mejor a 318°C, que es la preparada con diclorometano.

De manera definitiva se puede decir que la película con peores propiedades es la que se preparo con 1,1,2,2 tetracoroetano, además de que este disolvente es el más toxico de todos los disolventes. Y la mejor muestra por sus propiedades de rugosidad, densidad, comportamiento térmico y de toxicidad mas bajas son las muestras preparadas con diclorometano y con 1,1,1 tricloroetano.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Bulou j., Raynal J. M., Vial J. An Interfacial Tension Treatment with an Improved Good-Girifalco Equation Using Solubility Parameters. *Journal of Colloid and Interface Science* Vol 28, No.1, (1984).
2. Lu Y., Shi G. Li Sh., Liang Y. Thin Polypyrrole Films Prepared by Chemical Oxidative Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.70, 2169, (1998).
3. Sree U., Yamamoto Y., Deore B. Shiigi H. Nagaoka T. Characterization of Polypyrrol nano-films for Membrane-based Sensors. *Synthetic Metals*, Vol. 131, 161, (2002).
4. George Odian. *Principles of Polymerization*, a Wiley-Interscience publication, (1981).
5. Morgan P.W. and S.L. Kwolek. *J. Chem. Ed*, 36, 182 (1959).
6. Niconov V.Z. and V. W. Savinov. *Polyamides Chapter 15 in Interfacial Synthesis* Vol. 2, Marcel Dekker (1977).
7. Uyar T., Toppare L., Hacaloglu J., Spectroscopy Investigation of Oxidation of p-toluen Sulfonic Acid Doped Polypyrrole, *Synthetic Metals*, 123, 335-342, (2001).
8. Tesis: Luciana Melli Thompson. Aplicación de la Energía de Microondas para la Activación de la Reacción de Activación de la Reacción de Polimerización de Heterociclos de Cinco Miembros. Facultad de Química, UNAM, (2001).
9. D. Kumar and R.C Sharma. *Advanced in Conductive Polymer. Eur. Polym. J.* Vol. 34 No 8 1053-1060, (1998).
10. W. Misoska, N. Ogata, W.E. Price, S.F. Ralph. *Synthesis ,Characterization and ion Transport Studies on Polypyrrole/ Deoxyribonucleic Acid Conductive Polymeric Membranes. Synth. Metals* 123, 2 (2001).
11. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.* 66, 382, (1962).
12. J.R. Dann, *J. Colloid Interface Sci.* 32, 302 ,(1970).
13. J. L. Gardon, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 3, John Wiley & Sons, (1982).

14. Barton, A. F. M., Handbook of Solubility and Other Cohesion Parameters, 2nd Ed. CRC Press Inc., Boca Raton, FL (1991).
15. Adamson A., Physical Chemistry of Surfaces, John Wiley & Sons, (1982).
16. Wesley L. Harcher, Industrial Solvents Handbook, Marcel Dekker Inc. (1996).
17. Hari Singhalwa. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. John Wiley & Sons, (1997).
18. M. Aldessi, "Inherently Conducting Polymers Processing, Fabrication, Applications, Limitations", Noyes Data Corporation, (1989).
19. M.A: Druy, M.F. Rubner and S.P. Walsh, Synth. Met, 13, 207, (1986).
20. X.Z. Yang and J.C.W. Chein, J. Polym Chem. Ed 23(3), 958, (1985).
21. P. Pflunger, M. Krunobi, J.B. Street and G. Weiser, J. Chem Phys. 78, 3212, (1983).
22. N. Koji and S. Philippa, "Infrared Absorption Spectroscopy", Second Edition . Holden-Day , Inc. Tokyo, 1-56, (1969).
23. J. F Rabek, J. Lucki, H Kereszti, B.J. Krische, B.J. Qu and W.F. Shi, Synth. Met, 45, 335-351, (1991).
24. M. Omastrova, J. Pavliven, J. Pionteck, F. Simon and S. Kosina. Polymer vol 39, 6559-6566, (1998).
25. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Fourth Edition, John Wiley & Sons, 2363-2366, (1986).
26. L. A. Girifalco and R. J. Good. A for the Estimation of Surface and Interfacial Energies I. Derivation and Application to Interfacial Tension J. Phys. Chem., 61, 904 (1957).
27. J. A. Joule , K. Mills, G.F. Smith. Heterocyclic Chemistry. Chapman and Hall (1995).
28. M.J. Jaycock. Chemistry of Surfaces. (1981).
29. R. Lewin, Hazard Chemical Desk Reference. Van Nostrand Reinhold. Third Edition (1993).

ANEXOS.

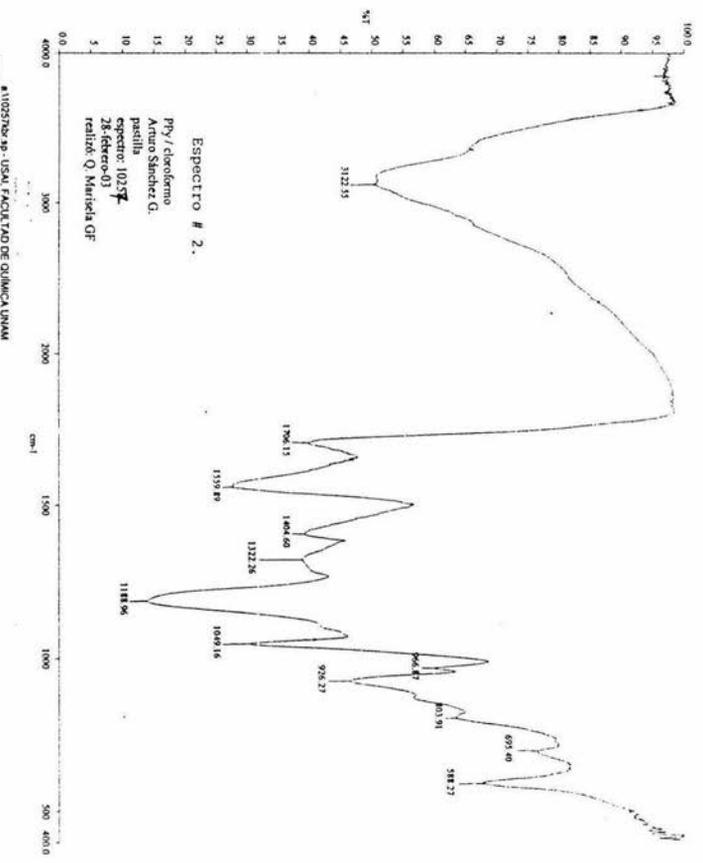
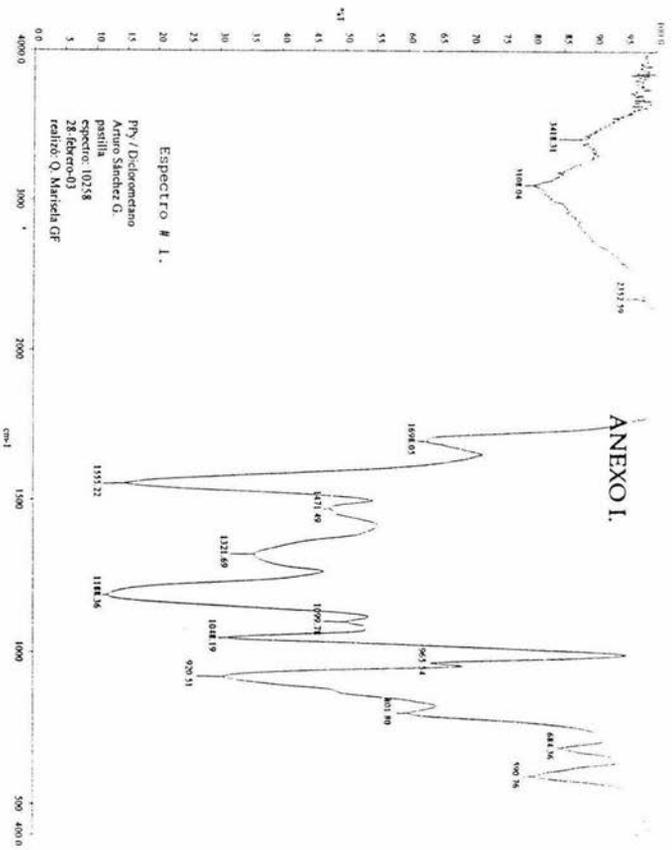
Anexo I. Seis espectros de FTIR en pastilla, correspondientes a cada una de las películas de PIB obtenidas.

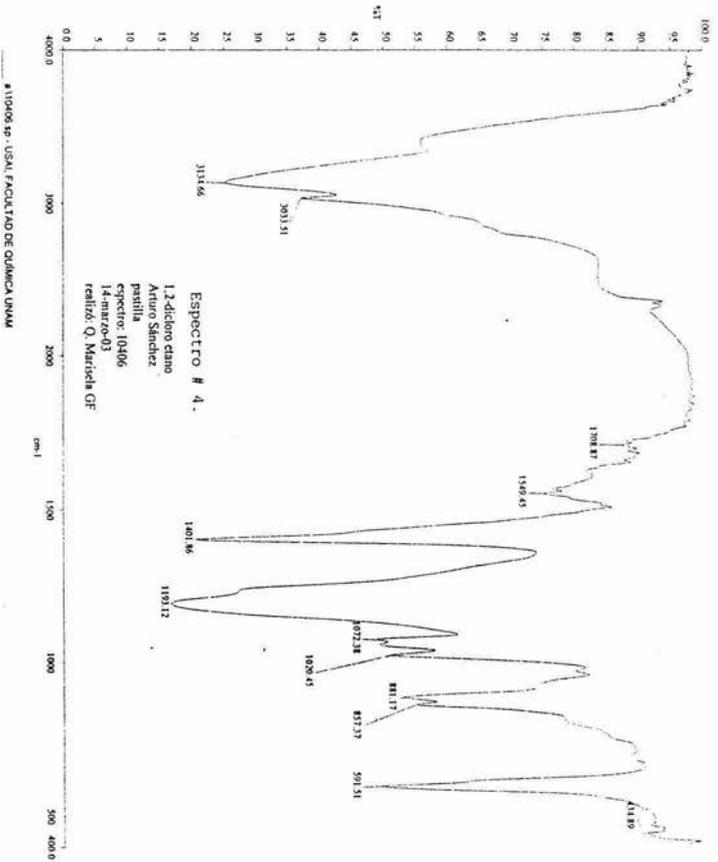
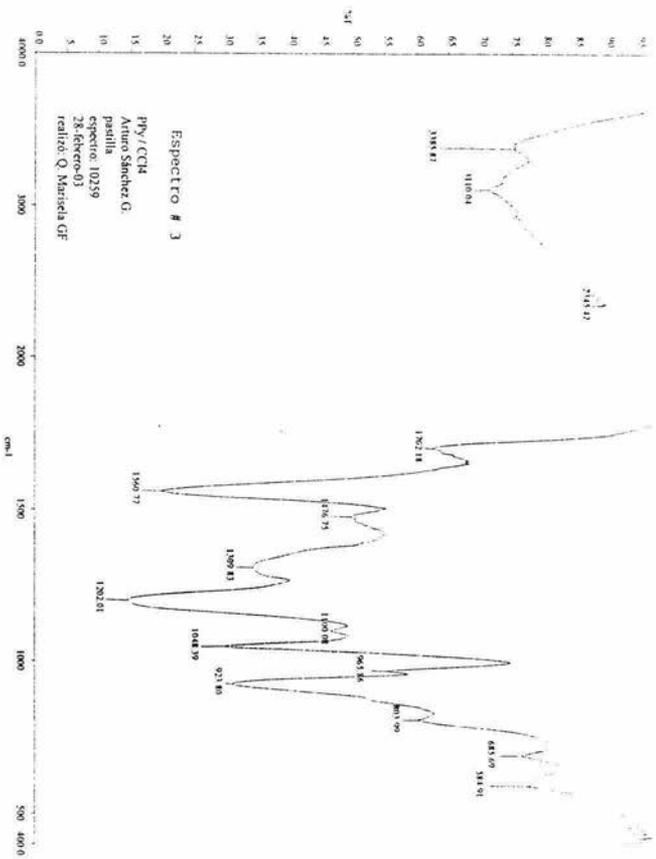
Anexo II. Cuatro termogramas de TGA para las muestras preparadas con diclorometano, tetracloruro de carbono, 1,1,1 tricloroetano y 1,1,2,2 tetracloroetano.

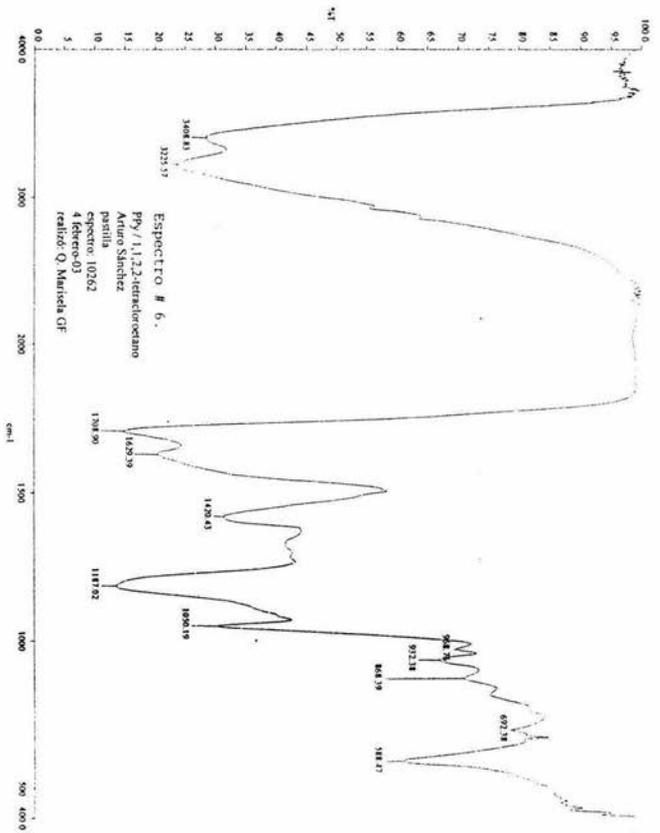
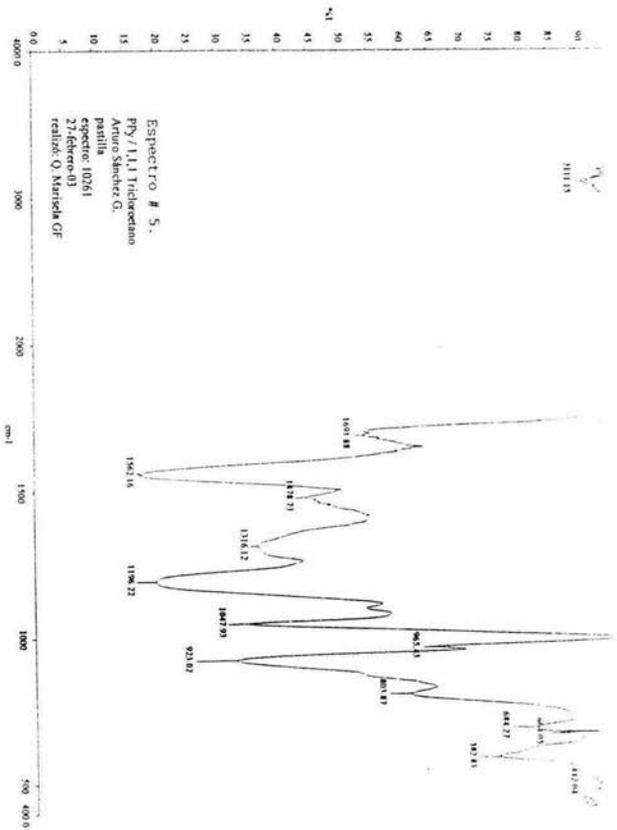
Anexo III. Toxicidad de los disolventes orgánicos empleados en este trabajo.

Anexo IV. Fotografías del proceso de polimerización interfacial por aspersion PIA.

30. J. Kim, D. Sohn, Y. Sung and E-J. Kim. Fabrication and characterization of conductive polypyrrole thin film prepared by in situ vapor-phase polymerization. *Synt. Met.* 132, 309-313, (2003).
31. E.J. Oh, K. Jang. Synthesis and characterization of high molecular weight, highly soluble polypyrrole in organic solvents. *Synt. Met.* 119 109-110 (2001).
32. K. Bange, T. Gambie, *Adv. Mater.* 2, 10, (1990).

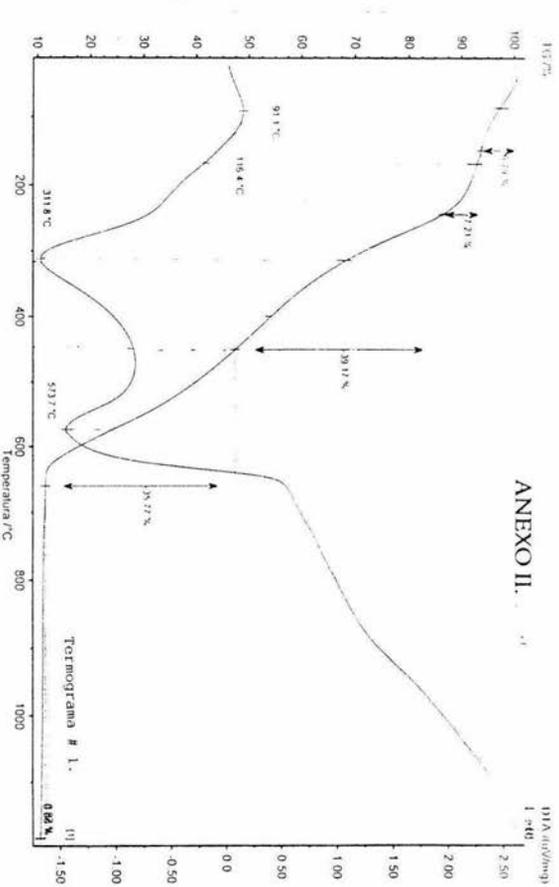




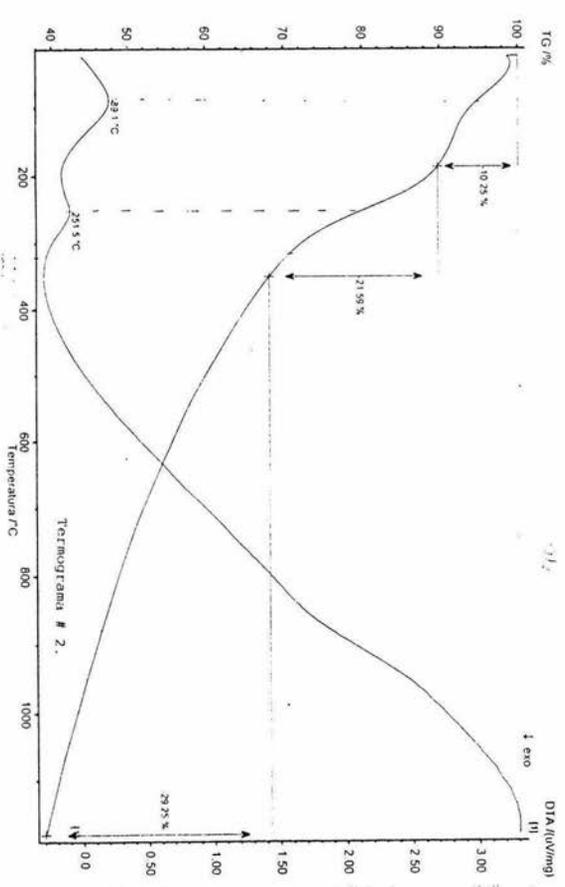


ANODONDA SP - USM FACULTAD DE QUIMICA UNAM

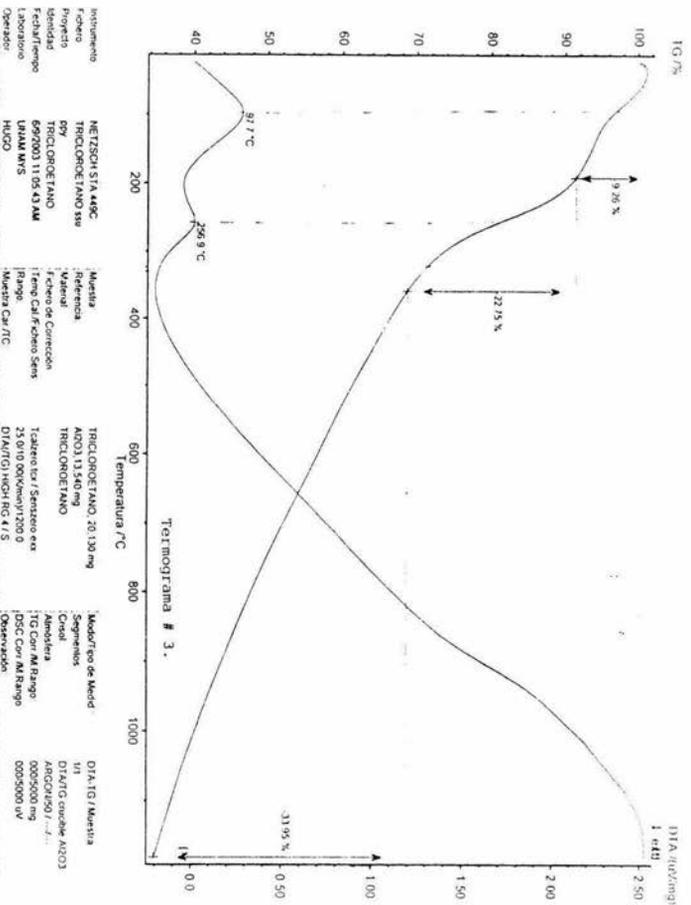
ANEXO II.



Instrumento	NETZSCH STA 449C	Muestra	decolorante 30.650 mg	Modo/Tip de Medid	DTA, TG /Muestra
Fecha	decolorante 334	Referencia	A00313.540 mg	Software	DTA/TG Oracle A003
Proyecto	epc	Material	decolorante	Control	ABE 90 / -
Identidad	decolorante	Fecha de Creación	Tablero Kir / Senzato ex	Amplific	0005000 mg
Fecha tiempo	5/30/2003 8:46:36 AM	Temp Cal /° Senzato Sns	25.910 000/v/mv/1700.0	TG Corr. Al Rango	0005000 mg
Laborante	UNAM MVS	Rango	DTA/TG HIGH RC 4.1 S	DSC Corr. Al Rango	0005000 W
Operador	HL00	Muestra Cal /TC		Observación	



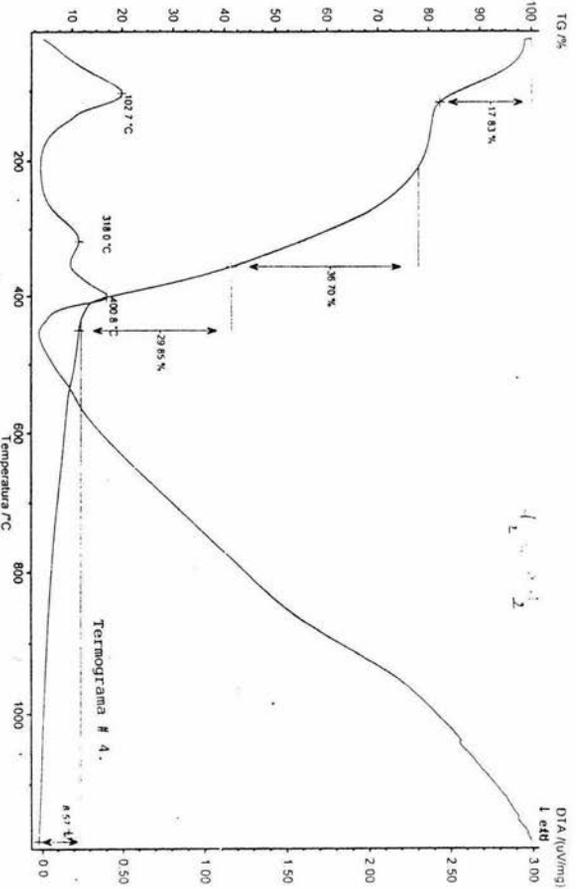
Instrumento	NETZSCH STA 449C	Muestra	TETRACLORURO CARB	Modo/Tip de Medid	DTA, TG /Muestra
Fecha	TETRACLORURO CARB	Referencia	A00313.540 mg	Software	DTA/TG Oracle A003
Proyecto	epc	Material	TETRACLORURO CARB	Control	ABE 90 / -
Identidad	TETRACLORURO CARB	Fecha de Creación	Tetabro Kir / Senzato ex	Amplific	0005000 mg
Fecha tiempo	5/31/03 10:57 AM	Temp Cal /° Senzato Sns	25.910 000/v/mv/1700.0	TG Corr. Al Rango	0005000 mg
Laborante	UNAM MVS	Rango	DTA/TG HIGH RC 4.1 S	DSC Corr. Al Rango	0005000 W
Operador	HL00	Muestra Cal /TC		Observación	



Instrumento: NETZSCH STA 40C
 Modelo: TRI-CORDETANO su
 Proyecto: 697
 Fecha/Tiempo: 6/02/2003 7:45:43 AM
 Laboratorio: UPMAM MNS
 Operador: HUGO

Muestra: TRI-CORDETANO, 20.130 mg
 Referencia: A203113240 mg
 Material: TRI-CORDETANO
 Fecha de Corrección: TRI-CORDETANO
 Fecha de Calib. del Sen: 25.01.00 (Cm) / 1200.0
 Rango: DTA/DTG HIGH RIC 4 / S

Módulo de Medid: DTA.TG/Muestra
 Señal: I/I
 Canal: DTA/TG óxido A203
 Amplificador: 0.000000 /
 DTC Cur. Al Rango: 0005000 mV
 Observación:



Instrumento: NETZSCH STA 40C
 Modelo: TRI-CORDETANO su
 Proyecto: 697
 Fecha/Tiempo: 6/02/2003 7:45:07 AM
 Laboratorio: UPMAM MNS
 Operador: HUGO

Muestra: TRI-CORDETANO, 19.960 mg
 Referencia: A203113240 mg
 Material: TRI-CORDETANO
 Fecha de Corrección: TRI-CORDETANO
 Fecha de Calib. del Sen: 25.01.00 (Cm) / 1200.0
 Rango: DTA/DTG HIGH RIC 4 / S

Módulo de Medid: DTA.TG/Muestra
 Señal: I/I
 Canal: DTA/TG óxido A203
 Amplificador: 0.000000 /
 DTC Cur. Al Rango: 0005000 mV
 Observación:

ANEXO III. TOXICIDAD DE LOS DISOLVENTES ORGÁNICOS EMPLEADOS EN ESTE TRABAJO.

Todos los disolventes que se manejan en este estudio tienen un Hazard Ranking HR de 3 que es nivel más alto, que indica un LD50 debajo a 400 mg/ kg²⁹.

Se muestran los valores OSHA Air Contaminant Standards, muestran los valores que no debe de sobrepasar para los trabajadores que laboran 8 horas diarias y 40 horas a la semana.

TWA: Time Weighted Average (tiempo ponderado promedio a la exposición)

CLOROFORMO.

Veneno comprobado experimentalmente con ratas por ingestión y vía intravenosa.
Veneno por inhalación

NIVELES DE TOXICIDAD.

OSHA PEL Transicional: CL 50ppm, TWA 2 ppm.

LDLo(oral en humanos): 140 mg/Kg

LDLo(inhalado en humanos): 25000 ppm / 5min.

Anestésico gases y vapores 2 ppm/hr.

Es no flamable, pero los productos de su oxidación como el fósgeno son muy peligrosos.

RIESGOS A LA SALUD:

Está clasificado como moderadamente tóxico, sin embargo está considerado como posible carcinogénico humano. Una probable dosis letal para los humanos es de 0.5 a 5 g/ kg. Sin embargo se sospecha que es carcinogénico para los humanos. Puede causar una muerte rápida, atribuida a paro cardiaco y a una muerte lenta por daño al hígado y riñón. Debe evitarse que personas alcohólicas, con problemas graves nutricionales, de hígado, riñón y sistema nervioso central, utilicen este producto.

Inhalación: los signos de intoxicación aguda con vapores de cloroformo, en general son: depresión respiratoria, neumonitis química, edema pulmonar, acidosis metabólica, depresión del sistema nervioso central, dolor de cabeza, fatiga, adormecimiento y pérdida del equilibrio.

Se ha informado también de arritmias y paros cardiacos.

Por este medio se tienen riesgos particularmente para hígado y riñones, ya que el cloroformo tiende a alojarse en los tejidos de estos órganos, uniéndose covalentemente a macromoléculas celulares. La ingestión de alcohol potencializa la toxicidad de los vapores de cloroformo.

TETRACLORURO DE CARBONO

Carcinogénico confirmado, teratogénico.

Veneno por ingestión, por rutas intravenosas y subcutáneas, ligeramente tóxico por inhalación.

OSHA PEL: TWA 10 ppm

Efectos tóxicos: Los vapores por inhalación pueden causar jaqueca, confusión mental, depresión, fatiga, pérdida de apetito y coma, estos síntomas algunas veces toman muchas horas en aparecer. El vapor y el líquido irrita los ojos. Causa irritación, náusea y vómito si se toma por la boca y es fácilmente absorbido a través del tracto gastro-intestinal, causa daños en el riñón y en el hígado. Dermatitis puede aparecer si se tiene contacto repetitivo con el líquido.

Es no inflamable, pero los productos de su oxidación como el fósforo son muy peligrosos.

DICLOROMETANO.

Carcinogénico comprobado. Veneno por ruta intravenosa. Moderadamente tóxico por ingestión y vía subcutánea. Ligeramente tóxico por inhalación.

Efectos tóxicos. Los vapores irritan los ojos y el sistema respiratorio y también causa dolor de cabeza y náusea; a altas concentraciones resulta en cianosis e inconciencia. El líquido irrita los ojos y la boca.

Por ingestión e inhalación provoca somnolencia, sueño alterado, convulsiones, cambio en el ritmo cardíaco

OSHA PEL: TWA 500 ppm

1,2 DICLOROETANO.

No forma mezclas explosivas con el aire

Carcinogénico comprobado.

Veneno por ingestión, vía intravenosa y subcutánea, Moderadamente toxico por inhalación, al contacto con la piel.

Los efectos en el sistema humano por ingestión e inhalación son somnolencia, anestesia, amargura, nausea y vomito, diarrea, ulceración o inflamación de estomago, tos. Puede causar dermatitis edema pulmonar efectos tóxicos en los riñones y efectos en las corneas.

Liquido flamable si se expone al calor la flama u oxidantes, Moderadamente explosivo en vapor cuando se expone a la flama

OSHA PEL: (Transicional TWA 50 ppm)

1,1,1 TRICLOROETANO.

Considerado como carcinogénico. Veneno por la ruta intravenosa, moderadamente toxico por ingestión, inhalación contacto con la piel, subcutánea. Los efectos en el sistema humano por ingestión e inhalación son: irritación conjuntiva, irritabilidad, diarrea nausea vomito y otros cambios gastro intestinales

OSHA PEL: Transicional TWA 350 ppm.

1,1,2,2 TETRACLOROETANO

Se sospecha que es carcinogénico. Veneno por inhalación e ingestión. Afecta el sistema nervioso central por ingestión e inhalación y el riñón. Es considerado como el más toxico de los hidrocarburos clorados. Irrita los ojos, nariz y pulmón

OSHA PEL transicional 5 ppm

MANEJO DE ESTOS DISOLVENTES.

Equipo de protección personal:

El uso de este producto debe hacerse en un área bien ventilada, evitando respirar los vapores y el contacto con la piel. Por ello deben utilizarse bata, lentes de seguridad y guantes durante su manejo.

No deben usarse lentes de contacto al trabajar con este producto.

Para trasvasar pequeñas cantidades debe usarse propipeta, nunca aspirar con la boca.

ANEXO IV. FOTOGRAFÍAS DEL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN INTERFACIAL POR ASPERSIÓN.

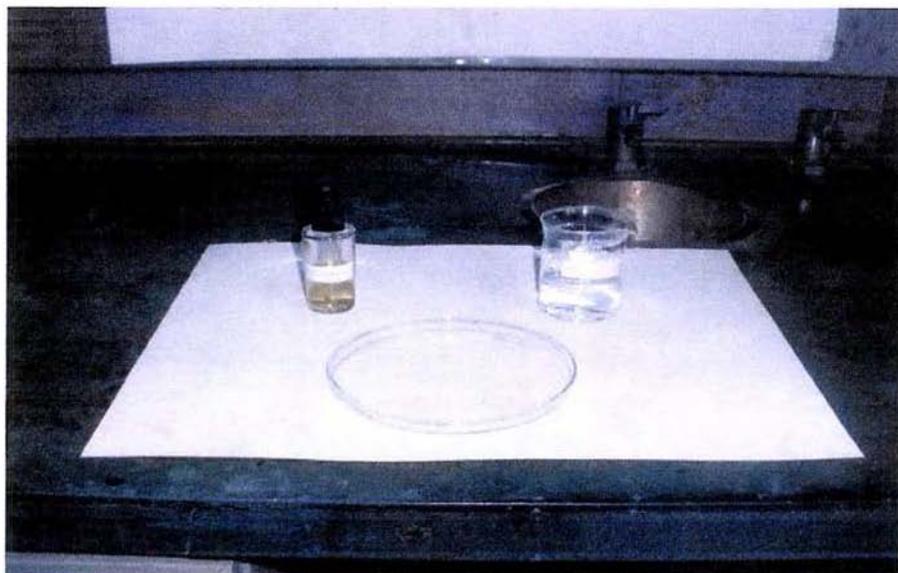


Foto 1. Preparación de las disoluciones acuosa y orgánica para la reacción de polimerización por aspersion

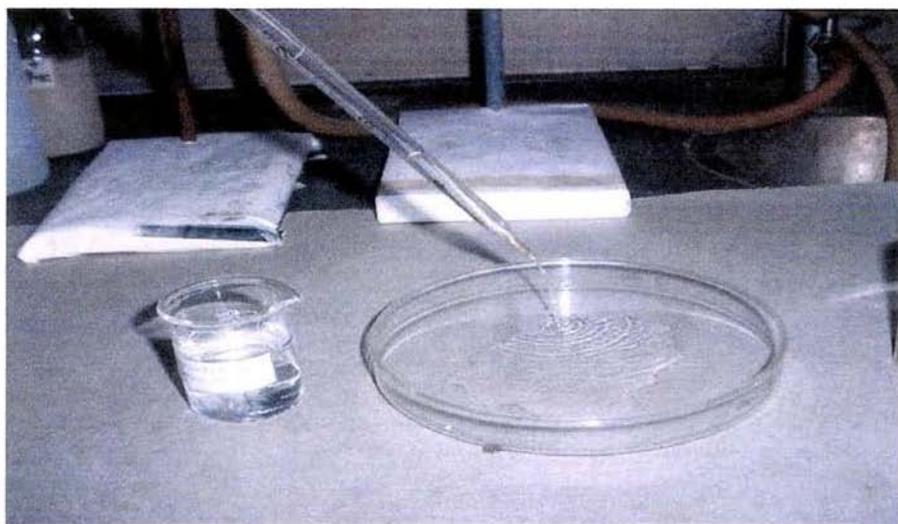


Foto 2. Colocación de la disolución acuosa conteniendo al agente oxidante en la superficie del recipiente de vidrio.

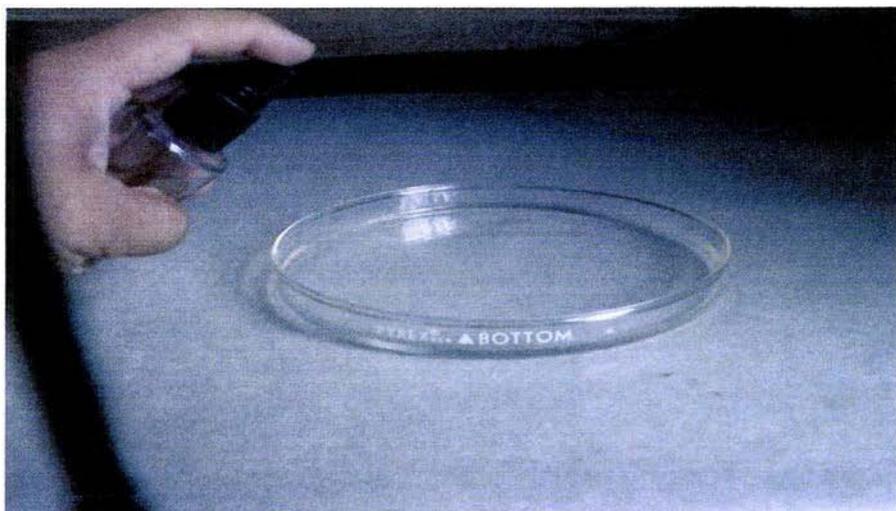


Foto 3. Aspersión de la disolución orgánica sobre la disolución acuosa para comenzar la polimerización interfacial por esperado.

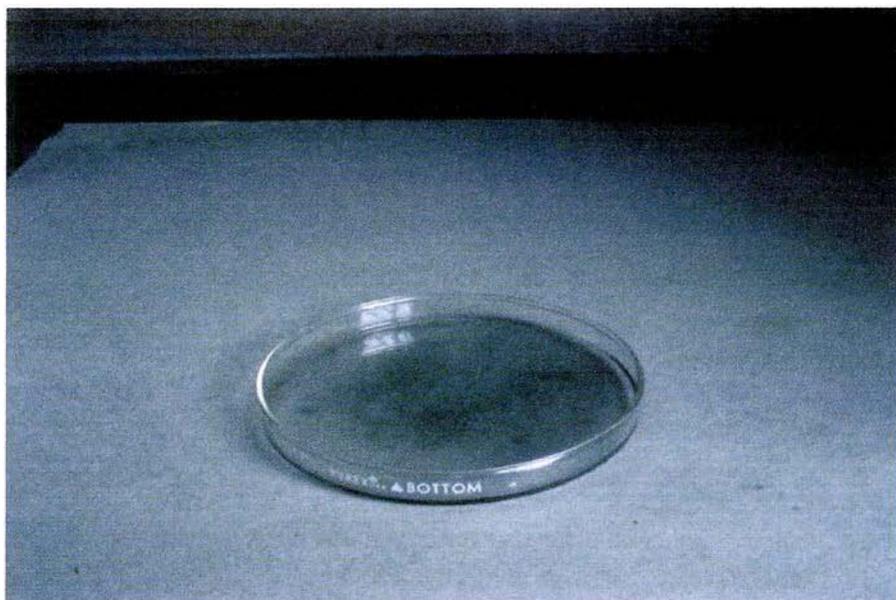


Foto 4. Después de 5 minutos aparecen las primeras manchas negras indicando la formación de las películas de PPy.



Foto 5. Después de 10 minutos de haber realizado las aspersiones del pirrol se observa una coloración mas oscura con algunas manchas.

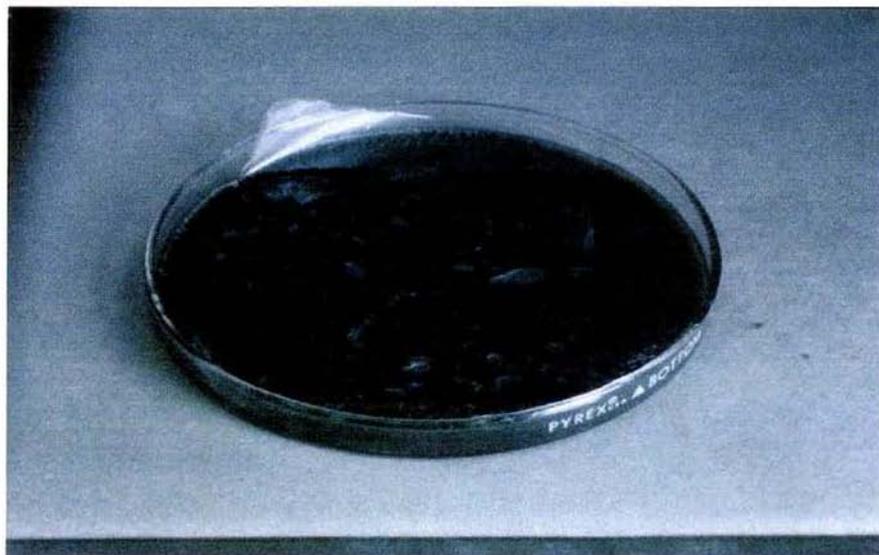


Foto 6. Una vez formado el polímero PPy, se adhiere otra película de poli(etileno) para retirar el la película de PPy obtenida.

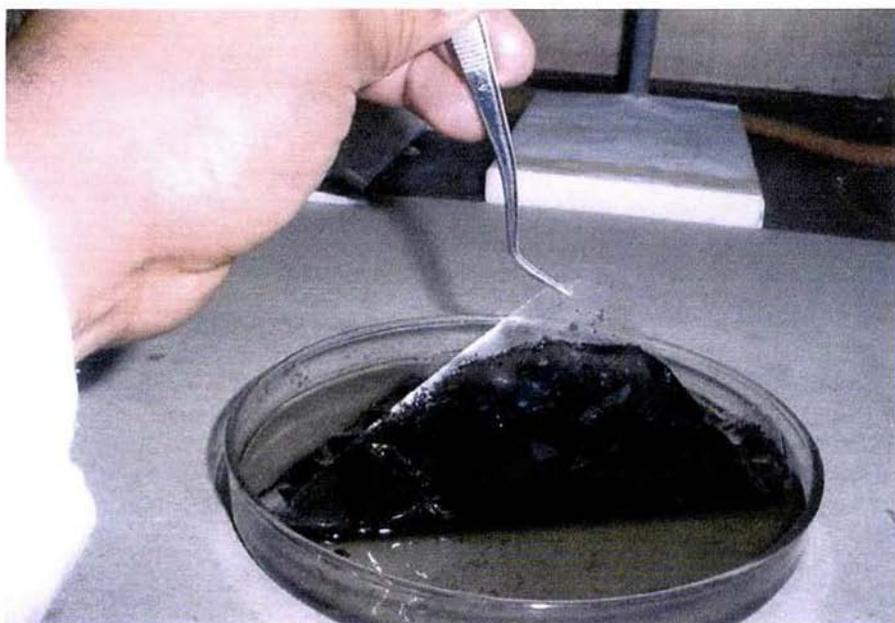


Foto 7. Una vez adherida la película de PPy en la película de poli(etileno), se retiran con la ayuda de una pequeñas pinzas.