



## **Descripción matemática de la síntesis electroquímica de polímeros conductores en la presencia de surfactantes**

**Volodymyr Tkach\*, Vasyl Nechyporuk, Petró Yagodynets**

Universidad Nacional de Chernivtsi, 58012, Calle de Kotsyubynsky, 2, Chernivtsi, Ucrania.

(\*) [volodya@llanera.com](mailto:volodya@llanera.com)

**Recibido:** 24/01/2013

**Revisado:** 08/03/2013

**Aceptado:** 09/03/2013

---

### **Resumen**

En este trabajo se presenta una descripción matemática de la síntesis electroquímica potencioestática de polímeros conductores en un medio neutro y en presencia de surfactantes, estudiándose el caso de la existencia y ausencia del fenómeno llamado “la paradoja de politiofeno”. El modelo matemático correspondiente fue analizado a través de la teoría de la estabilidad lineal y de análisis de bifurcaciones. Se reportan las condiciones de la estabilidad del estado estacionario, inestabilidad oscilatoria, inestabilidad monotónica y de la doble inestabilidad (cuya presencia determina el comportamiento caótico). El comportamiento oscilante fue explicado bajo las condiciones del sistema empleado y confirmado con los datos experimentales, atribuyéndose las oscilaciones electroquímicas a la interacción atractiva de las partículas adsorbidas (tanto del surfactante, como del monómero y polímero) y a los cambios en la doble capa eléctrica durante la oxidación anódica de reductores fuertes que se forman durante la electropolimerización. La formación autocatalítica del polímero conductor es empleada para explicar “la paradoja de politiofeno”.

**Palabras clave:** Polímeros conductores; polipirrol; politiofeno; surfactantes; la paradoja del politiofeno; oscilaciones electroquímicas

### **Abstract**

In this work we mathematically describe the potentiostatic electrochemical synthesis of conducting polymers in the presence of the surfactants in neutral environment for the cases of the presence and the absence of the “polythiophene paradox”. The correspondent mathematical model was analyzed by using the linear stability theory and the bifurcation analysis. The stable-steady-states conditions, oscillatory instability conditions, monotonic instability and the “double instability” (which determines the presence of chaotic behavior) were found. The oscillatory behavior was described in terms of the system and it confirms the experimental data. The causes for the oscillatory behavior are attracting interaction between adsorbed particles (either the surfactant, or the monomer and polymer particles) and the changes in double electric layer during the anodic oxidation of strong reducers forming during the electropolymerization. For the case of “the polythiophene paradox” one more cause for this behavior is the autocatalytic formation of the conducting polymer

**Keywords:** Conducting polymers; Polypyrrole; Polythiophene; Surfactants; Polythiophene paradox, Electrochemical oscillations

### **Introducción**

Los polímeros conductores y sus derivados han sido ampliamente estudiados debido a su posibilidad de unir las características de los plásticos (bajo peso, resistencia a la corrosión, flexibilidad y versatilidad en la formación) con la conducción de corriente. Estos presentan muchas aplicaciones que van desde el uso en revestimientos anticorrosivos hasta en el desarrollo de biosensores<sup>1-3</sup>.

En la mayoría de los casos, la electro-polimerización de los compuestos aromáticos se realiza en ausencia de surfactantes<sup>1-6</sup>, pero hay situaciones en que se hace necesario el uso de estas sustancias<sup>7,8</sup> para mejorar la adhesión del revestimiento polimérico, modificar las

propiedades finales del polímero, promover el crecimiento de la cadena polimérica, estabilizar las partículas poliméricas y también para limitar el crecimiento y la extensión de las cadenas de las macromoléculas (controlando el número de anillos heterocíclicos en la cadena polimérica), todo esto con la finalidad de hacerlas más estables.

Aunque los polímeros conductores puedan ser sintetizados por vía química y electroquímica, la electro-polimerización tiene muchas ventajas dado que los polímeros conductores obtenidos a través de este método (la polimerización electrooxidativa o electroreductiva) muestran una mayor conductividad eléctrica.

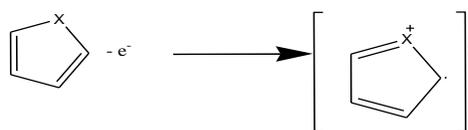
El primer reporte de la polimerización química del pirrol, empleando peróxido de hidrógeno, fue realizado en 1916<sup>9</sup>. El polímero obtenido se denominó “pirrol negro” pero resultó ser poco conductor, principalmente porque los anillos monoméricos no fueron dispuestos en un plano y se interrumpió la conjugación de las uniones *pi* de los anillos.

El primer polímero conductor sintetizado electroquímicamente fue el polipirrol (1977). En 1979 Díaz y colaboradores (citado en la referencia 5) propusieron un mecanismo para la electropolimerización del pirrol en acetonitrilo y, desde entonces, la electropolimerización fue reconocida como uno de los métodos más adecuados de sintetizar polímeros conductores.

El comportamiento electroquímico oscilante fue observado durante la polimerización de varios monómeros aromáticos (tanto con los anillos aislados, como con los conjugados) en ausencia<sup>10-12</sup> y presencia de surfactantes<sup>7,13</sup>. Intentos por describir matemáticamente la electro-polimerización electroquímica de los compuestos heterocíclicos en medios neutros<sup>14, 15</sup> y ácidos fuertes<sup>16</sup> sin surfactantes ya han sido realizados por nosotros, de allí que se propone describir matemáticamente el proceso de la electro-polimerización pero en presencia de surfactantes. A continuación se presenta la descripción matemática de este proceso electroquímico en presencia de surfactantes. En general, este caso no es tan diferente del anterior, pero tiene algunas restricciones.

*Electro-polimerización en presencia de surfactantes y el modelo del proceso para el caso de la ausencia de la paradoja del tiofeno.*

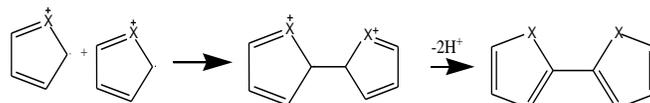
El mecanismo explícito de la electro-polimerización de los compuestos heterocíclicos no ha sido determinado hasta ahora. Existen 4 mecanismos para la electro-polimerización de los compuestos heterocíclicos y éstos son descritos en el artículo de revisión de Sadki y colaboradores<sup>17</sup>. El mecanismo más usado en la literatura es el propuesto de Díaz<sup>1-8,10-17</sup> según el cual la electro-polimerización comienza con la oxidación anódica del monómero:



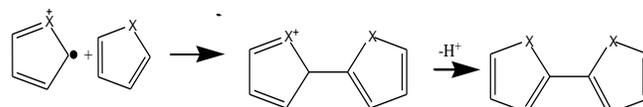
Según la teoría de resonancia, el catión-radical en la posición 2 es más estable que el centro radical en la posición 3, debido a que la primera muestra tres estructuras de resonancia en contraste a las dos de la posición 3.

Posteriormente, la cadena crece de dos maneras:

- a) Los catión-radicales se recombinan, eliminando dos protones (vía de Díaz)



- b) Un catión-radical interactúa con una molécula de monómero formando el dímoro a través de la sustitución electrofílica (vía de Kim).



La cadena polimérica crece de la misma manera generando el polímero, en el cual cerca del 75% de las uniones se forman en las posiciones 2-2' (o  $\alpha$ - $\alpha$ ), aunque también es posible la recombinación 3-3' ( $\beta$ - $\beta$ ) para las cadenas largas, porque el catión-radical correspondiente es más estable.

Para describir matemáticamente el comportamiento electroquímico observado durante la polimerización electroquímica en el modo potencioestático (el más empleado<sup>3</sup>) en la presencia de un surfactante en la superficie electródica (con un grado constante de ocupación superficial igual a  $\theta_s$ ) se pueden introducir dos variables:

- $c$  – la concentración del monómero en la capa pre-superficial
- $\theta_m$  – el grado de la ocupación de la superficie electródica por el monómero.

Para simplificar el modelo matemático del sistema se supone una mezcla uniforme (para menospreciar la influencia del flujo de la convección), un exceso de electrolito soporte (que contiene el dopante) y se desprecian los efectos de migración. Se asume que la concentración de monómero en la capa pre-superficial presenta un comportamiento lineal y que su espesor es constante e igual a  $\delta$ .

*El monómero en la capa pre-superficial.*

El monómero entra en la capa pre-superficial fundiéndose a ella, éste sale de la capa pre-superficial adsorbiéndose en la superficie, de allí que la ecuación para la variación de la concentración podrá ser escrita como:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( v_{-1} - v_1 + \frac{D}{\delta} (c_b - c) \right) \equiv F_1 \quad (1)$$

donde  $v_1$  y  $v_{-1}$  son las velocidades de la adsorción y desorción del monómero,  $D$  es el coeficiente de difusión y  $c_b$  es la concentración del monómero en el interior de la solución.

### El monómero en la superficie anódica.

El monómero entra en contacto con la superficie anódica mediante un proceso de adsorción y puede llegar a removerse por desorción. Dado que éste participa en la electro-polimerización anódica, entonces la ecuación del balance del monómero en la superficie será descrita como:

$$\frac{d\Theta_m}{dt} = \tilde{A}_{t,\max} (v_1 - v_{-1} - v_2) \equiv F_2 \quad (2)$$

Siendo  $\tilde{A}_{t,\max}$  la concentración máxima superficial del monómero y  $v_2$  la velocidad de la polimerización electroquímica.

Para investigar el comportamiento electroquímico observado durante este proceso, es necesario analizar estas ecuaciones en un sistema.

Las velocidades de la adsorción y desorción del monómero se podrán describir como:

$$v_1 = k_1 \exp\left(-\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_1}{2RT\tilde{A}_{\max 1}} \gamma\right) \exp(a(\theta_h)) c_h (1 - \theta_m - \theta_s)$$

$$v_{-1} = k_{-1} \exp\left(\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_1}{2RT\tilde{A}_{\max 1}} (1 - \gamma)\right) \exp(-a\theta_h) \theta_h$$

Siendo  $k_1$  y  $k_{-1}$  las constantes de la adsorción y desorción del monómero respectivamente,  $K_1$  y  $K_0$  las capacitancias eléctricas de las partes de la doble capa que se refieren a la superficie ocupada por el monómero y la superficie libre,  $\phi_1$  corresponde al cambio de potencial relativo a cero carga y a la parte de la superficie cubierta por el monómero, y  $\phi_0$  corresponde al cambio de potencial de cero carga.

La velocidad de la electro-polimerización se puede calcular como:

$$v_2 = k_2 \theta^x \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right)$$

Siendo  $k_2$  la constante de la reacción,  $x$  el orden de la reacción del monómero,  $z$  el número de los electrones transferidos,  $F$  la constante de Faraday,  $R$  la constante universal de gases,  $T$  la temperatura absoluta.

### Resultados y discusión

El comportamiento electroquímico en este sistema es investigado a través de la teoría de la estabilidad lineal<sup>18</sup>. En la cual se emplea la matriz funcional de Jacobi, cuyos elementos calculados para el estado estacionario pueden describirse como:

$$J = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$$

$$a_{11} = \frac{\partial F_1}{\partial c} = \frac{2}{\delta} \left( -\frac{\partial v_1}{\partial c} - \frac{D}{\delta} \right) \quad a_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial \theta} = \frac{2}{\delta} \left( -\frac{\partial v_1}{\partial \theta} + \frac{\partial v_{-1}}{\partial \theta} \right)$$

$$a_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c} = \Gamma_{\max 1}^{-1} \frac{\partial v_1}{\partial c} \quad a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta} = \Gamma_{\max 1}^{-1} \left( \frac{\partial v_1}{\partial \theta} - \frac{\partial v_{-1}}{\partial \theta} - \frac{\partial v_2}{\partial \theta} \right)$$

El requisito para establecer un estado estacionario estable en el sistema de dos dimensiones puede ser descrito como:

$$\text{Tr } J < 0, \text{ Det } J > 0$$

Siendo que:

$$\text{Tr } J = a_{11} + a_{22} \text{ e Det } J = a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}$$

Por lo que se pueden introducir nuevas variables

$$\frac{\partial v_1}{\partial c} = \frac{v_1}{c} = w; \quad \frac{\partial v_1}{\partial \theta} = V; \quad \frac{\partial v_{-1}}{\partial \theta} = W; \quad \frac{\partial v_2}{\partial \theta} = X; \quad \frac{D}{\delta} = \kappa$$

Para compactar el Jacobiano, en la mayoría de los sistemas se aplica que  $\text{Tr } J = 0$  y entonces la condición principal será  $\text{Det } J > 0$ . De allí que luego de introducir las nuevas variables, el Jacobiano quedará como:

$$J = \frac{2}{\delta \Gamma_{\mu\alpha\lambda}} \begin{vmatrix} -w - \kappa & W - V \\ w & V - W - X \end{vmatrix}$$

Como el coeficiente a la izquierda del Jacobiano es siempre positivo, la condición de la estabilidad del estado estacionario será descrita como:

$$X > \frac{\kappa(V - W)}{w + \kappa}$$

Se puede demostrar que esta condición se cumplirá si la interacciones entre las partículas adsorbidas son repulsivas.

La estabilidad del estado estacionario en este sistema es controlado por la difusión del monómero ( $\kappa$ ), la interacción entre las partículas adsorbidas ( $W$ ) y los cambios en la doble capa que se generan durante la oxidación del monómero ( $X$ ),

### La inestabilidad oscilatoria.

Aparece en las condiciones de la bifurcación de Hopf<sup>18</sup>. Las condiciones de la bifurcación de Hopf para un sistema bidimensional son:

$$\text{Tr } J = 0, \text{ Det } J > 0$$

Para que esta condición se cumpla, se requiere (aunque no obligatoriamente) que la diagonal principal de la matriz de Jacobi contenga las porciones positivas (que describen la conexión positiva de regreso).

La primera causa de las oscilaciones en este sistema puede ser la interacción atractiva entre las partículas adsorbidas,

lo cual define las oscilaciones si las constantes  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  son positivas. En este caso las oscilaciones serán causadas por el cambio cíclico de la resistencia de la superficie del ánodo, lo cual confirma la hipótesis propuesta por Gupta y colaboradores<sup>10</sup>, en la cual se sugiere que el comportamiento oscilatorio es debido a la inestabilidad superficial.

La segunda causa de las oscilaciones en este sistema es debida a los cambios de la capacitancia de la doble capa, causados por la oxidación anódica de los reductores fuertes que se forman durante la electro-polimerización. Esta situación define el comportamiento oscilante en el caso de

$$\frac{d\phi_0}{d\theta} > 0$$

Se puede mostrar que:

$$\frac{\partial\phi_0}{\partial\theta} = \frac{\phi_0(K_0 - K_1) + K_1\phi_1}{K_1\theta_m + K_0(1 - \theta_m - \theta_s)}$$

Esta expresión forma parte del elemento X; así, la misma será positiva si  $\phi_0$  fuese negativo y es resultado de la oxidación de los reductores fuertes dado su momento dipolar, mientras que en los compuestos heterocíclicos, esta oscilación se atribuye a la presencia del heteroátomo y de la distribución asimétrica de la densidad electrónica de seis electrones entre los cinco átomos del heterociclo. Como la transferencia electrónica se ve afectada por las características del dopante cuando se emplea como oxidante, es de esperarse que la diferencia en las amplitudes de las oscilaciones en presencia de los dopantes diferentes pueda describirse por la misma razón, tal y como ha sido descrita en la literatura<sup>7-8,10</sup>.

Por otro lado, también es posible que se presente una inestabilidad monotónica o bifurcación Saddle-Node, tal y como ha sido propuesto por Mackens<sup>2</sup>. Aunque este autor no consideró que pudieran presentarse inestabilidades de la multiplicidad de los estados estacionarios, lo cual se presentaría en caso que  $\text{Tr } J < 0$ ,  $\text{Det } J = 0$ , implicando que:

$$X = \frac{\kappa(V - W)}{w + \kappa}$$

La inestabilidad doble (o bifurcaciones de codimensión 2), llamada también la inestabilidad de Takens y Bogdanov<sup>18</sup> o la “inestabilidad de dos números propios iguales a cero”, ocurrirá cuando se cumplan las condiciones en las que  $\text{Tr } J = 0$ ,  $\text{Det } J = 0$ <sup>16</sup>, correspondiendo a la bifurcación global, la cual define la presencia de los lazos homo-clínicos en la vecindad de este punto. Esta situación ocurre en el sistema por causa de la coacción sumaria de los factores superficiales (interacción atractiva entre las moléculas adsorbidas) y electroquímicos (cambios en la capa doble) con la condición adicional:

$$\begin{cases} X = \frac{\kappa(V - W)}{w + \kappa} \\ V - W - X - w - \kappa = 0 \end{cases}$$

Es decir,

$$V - W = \frac{w^2 + 2\kappa w + \kappa^2}{-w}$$

En estas condiciones el sistema se encuentra en el escenario caótico. La disposición de los lazos homo-clínicos en la mayoría de los casos no se puede calcular analíticamente y se debe ser definida de los esquemas topológicos.

*El comportamiento del sistema con la paradoja del politiofeno*

“La paradoja del politiofeno” es un fenómeno descubierto a finales de los años 1980 que presentan los politiofenos insolubles (la mayoría de los casos)<sup>19</sup> y solubles<sup>20</sup>. El mismo fenómeno fue observado para el polipirrol<sup>21-24</sup> y corresponde a la sobre-oxidación del politiofeno bajo las propias condiciones de síntesis electroquímica, ya que al aplicar el potencial de oxidación del monómero, ocurre la destrucción irreversible del politiofeno formado (sobre-oxidación) mediante la aparición de grupos oxigenados en la cadena polimérica, ruptura del sistema conjugado y hasta, para el caso de polímeros solubles, la despolimerización del material final<sup>20</sup>; observándose el mismo comportamiento en los derivados que presentan sustituciones con grupos electropositivos.

La teoría de resonancia puede probar que la adición de un surfactante es capaz de limitar el crecimiento de la cadena y prevenir que ocurra este fenómeno, aunque, para prevenirlo, es dependiente de la cantidad del surfactante en la superficie. El polímero sobre-oxidado también tiene sus aplicaciones ya que, debido a la presencia de los grupos carbonílicos e oxidrilos, pueden ser usados como complexonas<sup>24</sup>.

Intentos por describir matemáticamente el fenómeno de “la paradoja de politiofeno” en el modo potencioestático ( $U = U_p \geq U_d$ ) para los sistemas con la formación de los polímeros insolubles<sup>25</sup> y solubles<sup>26</sup> en ausencia de surfactantes ha sido reportado por nosotros previamente. En este trabajo se describe el sistema con la presencia de un surfactante, cuyo grado de la ocupación de la superficie es constante e igual a  $\theta_s$ .

Bajo este proceso se introducen tres variables<sup>25,26</sup>:

$c_t$  – la concentración del monómero tiofénico en la capa pre-superficial

$\theta_t$  – el grado de la ocupación de la superficie por el monómero

$\theta_p$  – el grado de la ocupación de la superficie por el polímero resultante.

Por lo que en el sistema se pueden analizar los casos como:

#### El tiofeno en la capa pre-superficial

El proceso puede ser entendido en base a que el monómero tiofénico entra en la capa pre-superficial difundiendo dentro de ella y también desorbiendo de la superficie, posteriormente, el monómero sale de la capa pre-superficial adsorbida. La ecuación del balance entonces será escrita como:

$$\frac{dc_t}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( r_{-1} - r_1 + \frac{D}{\delta} (c_{t,bulk} - c_t) \right)$$

Las partes de esta ecuación significan lo mismo que en la sección anterior.

#### El monómero tiofénico en la superficie

Como en el caso anterior, el monómero entra en la capa de surfactante adsorbiéndose y sale desorbiéndose, participando también en la reacción de la electro-polimerización. La ecuación del balance será descrita como:

$$\frac{d\Theta_t}{dt} = \tilde{A}_{t,max} (r_1 - r_{-1} - r_2)$$

con las partes analógicas a las de la sección anterior.

#### *El polímero en la superficie*

Se forma a través de la electro-polimerización y sufre la sobre-oxidación. La ecuación del balance entonces será descrita como:

Siendo

$$a_{11} = \frac{\partial F_1}{\partial c_t} = \frac{2}{\delta} \left( -\frac{\partial r_1}{\partial c_t} - \frac{D}{\delta} \right)$$

$$a_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial \theta_t} = \frac{2}{\delta} \left( -\frac{\partial r_1}{\partial \theta_t} + \frac{\partial r_{-1}}{\partial \theta_t} \right)$$

$$a_{13} = \frac{\partial F_1}{\partial \theta_p} = \frac{2}{\delta} \left( -\frac{\partial r_1}{\partial \theta_p} \right)$$

$$a_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c_t} = \Gamma_{t,max}^{-1} \frac{\partial r_1}{\partial c_t}$$

$$a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta_t} = \Gamma_{t,max}^{-1} \left( \frac{\partial r_1}{\partial \theta_t} - \frac{\partial r_{-1}}{\partial \theta_t} - \frac{\partial r_2}{\partial \theta_t} \right)$$

$$a_{23} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta_t} = \Gamma_{t,max}^{-1} \left( \frac{\partial w_1}{\partial \theta_t} - \frac{\partial r_2}{\partial \theta_t} \right)$$

$$a_{31} = \frac{\partial F_3}{\partial c_t} = 0$$

$$a_{32} = \frac{\partial F_3}{\partial \theta_t} = \tilde{A}_{p,max}^{-1} \frac{\partial r_2}{\partial \theta_h}$$

$$a_{33} = \frac{\partial F_3}{\partial \theta_p} = \tilde{A}_{p,max}^{-1} \left( \frac{\partial r_2}{\partial \theta_p} - \frac{\partial r_3}{\partial \theta_p} \right)$$

*Las condiciones del estado estacionario estable.*

La ecuación característica para este sistema se describirá como:

$$l^3 + Al^2 + Bl + C = 0$$

$$\frac{d\Theta_p}{dt} = \tilde{A}_{p,max} (r_2 - r_3)$$

Siendo  $r_3$  la velocidad de la sobre-oxidación del polímero, que se puede calcular como

$$r_3 = k_3 \theta_p \exp\left(\frac{z_2 F}{RT} \phi_0\right)$$

Las velocidades de la adsorción, desorción y la electro-polimerización pueden ser calculadas como:

$$r_1 = k_1 \exp\left(-\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_1}{2RT\tilde{A}_{max1}} \gamma\right) \exp(a(\theta_h)) c_h (1 - \theta_t - \theta_p - \theta_s)$$

$$r_{-1} = k_{-1} \exp\left(\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_2}{2RT\tilde{A}_{max1}} (1 - \gamma)\right) \exp(-a\theta_h) \theta_h$$

$$r_2 = k_2 \theta_t^x f(\theta_p) \exp\left(\frac{z_1 F}{RT} \phi_0\right)$$

siendo  $f(\theta_p)$  la función que define el crecimiento autocatalítico de la cadena.

Para poder analizar estos resultados, tal y como se realizó anteriormente, este sistema se analiza a través de los métodos de la teoría de la estabilidad lineal. La matriz funcional de Jacobi puede ser descrita como:

$$J = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

siendo que:

$$A = -(a_{11} + a_{22} + a_{33})$$

$$B = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{32} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

$$C = - \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

Para investigar la inestabilidad lineal, se ha empleado el criterio de Routh y Hurwitz<sup>18</sup>. Este criterio requiere que para un estado estacionario estable, los miembros menores de la diagonal principal de la matriz de Gurwitz sean positivos.

$$\begin{pmatrix} A & 1 & 0 \\ C & B & A \\ 0 & 0 & C \end{pmatrix}$$

Los miembros menores de la diagonal principal se apreciarán como:

$$\Delta_1 = A, \Delta_2 = \begin{vmatrix} A & 1 \\ C & B \end{vmatrix}, \Delta_3 = \begin{vmatrix} A & 1 & 0 \\ C & B & A \\ 0 & 0 & C \end{vmatrix}$$

Se puede observar que  $\Delta_3 = C\Delta_2$ , entonces, la condición de la estabilidad será descrita como  $C > 0$ . Cálculos más profundos podrán mostrar que la estabilidad del estado estacionario será definida por la estabilidad del polímero que se está formando.

#### *La inestabilidad del oscilador.*

Se realiza en las condiciones de la bifurcación de Hopf. Para encontrar las condiciones de la inestabilidad del oscilador, se debe resolver la ecuación:

$$\frac{B_3}{B_1} - B_2 = 0$$

Siendo  $B_1 = -A$ ;  $B_2 = B$ ;  $B_3 = -C$ , y la condición obligatoria es  $B_2 > 0$ . La condición más adecuada se obtiene si la diagonal principal de Jacobi contiene los elementos positivos.

Las condiciones de la inestabilidad oscilante descritas en el caso anterior también son válidas para este sistema. Se debe reconocer que la imagen de las oscilaciones se complica por causa de la concurrencia del “nacimiento” y la “muerte” del polímero. Pero en este sistema es posible una condición o más, el cual corresponde al comportamiento oscilatorio, el cual es posible para el caso del crecimiento auto-catalítico de la cadena polimérica en las condiciones de:

$$k_2 \theta_i^x \exp\left(-\alpha \frac{z_1 F}{RT} \phi_0\right) \frac{df'(\theta_p)}{d\theta_p} > 0$$

Pero como el grado de recubrimiento de la superficie del polímero disminuye durante la sobreoxidación, debido a esta situación la “muerte” del polímero también afecta a la

electropolimerización auto-organizada del monómero tiofénico.

### Conclusiones

1. Se describe el sistema de electro-polimerización de un polímero conductor en presencia de un surfactante. El modelo matemático correspondiente fue analizado a través de la teoría de la estabilidad lineal y del análisis de bifurcaciones.
2. Se encontraron las condiciones del estado estacionario estable para la inestabilidad oscilante, la inestabilidad monotónica y la inestabilidad doble para el sistema correspondiente a la electro-polimerización de un polímero conductor en la presencia de un surfactante sin la “paradoja de politiofeno”. Los resultados del modelaje explican los fenómenos observados experimentalmente
3. Para el sistema de la “paradoja de politiofeno” existe más de una causa del comportamiento oscilante, pudiendo ser posible que se presente el crecimiento auto-catalítico de la cadena en este sistema.

Ambos sistemas son las estructuras disipativas, sus existencias se soportan por la difusión del monómero y por la incorporación de las moléculas poliméricas hacia dentro de la cadena (para el caso sin paradoja de politiofeno) o por la sobre-oxidación del politiofeno (para el caso de la paradoja de politiofeno).

### Referencias

1. VM de Andrade. Confecção de biossensores através da imobilização de biocomponentes por eletropolimerização de pirrol. **Tes. M. Eng. UFRGS**, Porto Alegre Brasil (2006).
2. EM Peters. Preparation and properties of electrically conducting polymers formed by electropolymerization of heterocyclic compounds. **Thes. Deg. M.Sc. Chem.-SFU**, Canada (1987).
3. KR Lemos. Eletropolimerização de pirrol sobre liga de alumínio 1100. **Tés. D. Sc. UFRGS**, Porto Alegre, Brasil (2007).
4. T Fernández, A Arévalo, Kinetic Studies of Polypyrrole Formation in DMF. **J. Braz. Chem. Soc.**, **5(3)**, 183-189, (1994).
5. J Roncali. Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. **Chem. Rev.**, **92**, 711-738 (1992).
6. VM de Nalwa. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, V.8. Conducting polymers, Wiley & Sons Ltd (1997).
7. I Das, N Goel, SK Gupta, NR Agrawal. Electropolymerization of pyrrole: Dendrimers, nano-sized patterns and oscillations in potential in presence of aromatic and aliphatic surfactants. **J. Electroanal. Chem.**, **670**, 1-10 (2012).
8. M Bazzaoui, EA Bazzaoui, L Martins, JI Martins. Electropolymerization of pyrrole on zinc-lead-silver alloys'

- electrodes in neutral and acid organic media. **Synth. Met.**, **130(1)**, 73-83 (2002).
9. A Angeli, L Alessandri. **Gaz. Chim. Ital.** **46(II)**, 283 (1916).
10. I Das, NR Agrawal, SA Ansari, SK Gupta. Pattern formation and oscillatory electropolymerization of thiophene. **Ind. J. Chem.**, **47A**, 1798-1803 (2008).
11. I Das, NR Agrawal, SK Gupta, RP Rastogi. Fractal growth kinetics and electric potential oscillations during electropolymerization of pyrrole, **J. Phys. Chem.**, **113**, 5296-5301 (2009).
12. D Sazou. The dynamic behavior of the electrochemical polymerization of indole in acetonitrile – water mixtures, **Synth. Met.**, **130(1)**, 45-54 (2002).
13. I Das, N Goel, NR Agrawal, SK Gupta. Growth patterns of dendrimers and electric potential oscillations during electropolymerization of pyrrole using mono- and mixed surfactants. **J. Phys. Chem.**, **114(40)**, 12888-12896 (2010).
14. VV Tkach, VV Nechyporuk, YM Hrynda. The Behavior Investigation of Systems with Electropolymerization of Heterocyclic Compounds and Simultaneous Chemical Surface Polymerization. **J. Math. Sci. Eng.**, **5(4)**, 462-467 (2011).
15. VV Tkach, VV Nechyporuk. The mathematical modeling for the oscillatory behavior during synthesis of conducting polymer coating in nanoscale systems, formed by electropolymerization of heterocyclic compounds. 6<sup>th</sup> Nanoscience and Nanotechnology conference. June 15-18, Izmir, 565 (2010).
16. VV Tkach, VV Nechyporuk, PI Yagodynets, OT Slipenyuk. The Mathematical Modeling Systems with electropolymerization of heterocyclic compounds on inert anodes in strong acid media. 2<sup>nd</sup> International Conference in Organic Chemistry, Advances in Heterocyclic Chemistry. September 25-27, Tbilisi, 47 (2011).
17. S Sadki, P Scotland, N Brodie., G Saboraud. The Mechanisms of Pyrrole Electropolymerization, **Chem. Soc. Rev.**, **29**, 283-293 (2011).
18. MT Koper. Far-from-equilibrium phenomena in electrochemical systems: oscillations, instabilities and chaos. Utrecht, Universiteit Utrecht (1994).
19. B Krische, M Zagorska, The polythiophene paradox. **Synth. Met.**, **28**, 263-268 (1989).
20. I Rodríguez, BR Scharifker, J Mostany, In situ FTIR study of redox and overoxidation processes in polypyrrole films, **J. Electroanal. Chem.**, **491**, 117-125 (2000).
21. K Aoki, I Mukoyama, J Chen. Polymerization and dissolution of polythiophene films. **Russ. J. of Electrochem.**, **3**, 319-324 (2004).
22. J Mostany, BR Scharifker. Direct microcalorimetric measurement of doping and overoxidation processes in polypyrrole. **Electrochim. Acta**, **42**, 291-301 (1997).
23. J Mostany, BR Scharifker. Impedance spectroscopy of undoped, doped and overoxidized polypyrrole films. **Synth. Met.**, **87**, 179-185 (1997).
24. R Ansari. Polypyrrole conducting electroactive polymers: Synthesis and stability studies. **E-J. Chem** , **3(4)**, 186-201 (2006).
25. VV Tkach, VV Nechyporuk. The mathematical description of the polythiophene paradox. 4<sup>th</sup> International Symposium on Flexible Organic Electronics, Thessaloniki, 10<sup>th</sup> of July – 14<sup>th</sup> of July, 148 (2011).
26. VV Tkach, VV Nechyporuk, PI Yagodynets. The mathematical description of the polythiophene paradox for the soluble polymers. **Georgia Chem. J.**, **11(4)**, 386-391 (2011).