



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Instituto de Investigaciones en Materiales

Síntesis y caracterización de polímeros foto-luminiscentes de polietileno injertado con cloruro de acrilóilo y unidades de 7-hidroxycumarina soportadas en tetraetilenglicol

TESIS

Que para optar por el grado de Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales presenta:

I.Q. José Manuel Huerta Roldán

Tutor principal: Dr. Ernesto Rivera García

Instituto de Investigaciones en Materiales

Miembros del Comité Tutor:

Dra. Lioudmila Fomina

Instituto de Investigaciones en Materiales

Dra. María del Pilar Carreón Castro

Instituto de Ciencias Nucleares

México D.F. Septiembre de 2015



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.

Jurado Asignado

Presidente: Dr. Ricardo Vera Graziano
Primer Vocal: Dr. Ernesto Rivera García
Segundo Vocal: Dr. José Alfredo Vázquez Martínez
Tercer Vocal: Dr. Humberto Vázquez Torres
Secretario: Dr. Luis Demetrio Miranda Gutiérrez

Lugar donde se realizó el trabajo

Laboratorio E-102 del Departamento de Reología del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor

Dr. Ernesto Rivera García

México D.F. Septiembre de 2015

Agradecimientos

A mi Universidad, la UNAM a la cual me siento orgulloso de pertenecer, mi segunda casa, mi Alma Mater, Institución a la que debo gran parte de mi formación y con la cual estaré agradecido y en deuda siempre.

Al Dr. Ernesto Rivera García, quien en todo momento fue amable conmigo y me mostró su compromiso y apoyo durante el desarrollo de este proyecto.

A la Dra. Guillermina Burillo Amezcua por compartir conmigo sus conocimientos de química de radiaciones en polímeros.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT, por la beca que me otorgó mediante el número de becario: 510977 sin la cual me habría sido imposible llevar a buen puerto mis estudios de maestría.

Al proyecto PAPIIT IN-100513 por el apoyo económico para la realización de éste trabajo.

A mis compañeros y asesores de laboratorio E-105, en especial al M. en C. Efraín Rodríguez, a la Dra. Mireille Vonlanther y al M. en C. Fernando Belmont por su ayuda y apoyo en las actividades que realicé en el laboratorio.

A mi Comité Tutorial; la Dra. Lioudmila Fomina y la Dra. María del Pilar Carreón-Castro por su tiempo y buena disposición cuando requerí de su apoyo.

A los técnicos del Instituto de Investigaciones en Materiales encargados de los equipos de AFM, SEM, TGA y DSC, pero en especial al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde por su invaluable ayuda en la obtención e interpretación de los espectros de RMN, así como al Q. Miguel Ángel Canseco por su ayuda con los equipos de Espectroscopía, así como al Instituto de Investigaciones en Materiales y al personal que ahí labora.

A mis sinodales por sus observaciones y correcciones que contribuyeron a mejorar aún más este trabajo.

Dedicatoria

*A mi padre Antonio Huerta,
a mi madre Elvia Roldán
y a mis hermanos Sofi y Marco.*

Son todo para mí,

Gracias.

Tabla de Contenido

1. Resumen	9
2. Introducción	11
3. Objetivo General	13
3.1 Objetivos Particulares.....	13
4. Justificación	14
5. Antecedentes	15
5.1 Polietileno.....	15
5.2 Química de radiaciones.....	19
5.3 Química de radiaciones en polímeros	27
5.4 La naturaleza de la luz ¹³	45
5.5 Espectroscopía UV-Visible y luminiscencia	48
5.6 Cromóforos	53
5.7 7-Hidroxycumarina	58
6. Técnicas de caracterización	62
6.1 Espectroscopía de Infrarrojo.....	62
6.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ²⁵	63
6.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) ²⁶	66
6.4 Análisis Termogravimétrico (TGA) ²⁷	68
6.5 Espectroscopía de absorción UV-Vis	69
6.6 Espectroscopía de fluorescencia ³¹	71
6.7 Espectrometría de Masas por Impacto Electrónico ³²	73
6.8 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	74
6.9 Microscopía electrónica de barrido (SEM) ³⁴	75
7. Desarrollo Experimental y Métodos de Caracterización	77
7.1 Equipos utilizados	77
7.2 Síntesis y purificación del cromóforo Cum-TEG	78
7.3 Injerto de cloruro de acrilóilo en polietileno utilizando el método de irradiación directa y posterior funcionalización con el cromóforo CumTEG.....	81
7.4 Técnicas de caracterización y equipos utilizados	86
8. Resultados y Discusión	87
8.1 Síntesis y purificación del cromóforo CumTEG.....	87
8.2 Caracterización del cromóforo CumTEG	88
8.3 Resultados del injerto de cloruro de acrilóilo en las películas de PE mediante radiación gamma y posterior funcionalización con CumTEG	99
Método alternativo para el cálculo del porcentaje de injerto	103
8.4 Caracterización de las películas fotoluminiscentes de PE	104
9. Conclusiones	116
10. Bibliografía	119

Índice de Figuras

Figura 1 Cromóforo CumTEG.	11
Figura 2 Estructura química del PE.....	15
Figura 3 Representación esquemática de diferentes clases de PE (a) Polietileno de alta densidad, (b) Polietileno de baja densidad, (c) Polietileno de baja densidad lineal, (d) Polietileno de ultra baja densidad, (e) Polietileno entrecruzado.....	18
Figura 4 Decaimiento alfa del radio 226.....	20
Figura 5 Decaimiento beta negativo del yodo-131.	21
Figura 6 Decaimiento beta positivo del Cobre-64.....	22
Figura 7 Las partículas alfa son frenadas por una hoja de papel, pero las partículas beta la atraviesan. Una hoja delgada de aluminio sólo deja pasar una fracción de las partículas beta y casi la totalidad de la radiación gamma. La placa de plomo es la única que intercepta la radiación gamma.	23
Figura 8 Fenómeno de ionización.	24
Figura 9 Fenómeno de excitación.	24
Figura 10 Fenómenos provocados por la radiación gamma.	26
Figura 11 Efectos químicos causados por la radiación ionizante en los polímeros; entrecruzamiento, degradación, polimerización e injerto.....	29
Figura 12 Estructura de los polímeros que entrecruzan con radiación.	29
Figura 13 Representación esquemática del entrecruzamiento por radiación.....	30
Figura 14 Estructura genérica de polímeros que se degradan por escisión.	30
Figura 15 Estructuras posibles de las cadenas injertadas (a) Cubrimiento homogéneo de las cadenas móviles, (b) Movilidad restringida por el entrecruzamiento entre cadenas, (c) Injerto no homogéneo, áreas de superficie permanecen sin cubrirse, (d) La capa superficial injertada contiene cadenas macromoleculares a lo largo del sustrato.....	32
Figura 16 Representación esquemática del método de irradiación directa.....	33
Figura 17 Ampolleta usada en el método de irradiación directa.	34
Figura 18 Formación del copolímero de injerto.	34
Figura 19 Efecto de la radiación gamma en una cadena polimérica.	35
Figura 20 Ampolleta utilizada en el método de irradiación directa en presencia de vapor.	38
Figura 21 Mecanismo de reacción del método de pre-irradiación oxidativa.	40
Figura 22 Esquema del equipo utilizado como fuente de radiación gamma (Gamma beam 651 PT) propiedad del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.	41
Figura 23 Esquema de decaimiento radiactivo del Co-60.	42
Figura 24 Onda armónica.	45
Figura 25 El Espectro Electromagnético.	47
Figura 26 Tipos de excitación electrónica en moléculas orgánicas.	48
Figura 27 Diagrama de Jablonski de transiciones electrónicas.	50
Figura 28 Efecto de la luz en un par de electrones en un orbital molecular. Las flechas indican las direcciones de los espines del electrón con respecto al campo magnético local. (a) En el estado base, los dos electrones en un orbital lleno tienen sus espines en direcciones opuestas. (b) La absorción de un fotón puede causar que la molécula vaya a un estado singlete excitado donde los espines de	

los electrones sigan estando en direcciones opuestas. (c) En un estado triplete excitado, los espines de los dos electrones están en la misma dirección.....	51
Figura 29 Transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del eteno.	54
Figura 30 Estructura del pigmento de color naranja β -caroteno ($\lambda_{\text{máx}}$ 426,451 y 483 nm).	56
Figura 31 Espectro UV del B-caroteno (5.8×10^{-3} mol/L en etanol) a alta longitud de onda.	56
Figura 32 Estructura de la cumarina (izquierda) y su derivado la 7-HC (derecha).	58
Figura 33 Espectro de absorción electrónica de la 7-HC.	59
Figura 34 Representación de las especies: neutra y tautomérica de la 7-HC.	60
Figura 35 Espectro de absorción electrónica de la 7-HC.	60
Figura 36 Diagrama de un equipo de FT-IR.	63
Figura 37 Niveles energéticos bajo la influencia de un campo magnético externo.	64
Figura 38 Equipo básico de RMN.	66
Figura 39 Diagrama simplificado de un equipo de DSC.	66
Figura 40 Transiciones térmicas en una muestra de polímero analizada por DSC.	68
Figura 41 Ejemplo de una gráfica obtenida por TGA.	69
Figura 42 Equipo de espectrofotometría de absorción UV-Vis.	71
Figura 43 Esquema simplificado de los componentes de un fluorómetro típico.	72
Figura 44 Especies generadas debido al impacto electrónico.	73
Figura 45 Componentes principales del espectrómetro de masas de impacto electrónico.	74
Figura 46 Diagrama simplificado de los componentes de un microscopio de fuerza atómica.	75
Figura 47 Electrones y rayos X expulsados por una muestra analizada por SEM.	76
Figura 48 Componentes de un microscopio electrónico de barrido.	76
Figura 49 Injerto de cloruro de acrilato en películas de PE.	82
Figura 50 Espectro IR de CumTEG.	89
Figura 51 Espectro ^1H RMN de CumTEG.	92
Figura 52 Espectro de ^{13}C RMN de CumTEG.	94
Figura 53 Espectro de masas de CumTEG.	95
Figura 54 Espectros de absorción UV-Vis de disoluciones de CumTEG en metanol grado espectroscópico. Solución 1×10^{-5} M (rojo) y 1×10^{-4} (negro).	96
Figura 55 TGA de 7-hidroxycumarina.	97
Figura 56 TGA de CumTEG.	98
Figura 57 Porcentaje de injerto másico en PE en función de la dosis de radiación. Esterificadas con metanol (guiones). Esterificadas con CumTEG + Metanol (puntos).	102
Figura 58 Porcentaje de injerto másico de CumTEG en función de la dosis de radiación.	102
Figura 59 Espectros FTIR de las películas AC-g-PE-2KGy (línea azul) y AC-g-PE-CumTEG-2KGy (línea roja).	105
Figura 60 Espectro FTIR-ATR de: PE (línea azul), CumTEG (línea roja), AC-g-PE-CumTEG-6KGy (línea morada).	106
Figura 61 Espectro FTIR-ATR de las películas injertadas fotoluminiscentes.	107
Figura 62 TGA del PE y de las películas injertadas.	108
Figura 63 DSC del PE y de las películas injertadas.	108
Figura 64 Espectro de absorción del PE y de las películas injertadas.	110

Figura 65 Espectro de fluorescencia de la película foto-luminiscente AC-g-PE-CumTEG-2Kgy.....	111
Figura 66 AFM de PE inicial $R_m = 45.3$	113
Figura 67 AFM AC-g-PE-CumTEG-2Kgy $R_m = 20.3$	113
Figura 68 AFM AC-g-PE-CumTEG-6Kgy $R_m = 49.9$	114
Figura 69 SEM de la película AC-g-PE-CumTEG-2Kgy.	114
Figura 70 SEM de la película AC-g-PE-CumTEG-6Kgy.	115

Índice de Tablas

Tabla 1 Longitudes de onda de absorción de cromóforos simples, no conjugados.	53
Tabla 2 Longitud de onda máxima de absorción y transición correspondiente de algunos cromóforos.	54
Tabla 3 Efecto de la conjugación en un cromóforo simple.	55
Tabla 4 Relación entre el color absorbido y el reflejado (percibido).	56
Tabla 5 Efecto de la conjugación y sustituyentes electro-donadores en la longitud de onda de absorción.	57
Tabla 6 Longitudes máximas de absorción de la 7-HC en distintos disolventes. ¹⁹	61
Tabla 7 Longitudes máximas de fluorescencia de la 7-HC en diferentes disolventes. ¹⁹	61
Tabla 8 Técnicas de caracterización.	86
Tabla 9 Desplazamientos químicos calculados con base en tablas y obtenidos experimentalmente de ^1H RMN de CumTEG.	92
Tabla 10 Desplazamientos químicos calculados con base en tablas y obtenidos experimentalmente de ^{13}C RMN de CumTEG.	94
Tabla 11 T_5 y T_{10} de 7-HC y de CumTEG.	98
Tabla 12 Resultados del % de injerto en masa en las películas de PE. Películas impares son las de referencia y se esterificaron únicamente con MeOH. Las películas pares primero se esterificaron con el cromóforo y al final con MeOH.	101
Tabla 13 Transición térmica de las películas fotoluminiscentes.	103
Tabla 14 Composición másica de las películas injertadas.	104
Tabla 15 Comparación de los porcentajes de injerto másico obtenidos utilizando los TGA de las muestras y los obtenidos por gravimetría.	104
Tabla 16 Influencia de la dosis aplicada en las propiedades térmicas de las películas sintetizadas.	109
Tabla 17 Propiedades ópticas de absorción y emisión del PE y de las películas fotoluminiscentes.	112

Índice de Esquemas

Esquema 1 Secuencia de síntesis del cromóforo CumTEG.	78
Esquema 2 Injerto de cloruro de acrilóilo en las películas de PE y funcionalización con el cromóforo CumTEG.	81
Esquema 3 Diagrama de Flujo Experimental.	85
Esquema 4 Síntesis del cromóforo CumTEG.	88

1. Resumen

En este trabajo se sintetizó un nuevo cromóforo, denominado CumTEG el cual está constituido por una molécula de 7-hidroxicumarina (7-HC) unida covalentemente a un espaciador flexible de tetraetilenglicol. La estructura de este compuesto se confirmó por FTIR, ^{13}C RMN, ^1H RMN y espectrometría de masas MS. El TGA de una muestra de este compuesto exhibió una $T_{10}=281$ °C mientras que la T_{10} de la 7-hidroxicumarina fue de 211 °C, por lo que el compuesto sintetizado es más estable que la molécula precursora, lo anterior puede deberse principalmente al aumento de grupos funcionales en el compuesto. También se midió su espectro de absorción UV-Vis, el cual mostró una banda de absorción muy fuerte a 323 nm, característica de la 7-HC.

Por otra parte, se injertó cloruro de acrilóilo (AC) en películas de polietileno (PE) de baja densidad utilizando el método de irradiación directa y diferentes dosis de radiación; 2,4,6 y 8 KGy, obteniendo las películas AC-g-PE-2KGy, AC-g-PE-4KGy, AC-g-PE-6KGy y AC-g-PE-8KGy. El porcentaje de injerto se determinó por gravimetría y se encontró que la cantidad de AC injertado en las películas de PE aumentó con la dosis de radiación suministrada a las películas. Los injertos máxicos de cloruro de acrilóilo obtenidos fueron de 18.1%, 47.6%, 78.4% y 103%, para 2, 4, 6 y 8 KGy respectivamente. El injerto se confirmó principalmente, mediante la aparición de una banda en 1706 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo de las películas irradiadas, correspondiente al enlace C=O del grupo carbonilo del cloruro de acrilóilo.

Una vez injertadas con cloruro de acrilóilo, las películas sintetizadas, fueron funcionalizadas con una solución 0.003 M del cromóforo CumTEG en diclorometano, obteniendo la serie de películas AC-g-PE-CumTEG-2KGy, AC-g-PE-CumTEG-4KGy, AC-g-PE-CumTEG-6KGy y AC-g-PE-CumTEG-8KGy, el porcentaje de injerto de cromóforo en cada una de ellas fue de 1.2%, 6.3%, 10.2% y 15.8% respectivamente. El injerto del cromóforo se confirmó mediante la aparición de bandas en el espectro FTIR de las películas, correspondientes al carbonilo del cloruro de acrilóilo injertado y al cromóforo CumTEG. Además, se midieron los espectros de absorción y emisión UV-Visible de las películas, las cuales exhibieron las bandas características del cromóforo injertado

($\lambda_{m\acute{a}x_{abs}} = 323 \text{ nm}$; $\lambda_{m\acute{a}x_{em}} = 395 \text{ nm}$). La banda de absorción se hizo más intensa al aumentar la cantidad de injerto de cromóforo en las películas.

Posteriormente se llevaron a cabo análisis térmicos (utilizando TGA y DSC) de cada una de las películas obtenidas, y se compararon con los análisis térmicos de la película de PE utilizado como materia prima y se encontró que aunque existe una ligera pérdida de estabilidad térmica en el proceso de irradiación e injerto, las películas presentan un comportamiento térmico muy similar al del PE sin injertar, dentro del rango de las dosis aplicadas en este trabajo (2-8KGy).

Finalmente, se llevaron a cabo experimentos de microscopía electrónica de barrido y de microscopía de fuerza atómica para analizar la topografía de la superficie de los polímeros injertados, los cuales revelaron que el injerto se lleva a cabo de manera no homogénea, generando una superficie irregular con regiones con injerto y otras donde no lo hay, que difiere del PE sin injertar, el cual mostró una superficie relativamente uniforme.

2. Introducción

En trabajos previos de nuestro grupo de investigación se reportó la síntesis, caracterización y propiedades ópticas de una serie de injertos azo amino-nitro sustituidos portando segmentos de polietilenglicol. Las entidades de polietilenglicol le confieren flexibilidad y solubilidad en agua a los sistemas en los que son incorporados.¹ En el presente trabajo se sintetizó y caracterizó completamente mediante FTIR-ATR, ¹H RMN, ¹³C RMN, espectrometría de masas y espectroscopía UV-Vis un nuevo cromóforo, el cual está constituido por una molécula de cumarina unida covalentemente a una cadena de tetraetilenglicol (compuesto CumTEG). La estructura de este compuesto se muestra en la Figura 1.

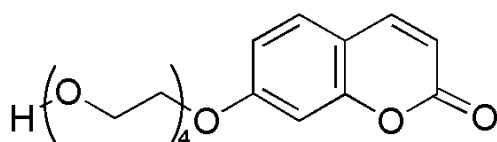


Figura 1 Cromóforo CumTEG.

Por otra parte, la radioquímica ha demostrado ser una herramienta eficiente para introducir nuevos grupos funcionales en matrices poliméricas.² Muchos polímeros comerciales, gran parte de ellos plásticos, han sido injertados en presencia de un monómero reactivo utilizando radiación gamma. Los rayos gamma forman radicales libres en las cadenas de polímero, los cuales son capaces de polimerizar monómeros vinílicos como cloruro de acrilóilo y de meta-acrilóilo. De acuerdo con la literatura, el cloruro de acrilóilo provee mejores resultados que el cloruro de meta-acrilóilo durante el proceso de injerto.³ Tales materiales pueden ser posteriormente modificados en presencia de reactivos nucleofílicos.

En trabajos previos,⁴ algunos polímeros como polipropileno, polietileno, polietilentereftalato y policarbonato, fueron injertados con cloruro de acrilóilo usando diferentes dosis de radiación gamma. Los polímeros resultantes fueron posteriormente esterificados en presencia de alcoholes, aminas, azobencenos y cromóforos⁵ entre otros. Incluso en un trabajo previo se describió la síntesis y caracterización de cuatro compuestos azo que contenían segmentos de polietilenglicol (serie REDPEG), así como su incorporación en películas de

polietileno de baja densidad inicialmente injertado con cloruro de acrilóilo usando radiación γ ¹ como promotora de la generación de radicales libres. Las películas de polímero obtenidas demostraron ser muy sensibles a la humedad, lo que las convierte en prospectos prometedores para el desarrollo de sensores de humedad crómicos.

En el presente trabajo se recurrió al método de irradiación directa para injertar cloruro de acrilóilo en películas de polietileno usando 4 dosis de radiación; 2, 4, 6 y 8 KGy. Posteriormente, las películas obtenidas fueron esterificadas en presencia de una solución 0.003M del cromóforo CumTEG, obteniéndose la serie de películas *AC-g-PE-CumTEG-2KGy*, *AC-g-PE-CumTEG-4KGy*, *AC-g-PE-CumTEG-6KGy* y *AC-g-PE-CumTEG-8KGy*. Donde AC-g-PE corresponde al cloruro de acrilóilo injertado en las películas de PE, CumTEG el cromóforo incorporado y XKGy la dosis a la que fueron sometidas las películas al ser irradiadas (con X= 2, 4, 6 y 8). Las películas de polímero obtenidas fueron caracterizadas completamente y se estudiaron sus propiedades térmicas mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), ópticas mediante espectroscopía de absorción y emisión UV-Vis, así como su morfología utilizando microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). En particular se discute la influencia de la dosis de radiación en la cantidad de cloruro de acrilóilo y de cromóforo injertados en las películas de polietileno.

3. Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nuevos polímeros fotoluminiscentes de polietileno injertado con cloruro de acrilóilo y unidades fluorescentes de 7-hidroxycumarina.

3.1 Objetivos Particulares

- ***Sintetizar y caracterizar el cromóforo Cum-TEG***

Sintetizar el compuesto CumTEG, el cual consiste de una cadena de tetraetilenglicol (TEG) unida al grupo cumarina en la posición 7. Dicho compuesto se caracterizará mediante espectroscopia de infrarrojo FTIR, ¹H RMN, ¹³C RMN, espectrometría de masas y espectroscopia de absorción en el rango del UV-Vis. Además, se determinarán sus propiedades térmicas mediante las técnicas de TGA y DSC.

- ***Sintetizar y caracterizar las películas de polietileno injertado***

Las películas de polímero injertado se caracterizarán mediante espectroscopia de infrarrojo FTIR y de absorción UV-Vis. También se determinarán sus propiedades térmicas mediante TGA y DSC. Finalmente, las películas se analizarán a nivel superficial mediante microscopía AFM y se analizarán por microscopia SEM.

- ***Determinar efecto de la dosis de radiación en el % de injerto de cloruro de acrilóilo en PE, utilizando el método de irradiación directa.***

- ***Sintetizar y caracterizar el polímero foto-luminiscente.***

Una vez obtenido el polímero luminiscente que contiene unidades de cumarina, se determinarán sus propiedades de absorción y emisión mediante espectroscopia de absorción y de fluorescencia en el rango del UV-Vis.

4. Justificación

El polietileno es el termoplástico más utilizado actualmente. Sus propiedades físicas y químicas le confieren un amplio rango de aplicaciones, desde materiales de construcción y aislantes eléctricos, hasta material de empaque.

En trabajos publicados recientemente por nuestro grupo de investigación, ha sido posible modificar químicamente las propiedades ópticas de películas de Polietileno de Baja Densidad (PEBD) mediante la incorporación por vía covalente de una amplia variedad de cromóforos⁵ tales como: rojo disperso 1, rojo disperso 13, rojo disperso 19, naranja disperso 3, naranja disperso 13, amarillo disperso 7, 1-pirenebutanol, 1-pirenmetilamina, entre otros.

Las películas obtenidas funcionan como filtros de color plásticos con la propiedad de absorber en longitudes de onda específicas, características del cromóforo injertado, manteniendo las propiedades del polietileno. Debido a lo anterior, tales películas resultan de gran interés para diversas aplicaciones comerciales de alta tecnología, tales como dispositivos emisores de luz, hasta otras más simples como lentes solares o recipientes plásticos para almacenar material foto-sensible.

El presente trabajo retoma la metodología previamente mencionada y la amplía hacia la inserción de otros cromóforos tales como la 7-hidroxycumarina (7-HC), que absorbe en la región UV y emite en el rango visible del espectro electromagnético. La 7-HC presenta diversas propiedades ópticas y medicinales de las cuales derivan sus principales aplicaciones; en la industria textil (como blanqueador o abrillantador óptico) o en el área médica (como ingrediente en protectores solares así como en la terapia con láser de colorante pulsado para el tratamiento de lesiones vasculares).

Debido a la baja o nula toxicidad del PEBD, su funcionalización con el cromóforo antes mencionado promete muchas aplicaciones; una de las principales sería en la industria de empaque de alimentos o de material foto-sensible, donde la absorción y transmisión de luz de los contenedores plásticos es de especial importancia.

5. Antecedentes

5.1 Polietileno

5.1.1 Generalidades

En su forma más simple, una molécula de polietileno consiste de una cadena de átomos de carbono unidos covalentemente con un par de átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono. Los extremos de la cadena se encuentran terminados por grupos metilo.⁶ Existen muchos tipos de PE, sin embargo todos tienen esencialmente la estructura mostrada en la Figura 2.

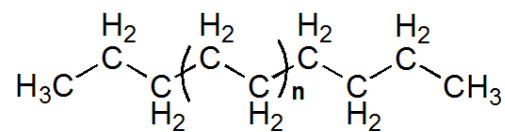


Figura 2 Estructura química del PE.

Las variaciones surgen principalmente de la presencia de ramificaciones que modifican la naturaleza del material. Hay muchos tipos de ramificaciones que van desde simples grupos alquilo hasta funcionalidades éster y ácido. En un menor grado, algunas variaciones surgen de defectos en la cadena polimérica, como por ejemplo grupos vinilo, que a menudo están asociados a las terminaciones de cadena.

En el estado sólido, las ramificaciones y otros defectos en la estructura de la cadena limitan el nivel de cristalinidad de una muestra. Las cadenas con pocos defectos tienen un mayor grado de cristalinidad que aquellas que tienen muchos. Como el empacamiento de las regiones cristalinas es mejor que el de las regiones no cristalinas, la densidad global de una resina de PE aumentará en la medida que aumente la cristalinidad. En general, entre mayor sea la concentración de ramificaciones, menor será la densidad del sólido. A continuación se describen los principales tipos de PE.

5.1.2 Tipos de PE⁶

5.1.2.1 Polietileno de alta densidad (PEAD)

Es muy parecido químicamente a la estructura del PE puro. Consiste principalmente en moléculas no ramificadas con muy pocos defectos que disminuyan su linealidad. La estructura general del PEAD se muestra en la Figura 3(a). Debido a un nivel extremadamente bajo de defectos que dificulten

su organización, puede conseguirse un alto grado de cristalinidad, generando resinas con alta densidad (relativa a otros tipos de PE). Algunas resinas de este tipo son copolimerizadas con una concentración muy pequeña de 1-alquenos para reducir ligeramente su cristalinidad. Las resinas de PEAD generalmente tienen densidades entre 0.94-0.97 g/cm³.

5.1.2.2 Polietileno de baja densidad (PEBD)

Se denomina así porque estos polímeros contienen grandes concentraciones de ramificaciones que dificultan el proceso de cristalización, lo que conlleva a densidades relativamente bajas. Las ramificaciones principalmente consisten en grupos etilo y butilo, así como algunas ramificaciones de cadena larga. En la Figura 3(b) se muestra una representación simple de la estructura del PEBD. Las resinas de PEBD tienen densidades entre 0.90-0.94 g/cm³.

5.1.2.3 Polietileno de baja densidad lineal (PEBDL)

Consiste de moléculas con cadenas de PE lineal a las cuales se encuentran unidos grupos alquilo cortos en intervalos aleatorios. Estos materiales son producidos por copolimerización de etileno con 1-alquenos. Las ramificaciones comúnmente encontradas son grupos etilo, butilo y hexilo, pero pueden incluir una amplia variedad de grupos alquilo, ya sea lineales o ramificados. La separación promedio de las ramas a lo largo de la cadena principal es de 25 a 100 átomos de carbono. También podrían contener pequeñas cantidades de ramificaciones de cadena larga, pero no en el mismo grado que se encuentran en el PEBD. Químicamente, estas resinas pueden considerarse como un punto intermedio entre el PEAD y el PEBD. Las ramificaciones dificultan en cierto grado la cristalización, reduciendo su cristalinidad respecto al PEAD. El resultado es un rango de densidades de aproximadamente 0.90-0.94 g/cm³. En la Figura 3(c) se muestra la estructura general de las resinas de PEBDL.

5.1.2.4 Polietileno de ultra baja densidad (PEUBD)

Es una forma especial del PEBDL que tiene una mayor concentración de ramificaciones de cadena corta. La separación promedio de las ramas es de 7 a 25 átomos de carbono en la cadena principal. La gran cantidad de ramificaciones inhibe muy efectivamente la cristalización, resultando un material que es predominantemente no cristalino. Estos grandes niveles de desorden se ven reflejados en densidades muy bajas que caen en el rango de

0.86 a 0.90 g/cm³. La Figura 3(d) muestra la estructura general de este tipo de PE.

5.1.2.5 Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)

Es un tipo de PE con cadenas extremadamente largas, las cuales se alinean en la misma dirección. Su peso molecular promedio llega a ser de aproximadamente 4.0×10^6 g/mol, casi 10 veces el del PEAD. Su alto P.M. lo hace un material muy resistente, pero resulta en un empacamiento menos eficiente de las cadenas en la estructura cristalina, lo cual puede verse en las densidades que son menores que las del PEAD (por ejemplo van de 0.92-0.93 g/cm³).

5.1.2.6 Polietileno entrecruzado (PEE)

Consiste en PE que ha sido químicamente modificado para unir covalentemente cadenas adyacentes. Los entrecruzamientos ocurren en intervalos aleatorios a lo largo de las cadenas y la concentración varía ampliamente de un promedio de uno por varios cientos de átomos de carbono a uno por algunas docenas de átomos. El efecto del entrecruzamiento es crear una red tipo gel de cadenas interconectadas. Esta red es prácticamente insoluble, aunque puede ser hinchada por varios disolventes orgánicos. Esto en contraste directo con los tipos de PE no entrecruzado, que son solubles en algunos disolventes a alta temperatura. Los entrecruzamientos dificultan la cristalización, limitando el libre movimiento de las cadenas requerido para organizarse en cristalitos, por lo cual la densidad del PEE es menor que la del PE en el cual está basado. La Figura 3(e) muestra la estructura de este tipo de PE.

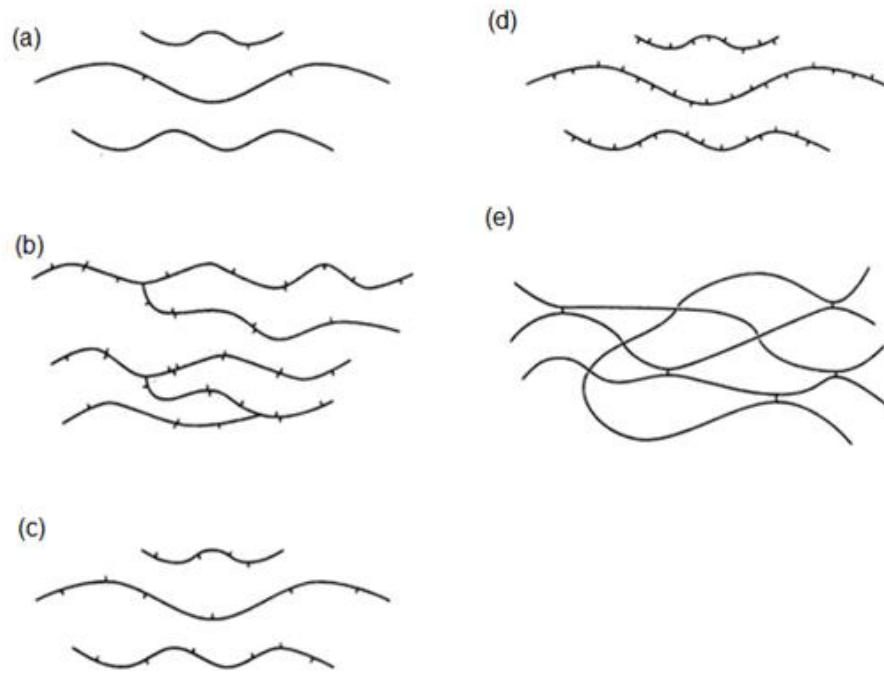


Figura 3 Representación esquemática de diferentes clases de PE (a) Polietileno de alta densidad, (b) Polietileno de baja densidad, (c) Polietileno de baja densidad lineal, (d) Polietileno de ultra baja densidad, (e) Polietileno entrecruzado.

5.2 Química de radiaciones

5.2.1 La radiactividad⁷

En 1896, en París, Henri Becquerel descubrió accidentalmente la existencia de unos rayos desconocidos que provenían de una sal de uranio. Notó que al poner en contacto el compuesto de uranio con una placa fotográfica envuelta en papel negro, se producía el mismo efecto que si la placa estuviera en presencia de rayos X. Le pareció sorprendente que de las sales de uranio emanaran radiaciones que afectaban las placas fotográficas cuando éstas se encontraban protegidas de la luz. Becquerel pronto se dio cuenta de que las radiaciones provenientes del compuesto de uranio no eran originadas por una reacción química, y que al aumentar la concentración de uranio en el compuesto químico, se velaba más rápidamente la placa fotográfica, que cuando la sal tenía menos uranio. Además, observó que el efecto producido no dependía de los otros elementos presentes en las sales de uranio. Todo esto lo hizo concluir que las emanaciones uránicas, como las llamó, eran independientes de la forma química en que se encontrara este elemento.

El término usado actualmente, radiactividad, no apareció sino un año después en una publicación de Pierre y Marie Curie sobre sus investigaciones químicas de la pechblenda, un mineral que contenía radio y uranio.

Ernest Rutherford y su colaborador químico Frederick Soddy propusieron una teoría que describía el fenómeno de la radiactividad. A este proceso se le conoce ahora como decaimiento radiactivo. En 1902, explicaron la naturaleza de la radiactividad y encontraron que el átomo ya no podía considerarse como una partícula indivisible; estudiaron los productos del decaimiento de un material radiactivo separado químicamente del resto de los elementos de donde provenía, y descubrieron que los materiales radiactivos, al emitir radiación, se transforman en otros materiales, ya sea del mismo elemento o de otro.

La radiación emitida por el uranio y otros elementos radiactivos resultó ser bastante compleja ya que estaba constituida principalmente por tres componentes, a los cuales Rutherford les dio los nombres de alfa (α), beta (β) y

gamma (γ), respectivamente, tomados de las tres primeras letras del alfabeto griego.

La materia es radiactiva cuando los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares o radiación electromagnética característica, teniendo lugar al mismo tiempo un intercambio de energía. El proceso de degradación por el cual los núcleos emiten partículas o rayos, perdiendo, ya sea masa (convirtiéndose en otro elemento) o pura energía (convirtiéndose en el mismo elemento pero en otro estado de energía), se conoce como decaimiento radiactivo.

Radiación α

Cuando un núcleo decae por la emisión de una partícula alfa, disminuye su masa atómica en cuatro unidades, ya que pierde dos neutrones y dos protones, y su número atómico en dos unidades, pues pierde dos cargas positivas del núcleo. Así, este átomo se convierte en otro elemento con número atómico y número de masa menor. En la Figura 4 se muestra el decaimiento de una partícula α del radio 226.

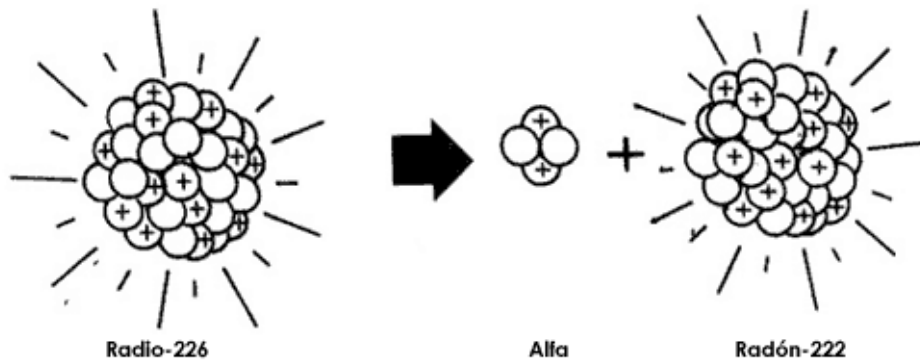


Figura 4 Decaimiento alfa del radio 226.

Radiación β

Las partículas β son partículas de masa despreciable (su masa es la del electrón) y presentan carga negativa o positiva. Las partículas beta emitidas por los núcleos son electrones. Las radiaciones emitidas por el uranio, torio y otros elementos naturales incluyen electrones de carga negativa, pero ahora se sabe que también existen núcleos inestables que emiten electrones positivos: a los primeros se les llama negatrones; a los segundos se les denomina positrones. La partícula β^- o negatrón es un electrón emitido por el núcleo, el

cual aumenta su carga positiva en una unidad, al transformar un neutrón en protón. La partícula β^+ o positrón se emite cuando un protón se transforma en neutrón y una partícula de la misma masa que el electrón, pero con carga positiva es emitida por el núcleo.

Los neutrones son partículas sin carga que tienen una masa de aproximadamente 1 una. Por tanto, los núcleos que pierden neutrones no cambian su número atómico, pero su número de masa disminuye una unidad por cada neutrón emitido. La emisión de neutrones se produce durante los eventos de fisión nuclear de metales pesados o por reacciones nucleares características.

Cuando el yodo-131 decae al emitir una partícula beta negativa nace un núcleo de xenón-131, que es un gas noble. En la Figura 5 se grafica el decaimiento; en ella se indica cómo se transforma el yodo en xenón, cuyo núcleo tiene un protón más que el yodo.

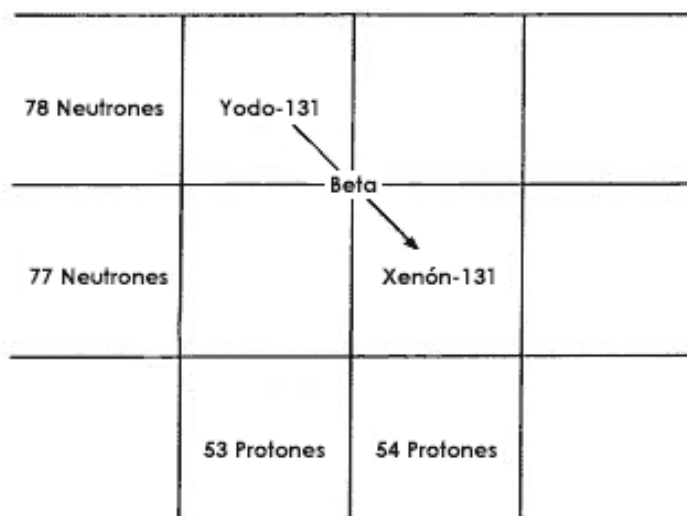


Figura 5 Decaimiento beta negativo del yodo-131.

Por otra parte, cuando el cobre-64 decae al emitir una partícula beta positiva nace también un núcleo nuevo, el níquel-64. La gráfica de la Figura 6 muestra este decaimiento e indica cómo se transforma el cobre en níquel, cuyo núcleo tiene un protón menos que el cobre.

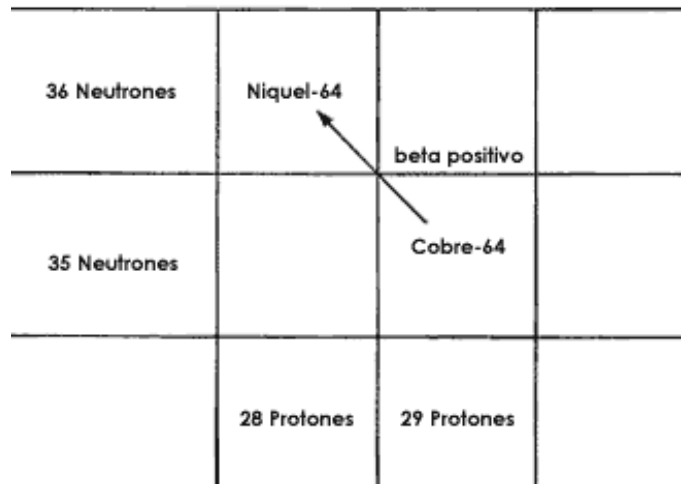


Figura 6 Decaimiento beta positivo del Cobre-64.

Radiación γ

Los rayos γ son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con una longitud de onda mucho menor y en consecuencia una mayor energía. Son emitidos por el núcleo, mientras que los rayos X resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo u orbitales. Los rayos γ se conocen a menudo como fotones, cuando se consideran como paquetes de energía con valor constante emitidos por un núcleo radiactivo al decaer.

5.2.2 Efectos y penetración de las radiaciones nucleares en la materia

Cada una de las radiaciones nucleares: alfa, beta y gamma, mencionadas en la sección anterior, se caracterizan por su diferente poder de penetración en la materia. Las partículas alfa son frenadas por una hoja de papel, que no les permite continuar su trayectoria, mientras que esta misma hoja sí permite pasar a las partículas beta y a la radiación gamma; una hoja delgada de Aluminio de 1 mm de espesor sólo deja pasar una pequeña fracción de la radiación beta y casi la totalidad de la radiación gamma; una placa de plomo intercepta la radiación gamma, dejando pasar solamente una fracción de ella (Figura 7).

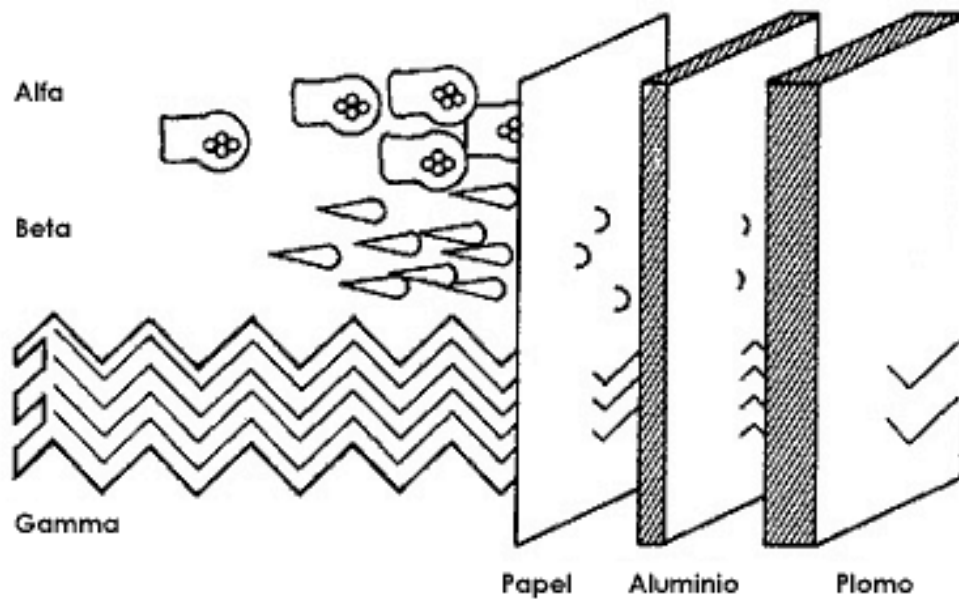


Figura 7 Las partículas alfa son frenadas por una hoja de papel, pero las partículas beta la atraviesan. Una hoja delgada de aluminio sólo deja pasar una fracción de las partículas beta y casi la totalidad de la radiación gamma. La placa de plomo es la única que intercepta la radiación gamma.

La poca penetración que tienen las radiaciones alfa y beta en la materia se debe principalmente a que son partículas cargadas eléctricamente y a que, por esto mismo, interaccionan con la materia. Existen dos tipos de interacción de las partículas cargadas con la materia: la ionización y la excitación.

La ionización es el fenómeno en el que las partículas alfa y beta al recorrer el material le ceden parte de su energía arrancándole electrones de sus átomos y dejándolos cargados positivamente; a estas especies se les denomina iones (Figura 8). En este proceso también se liberan electrones, que, como sabemos, tienen cargas negativas.

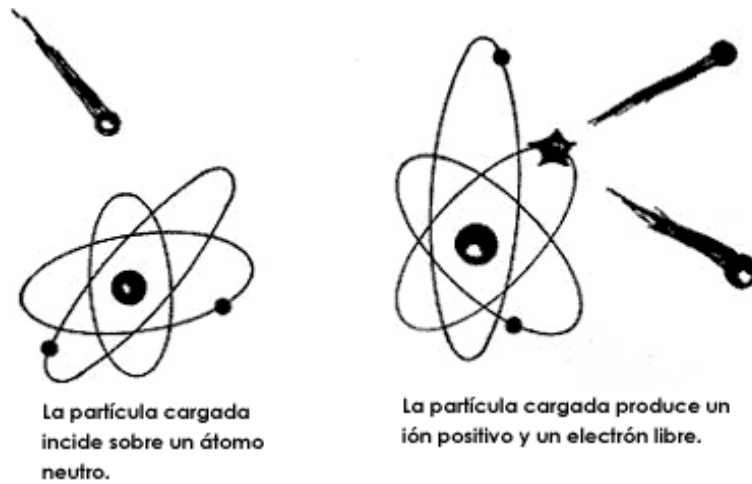


Figura 8 Fenómeno de ionización.

La excitación, por otra parte, consiste en que cuando las partículas cargadas, alfa o beta, atraviesan el material dejan a los electrones periféricos de sus átomos con mayor energía que la que tenían antes (Figura 9). El átomo queda así con un exceso de energía, y puede volver a su estado original básico emitiendo en forma de luz la energía sobrante.

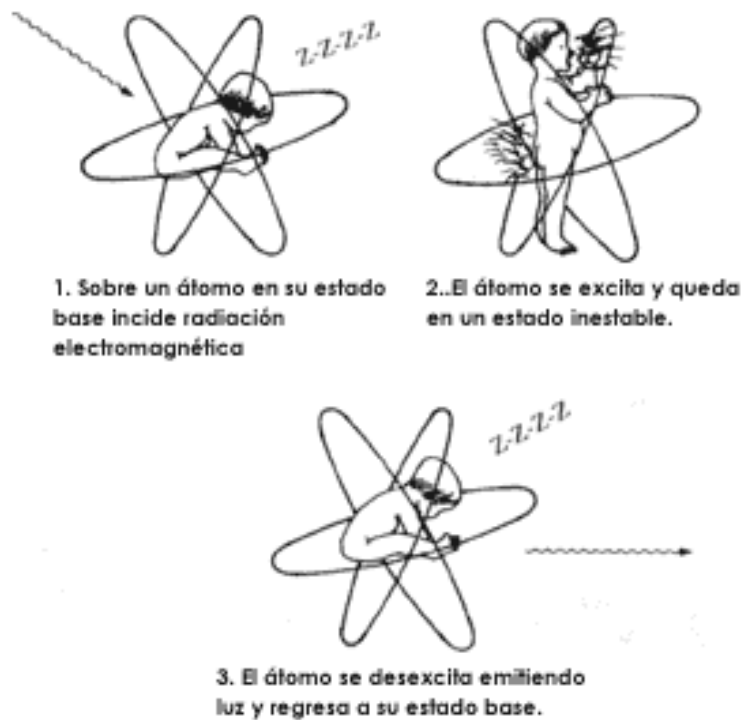


Figura 9 Fenómeno de excitación.

El número de iones liberados y el tipo de luz emitida en un material por el paso de la radiación dependen, entre otras cosas, de la energía que pierden las partículas cargadas alfa y beta al atravesarla.

La radiación gamma no tiene carga ni masa y su poder de penetración en la materia es muy grande; esta radiación puede producir otros tres fenómenos, denominados Efecto Compton, Efecto Fotoeléctrico y Creación de Pares (Figura 10).

- En el efecto fotoeléctrico, el fotón se encuentra con un electrón de las capas más internas del átomo del material, al cual le transfiere su energía, desapareciendo el fotón original. Dicho electrón adquiere toda la energía en forma de energía cinética, suficiente para desligarlo del átomo y convertirlo en un proyectil.
- En el efecto Compton, el fotón choca con un electrón de las capas más externas del átomo como si se tratara de un choque entre dos esferas elásticas, el electrón gana sólo una parte de la energía del fotón y el resto se queda con el fotón original que es desviado con menor energía.
- La producción de pares, se produce cuando un fotón energético interacciona con el campo eléctrico de un núcleo y sólo si este fotón tiene una energía mayor a 1.02 MeV . En este mecanismo, el poderoso campo eléctrico del núcleo atómico rompe el fotón gamma en dos partículas de carga opuesta; un electrón y un positrón.

Cabe señalar que cada uno de los efectos predomina a diferentes energías de los fotones, a bajas energías ($<1 \text{ MeV}$) predomina el efecto fotoeléctrico, a medianas (1 MeV) el efecto Compton y a energías mayores de 1.02 MeV la producción de pares.⁸

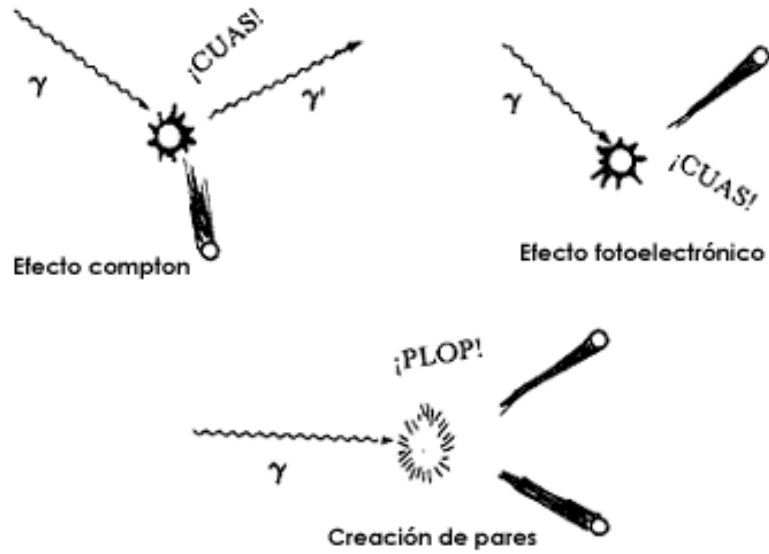


Figura 10 Fenómenos provocados por la radiación gamma.

Lo más importante de estos tres efectos es que en todos ellos aparecen partículas cargadas eléctricamente; las que producen a su vez, como fenómenos secundarios, la ionización y la excitación. Así pues, se puede generalizar diciendo que la radiación nuclear interacciona con la materia que atraviesa y produce de manera directa o indirecta, ionización o excitación de los átomos y por este efecto se pueden medir.

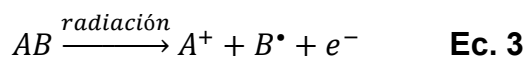
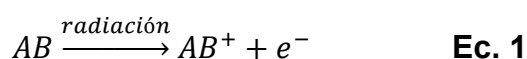
5.3 Química de radiaciones en polímeros

5.3.1 Generalidades

Los procesos de radiación inducidos en polímeros se refieren a la producción y/o modificación de materiales poliméricos mediante radiación ionizante.

Cuando los polímeros son expuestos a radiación, la radiación transfiere su energía a los electrones en los orbitales moleculares de los polímeros, ocurriendo la ionización (Ec.1) o la excitación (Ec.2) de los mismos polímeros. La ionización conduce a una fragmentación molecular y formación de un radical libre (Ec.3); pero la excitación conduce a la disociación de los polímeros excitados, formando dos radicales libres (Ec.4). Estos procesos se muestran en las Ecuaciones 1-4.

La ocurrencia de la excitación o la ionización depende principalmente de la magnitud de la energía transferida.⁹



Aunque desconocidas para la mayoría de la comunidad científica y aún más para el público en general, las aplicaciones industriales de la química de radiaciones tienen un profundo y extenso impacto en nuestra forma de vida. En los automóviles se encuentran muchos productos irradiados. La pintura del tablero de instrumentos del auto se trata frecuentemente con un haz de electrones, muchos de los espumados plásticos usados para aislantes de ruido, golpes y temperaturas extremas son plásticos irradiados. Los sistemas aislantes expuestos a posibles incendios son entrecruzados por radiación. Los neumáticos que contienen hule irradiado muestran una mejora notable en sus propiedades. Las baterías para relojes digitales, calculadoras y similares, casi de seguro contienen materiales separadores preparados mediante el método de injerto por radiación.⁸ Estas y otras aplicaciones hacen de la química de radiaciones un campo científico y tecnológico muy interesante y útil.

La cantidad y presencia de transformaciones en un polímero dependen del tipo de éste, así como de su composición polimérica, condiciones de irradiación (dosis, razón de dosis, método de irradiación, entre otras), y los efectos antes, durante y después de la irradiación. El cambio en la estructura y propiedades de los polímeros durante la irradiación es el resultado final de un gran número de procesos físicos y químicos consecutivos mutuamente interconectados. Durante el curso de dichos procesos, son formados nuevos intermediarios y productos estables provocando que algunos compuestos iniciales y estructuras sean transformados.

Para manipular apropiadamente todos estos factores, es necesario regular la proporción de Radiación/Transformaciones químicas, ya que por medio de ello se asegura la selección o tratamiento del material con estabilidad máxima bajo condiciones de uso.

El grado de cambio que tiene lugar es caracterizado por la cantidad G definida como rendimiento de la radiación química, el cual determina el número de moléculas o partículas activas formadas (o destruidas) en el sistema resultado de las reacciones de radiación química durante la absorción de 100eV de la energía de la radiación. Por ejemplo G_R , G_{H_2} y G_C designan respectivamente; el número de radicales, moléculas de hidrógeno y cadenas entrecruzadas formadas. Del mismo modo G_D representa el número de cadenas partidas por 100 eV de energía de radiación absorbida.¹⁰

La irradiación de polímeros con radiación ionizante puede causar varios efectos tales como entrecruzamiento, degradación o injerto y polimerización en presencia de un monómero, estos procesos se muestran esquemáticamente en la Figura 11.⁸

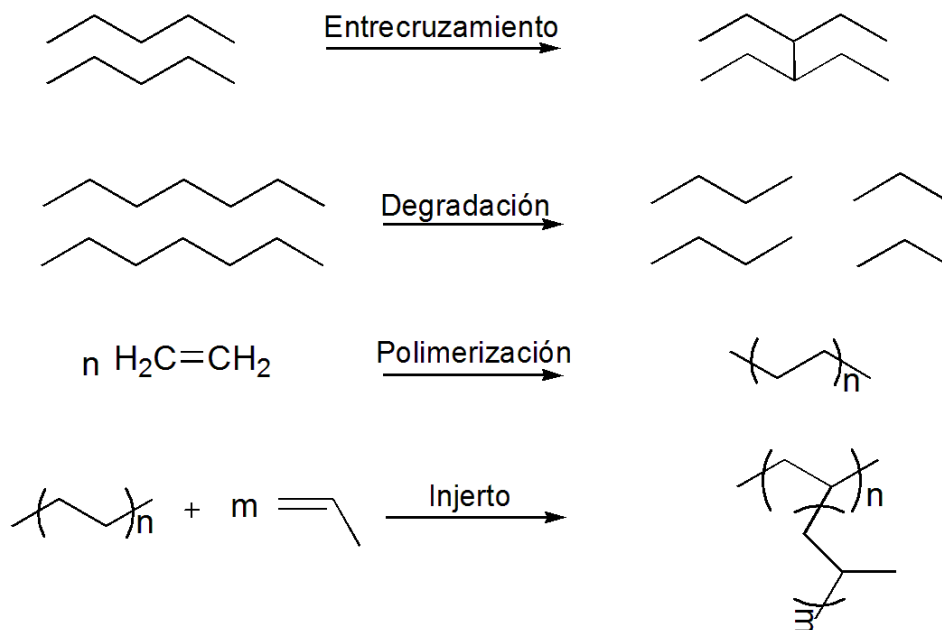


Figura 11 Efectos químicos causados por la radiación ionizante en los polímeros; entrecruzamiento, degradación, polimerización e injerto.

5.3.2 Polimerización por radiación

Durante la disociación de enlaces covalentes mediante radiación se forman fragmentos de radicales libres, de manera muy similar al efecto causado por iniciadores como el peróxido de benzoilo, cuando se trabaja la polimerización sin radiación ionizante.⁸

5.3.3 Degradación y entrecruzamiento por radiación

Los polímeros se degradan o entrecruzan dependiendo de sus estructuras químicas cuando son expuestos a radiación gamma. Aunque estos procesos ocurren simultáneamente, el entrecruzamiento predomina en polímeros que contienen un átomo de hidrógeno en cada átomo de carbono, es decir, como la estructura mostrada en la Figura 12.⁹

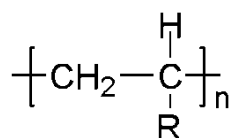


Figura 12 Estructura de los polímeros que entrecruzan con radiación.

Ejemplos de estos polímeros los constituyen el polietileno, el poliestireno, el hule natural y los poliacrilatos, entre otros.

En este método, el entrecruzamiento es obtenido por el mecanismo de radicales libres, en donde el radical libre es generado en la cadena polimérica usando radiaciones de alta energía. Dos o más cadenas entonces se juntan donde se genera el radical libre. Este proceso se muestra esquemáticamente en la Figura 13.

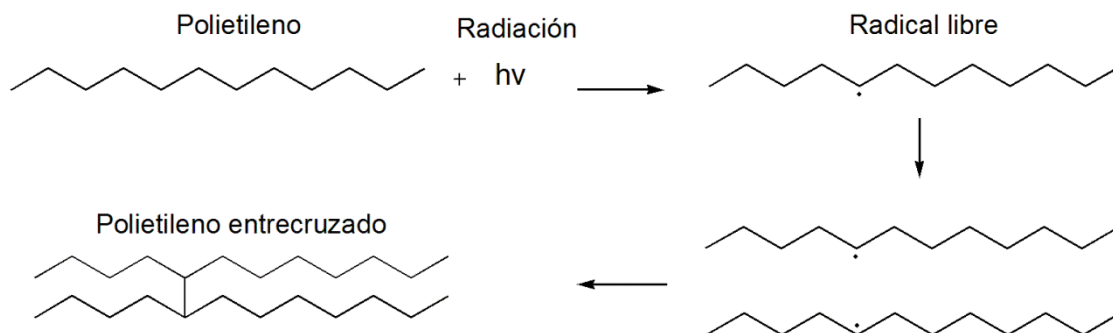


Figura 13 Representación esquemática del entrecruzamiento por radiación.

Los polímeros que se degradan por escisión de cadena (rompimiento de enlaces covalentes) son usualmente aquellos que contienen átomos de carbono cuaternarios, como los que poseen la estructura mostrada en la Figura 14. Ejemplos de este tipo de polímeros son: el politetrafluoretileno, el poliisobutileno, la celulosa y sus derivados, los polimetacrilatos, etc.

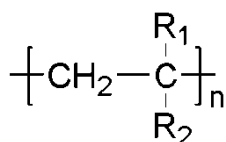


Figura 14 Estructura genérica de polímeros que se degradan por escisión.

Los síntomas de la degradación incluyen el agrietamiento, la pérdida de fuerza mecánica, la decoloración y otras propiedades físicas no deseables, relacionadas con el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, la cristalinidad y el entrecruzamiento.⁸ La radiación de alta energía en materiales poliméricos origina rompimiento de cadena o entrecruzamiento. Los cambios en las propiedades químicas y físicas dependen de la eficiencia de la reacción de entrecruzamiento y su relación relativa con la degradación.

5.3.4 Injertos poliméricos por radiación

El injerto mediante radiación, constituye un método muy utilizado para modificar la superficie de algunos polímeros de manera que adquieran propiedades correspondientes a los grupos funcionales del polímero injertado, obteniéndose de esta manera un copolímero de injerto. Este injerto superficial puede considerarse como una modificación química llevada a cabo mediante la generación de enlaces covalentes de nuevas macromoléculas en la superficie del polímero precursor.

La obtención de estos copolímeros se realiza mediante la formación de sitios activos en algún punto de las moléculas del polímero precursor al ser irradiadas. En presencia de monómeros vinílicos, este sitio activo reacciona con dichos monómeros, los cuales una vez enlazados covalentemente a la cadena principal, continúan su crecimiento. Muchos copolímeros de injerto son formados por el mecanismo de polimerización por radicales libres.

La mayor reacción de activación es la transferencia de cadena al polímero. En muchos casos la transferencia involucra la abstracción de un átomo de hidrógeno.

El injerto superficial puede presentar varias estructuras, siendo el injerto homogéneo el ideal. La Figura 15 muestra esquemáticamente los diferentes tipos de injerto posibles.

La radiación ionizante o UV e iniciadores Redox y otros métodos, pueden ser utilizados también para producir los radicales libres en polímeros necesarios para formar los copolímeros de injerto.¹⁰ El presente trabajo está limitado a la obtención de copolímeros de injerto utilizando radiación ionizante (radiación gamma).

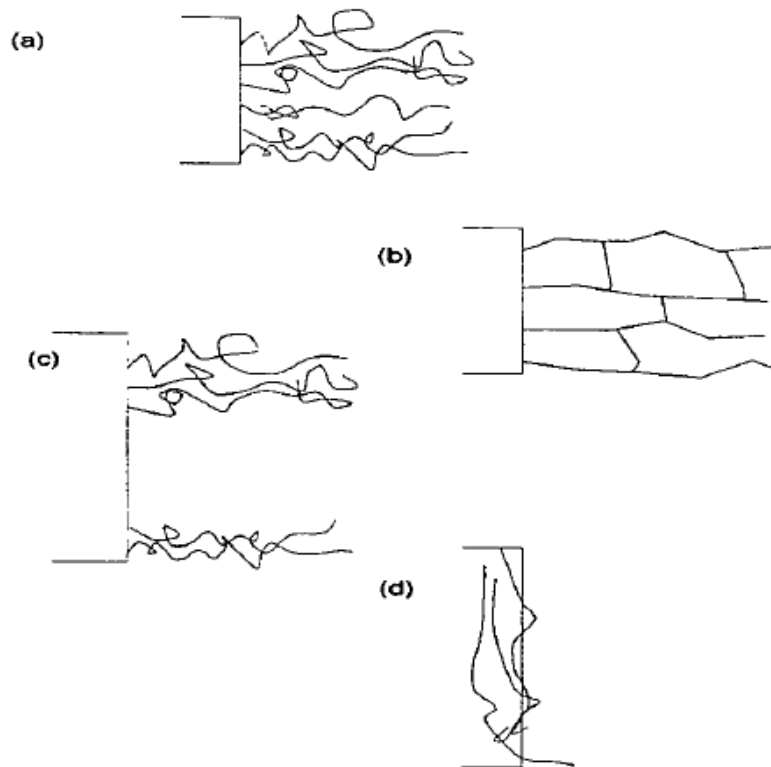


Figura 15 Estructuras posibles de las cadenas injertadas (a) Cubrimiento homogéneo de las cadenas móviles, (b) Movilidad restringida por el entrecruzamiento entre cadenas, (c) Injerto no homogéneo, áreas de superficie permanecen sin cubrirse, (d) La capa superficial injertada contiene cadenas macromoleculares a lo largo del sustrato.

5.3.4.1 Métodos de Copolimerización de Injerto

Existen diferentes técnicas para realizar el injerto de diferentes monómeros en un polímero por medio de radiación ionizante,¹⁰ a continuación se mencionan los 4 métodos más importantes:

- Irradiación directa.
- Irradiación directa en fase vapor
- Pre-irradiación
- Pre-irradiación oxidativa

En las siguientes secciones describiremos cada uno de estos métodos, haciendo mayor énfasis en el método de irradiación directa, por ser el que se utilizó en el desarrollo del presente trabajo.

5.3.4.1.1 Irradiación directa

El método de irradiación directa es un procedimiento en el que la generación de radicales en las cadenas de polímero y la copolimerización del injerto ocurren

simultáneamente. En este método, un polímero (A_n) es irradiado en presencia de un monómero (B) formándose un copolímero de injerto (A_n-B_x). Simultáneamente, cuando los radicales formados en las cadenas de polímero son transferidos a moléculas de monómero se forma un homopolímero (B_y) en el sistema de reacción¹¹(Figura 16).

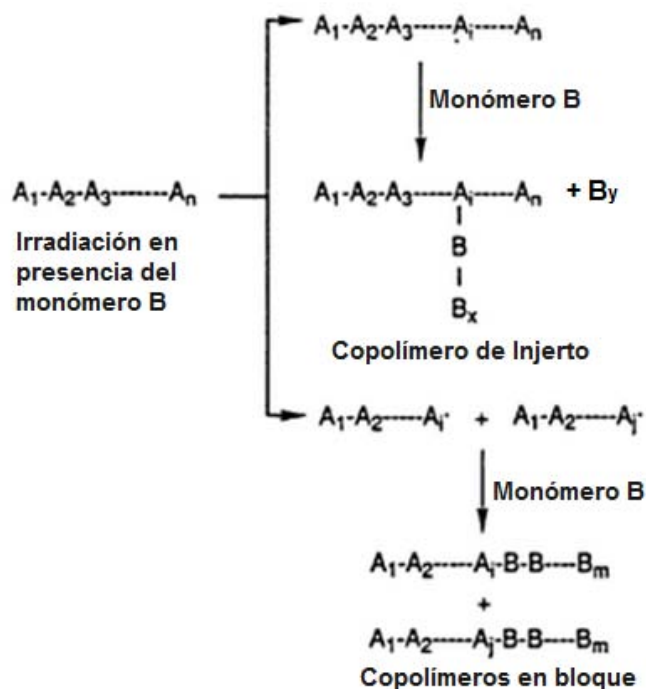


Figura 16 Representación esquemática del método de irradiación directa.

El método consiste en introducir el sustrato (película del polímero que se desea modificar) y un monómero, diluido en un disolvente, que no presente efectos secundarios con la radiación en una ampolla de vidrio como la que se muestra en la Figura 17. Después, se elimina el oxígeno presente en el sistema y se irradia el sistema película-monómero-disolvente.⁸ La irradiación del sistema produce sitios activos en el polímero, principalmente radicales, los cuales pueden iniciar la polimerización de injerto y la homopolimerización.

Si el polímero tiene una tendencia a reticular, se forma un polímero de injerto, pero cuando un polímero tiende al rompimiento de sus cadenas, el resultado puede ser la formación de un copolímero de bloque. Sin embargo, debido a que la degradación de polímeros requiere dosis absorbidas mayores que las utilizadas en el proceso de ramificación, es posible efectuar ramificación en los polímeros controlando las dosis absorbidas por los mismos.¹²

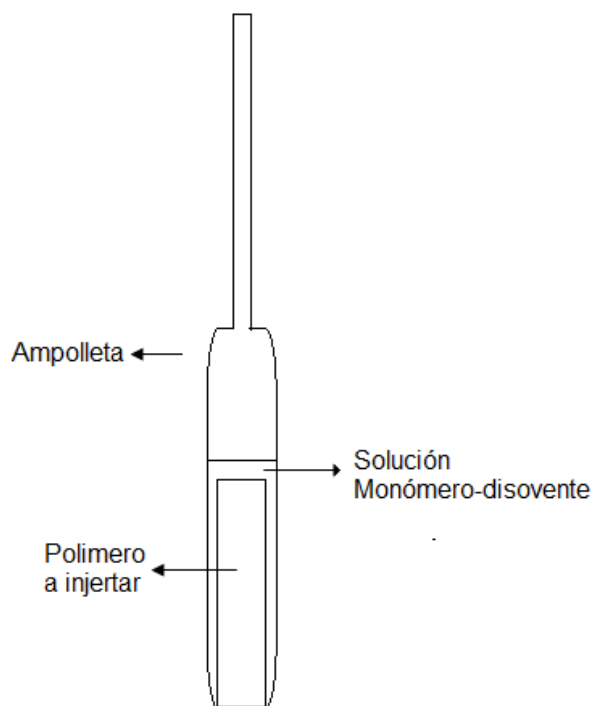


Figura 17 Ampolleta usada en el método de irradiación directa.

Este método presenta un problema de homopolimerización, ya que la irradiación también genera radicales en los monómeros, los cuales homopolimerizan. El injerto por radiación predomina si el rendimiento de radicales del monómero es considerablemente menor que el rendimiento de radicales del polímero usado como sustrato.¹² En este método puede variarse la intensidad de radiación, dosis de radiación y la concentración del monómero a injertar.

5.3.4.1.1 Mecanismo y cinética del injerto mediante el método directo⁸

En la preparación de un copolímero de injerto, una cadena de homopolímero es irradiada en presencia de unidades monoméricas, así los radicales formados lateralmente en la cadena de polímero son capaces de iniciar la polimerización de las unidades monoméricas presentes (Figura 18):

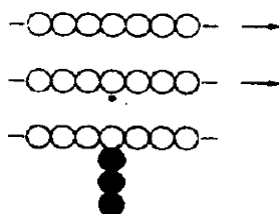


Figura 18 Formación del copolímero de injerto.

Con el objeto de lograr el máximo grado de injerto, es necesario que el polímero esté en exceso, debido a que la proporción de radicales iniciadores del monómero deben estar presentes en menor cantidad que los radicales laterales del polímero, puesto que se podría dar la obtención de un homopolímero del monómero. La dosis suministrada debe ser baja, pues cada radical puede iniciar una gran cadena de polimerización y al mismo tiempo se evita la formación de enlaces entre homopolímero, ya sea por entrecruzamiento o vía una cadena de radicales del monómero, con lo cual ya no se llegaría a la obtención de un copolímero de injerto sino de red.

Sabemos que al irradiar un polímero con radiación gamma, el principal mecanismo de transferencia de energía es el efecto Compton (descrito en la sección 1.2). Como se muestra en la Figura 19, en dicho efecto parte de la energía del fotón es utilizada para sacar un electrón del orbital del átomo o molécula, en este caso el polímero, el cual queda en un estado ionizado:

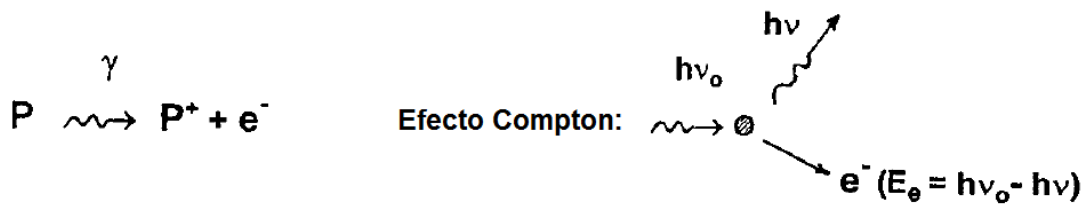
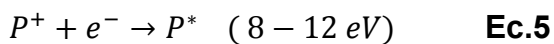


Figura 19 Efecto de la radiación gamma en una cadena polimérica.

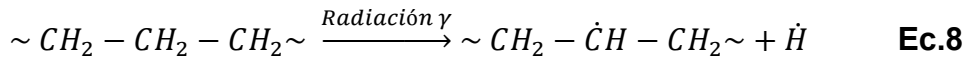
Posteriormente, este electrón es capturado por un ión del polímero (Ec.5), provocando que éste quede en un estado excitado. El polímero en estado excitado se descompone en radicales (Ec.6):



Podemos decir, que el efecto neto de someter un polímero a la radiación gamma es la formación de radicales libres (los centros activos necesarios para llevar a cabo el injerto) (Ec.7):



En particular, en una cadena de polietileno el efecto de la radiación gamma sería como el mostrado en la Ecuación 8:

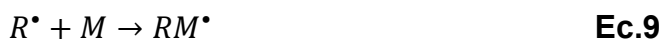


Es importante hacer notar que, en el método de injerto, el polímero y el monómero a injertar (unir covalentemente y polimerizar), sufren ambos dicha excitación y formación de radicales libres al ser expuestos a radiación gamma.

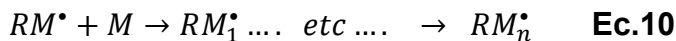
Para que se lleve a cabo exitosamente el injerto, es importante que el rendimiento radioquímico del polímero (número de radicales formados por cada 100 eV) sea mayor que el rendimiento radioquímico del monómero, ya que en el caso contrario prevalecerá la homopolimerización del monómero.

En las siguientes etapas se adopta la consideración de que el rendimiento radioquímico del polímero es mucho mayor que el del monómero.

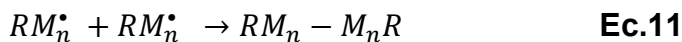
De esta manera, al encontrarse el radical en el polímero con un monómero dado, se tiene la etapa de iniciación del injerto (Ec.9):



La etapa de propagación (Ec.10):



Y finalmente, la etapa de terminación en la cual suponemos un proceso de recombinación:



Cada una de las etapas anteriores, está descrita respectivamente por las siguientes ecuaciones cinéticas:

$$V_i = K_i[R^*][M] \quad \text{Ec.12}$$

$$V_p = K_p[RM_n^*][M] \quad \text{Ec.13}$$

$$V_t = K_t[RM_n^*]^2 \quad \text{Ec.14}$$

En el estado estacionario la concentración de radicales en el sistema está determinada por la siguiente igualdad: $V_i = V_t$. Por lo tanto:

$$K_i[R^*][M] = K_t[RM_n^*]^2 \quad \text{Ec.15}$$

De la igualdad anterior podemos despejar el valor de $[RM_n^*]$:

$$[RM_n^*] = \frac{K_i^{0.5}[R^*]^{0.5}[M]^{0.5}}{K_t^{0.5}} \quad \text{Ec. 16}$$

Sustituyendo este valor en la ecuación cinética de la velocidad de propagación, es decir en la ecuación que describe la velocidad de injerto:

$$V_{injerto} = K_p \frac{K_i^{0.5}[R^*]^{0.5}[M]^{1.5}}{K_t^{0.5}} \quad \text{Ec. 17}$$

Si $[R^*]$ es proporcional a I (intensidad de radiación) el número de radicales producidos en la reacción será proporcional a $I^{0.5}$ y $[M]^{1.5}$ lo cual corresponde a numerosos datos experimentales, la ecuación de la velocidad de injerto queda expresada finalmente de la siguiente manera:

$$V_{injerto} = K_p \frac{K_i^{0.5}[I]^{0.5}[M]^{1.5}}{K_t^{0.5}} \quad \text{Ec. 18}$$

5.3.4.1.2 Irradiación directa en presencia de vapor

Se irradian las películas en presencia de vapor del monómero, una vez que las ampollitas que las contienen están selladas al vacío. La ampollita usada en este método es fabricada de manera que las películas a injertar sólo estén en contacto con los vapores del monómero, por lo cual la ampollita consta de dos bulbos: superior e inferior. En el inferior se deposita el monómero y en el superior las películas de sustrato, con una pequeña “bolita” de fibra de vidrio es obstruido el conducto que une los dos bulbos de modo que deje pasar el vapor de monómero, pero que impida que las películas de polímero caigan al bulbo inferior (Figura 20). La irradiación se realiza con la ayuda de una cápsula de plomo, la cual contiene una abertura en su centro, en la cual cabe el bulbo inferior de la ampollita y es utilizada con el fin de evitar la polimerización del monómero, así como para garantizar el suministro de vapor de monómero durante la irradiación y para ahorrar monómero.¹⁰

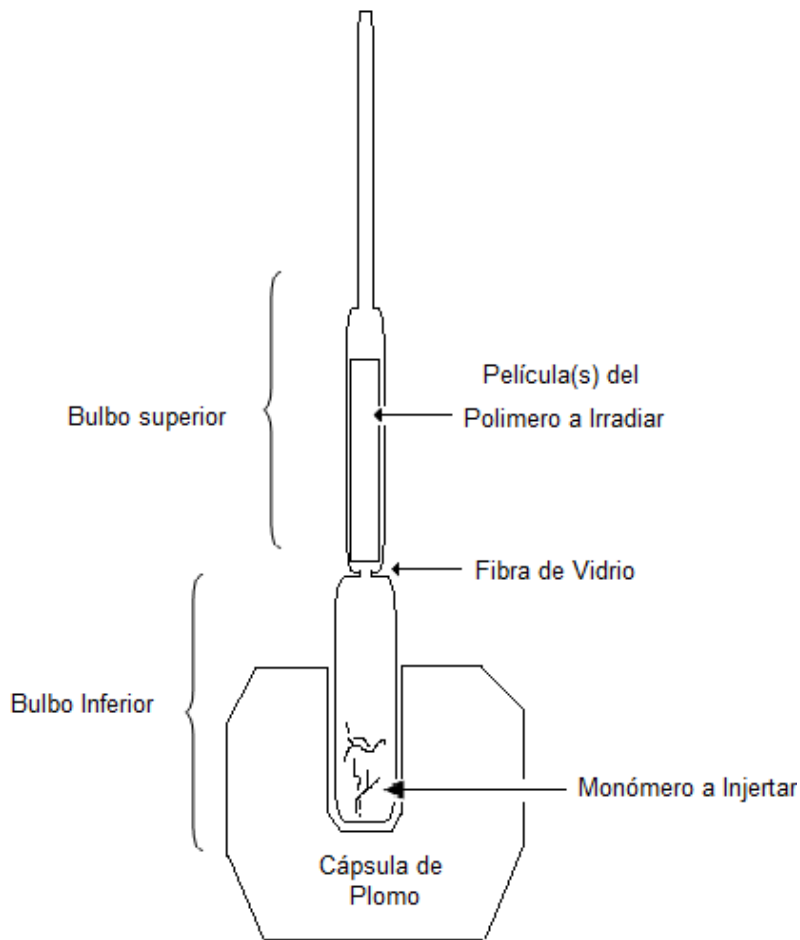
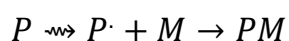


Figura 20 Ampolleta utilizada en el método de irradiación directa en presencia de vapor.

5.3.4.1.3 Pre-irradiación

Se irradia la película a injertar al vacío en una atmósfera inerte, a continuación se pone en contacto con un monómero o solución de monómero, sin perder el vacío ni la atmósfera inerte y se somete a calentamiento. La Ecuación 19 muestra el mecanismo de injerto. Este procedimiento disminuye la formación de homopolímero. También puede suceder que los radicales formados se recombinen entre sí, lo que a veces conlleva a menores rendimientos de injerto que otros métodos.⁸



Ec.19

5.3.4.1.4 Método de pre-irradiación oxidativa

Las películas del polímero precursor son irradiadas antes de ser injertadas, inicialmente se irradian en presencia de aire, ya que éste proporciona el oxígeno necesario para la formación de radicales peróxido y/o hidroperóxidos, los cuales son estables a temperatura ambiente.¹⁰

La formación de peróxidos o hidroperóxidos depende de la naturaleza del polímero y de las condiciones de irradiación. Por ejemplo, en el PE se forman peróxidos por radiación mientras que en el polipropileno se crean hidroperóxidos.⁹

Posteriormente, las películas son introducidas en una ampolleta, en la cual también es depositada una solución del monómero a injertar, la ampolleta es desgasificada y sellada. Posteriormente, es calentada en baño de agua a diferentes tiempos y temperaturas para que tenga lugar la reacción de injerto, ya que a temperaturas elevadas los radicales peróxidos son inestables.¹⁰

También puede formarse un homopolímero por transferencia de cadena del radical al monómero. En este método se pueden variar algunos parámetros como la temperatura de injerto, tiempo de reacción, concentración de monómero, dosis de pre-irradiación, etc. En la Figura 21 se muestra un esquema del mecanismo de reacción.

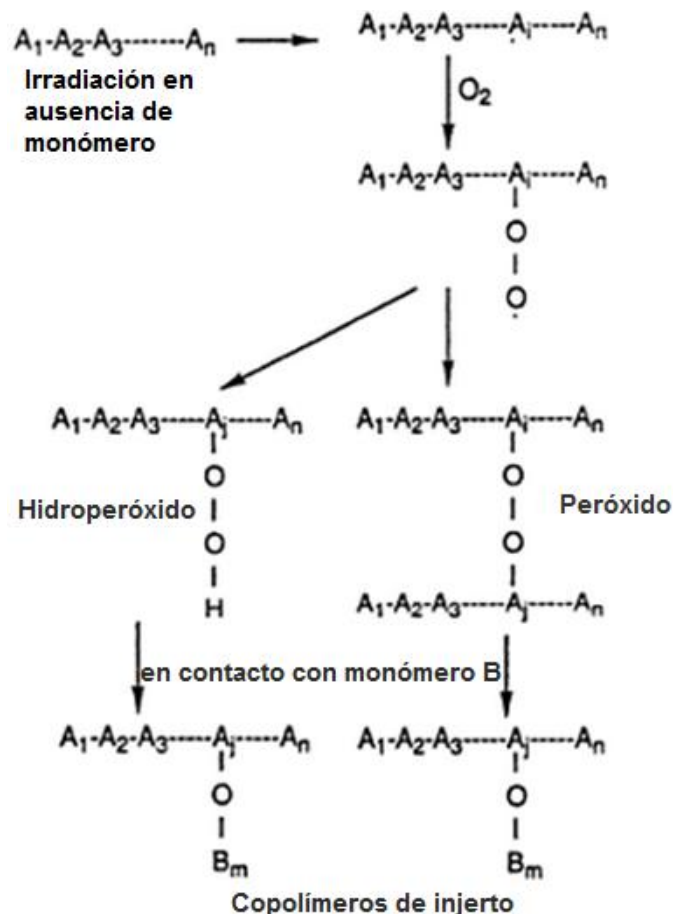
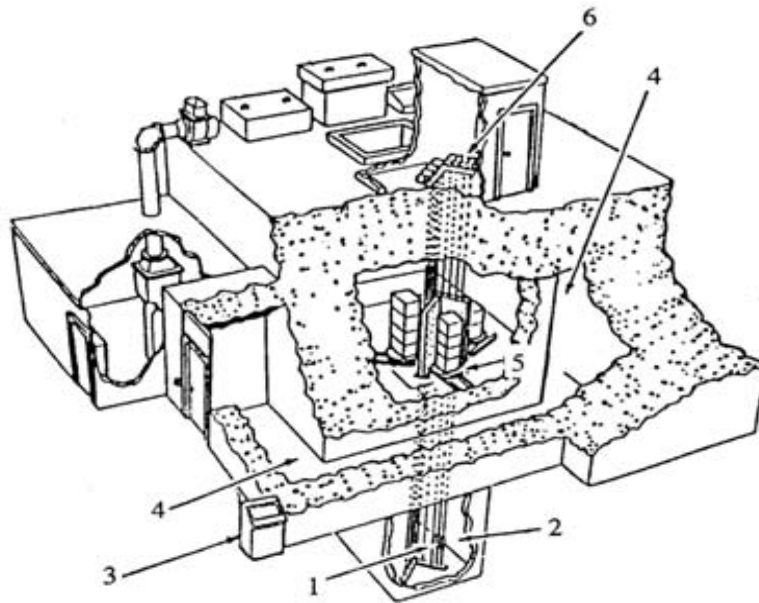


Figura 21 Mecanismo de reacción del método de pre-irradiación oxidativa.

5.3.5 Fuentes de radiación ionizante gamma

5.3.5.1 Generalidades

El uso de las fuentes de radiación gamma que utilizan ^{60}Co como radionúclido se ha vuelto popular en aplicaciones médicas y en la industria. Recientemente, el uso de aceleradores de electrones como fuentes de radiación se está incrementando en estas aplicaciones.⁷ Las fuentes de radiación gamma, consisten en irradiadores con material radiactivo, los cuales son equipos útiles para llevar a cabo los procesos inducidos por la radiación ionizante. En ellas se usa material radiactivo (cobalto-60 o cesio-137) para su uso industrial o para apoyo a la investigación científica. La Figura 22 muestra una representación esquemática del equipo de irradiación utilizado, el cual se encuentra en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.



1. Fuentes de Cobalto-60.
2. Piscina profunda para blindaje de la radiación.
3. Consola de control de todo el sistema del irradiador y de las fuentes.
4. Laberinto de acceso con muros de 2.10 m de espesor y piso falso de seguridad.
5. Ubicación de la cámara de irradiación y sitios de los productos y muestras para irradiar.
6. Control del sistema neumático del movimiento de las fuentes radiactivas.

Figura 22 Esquema del equipo utilizado como fuente de radiación gamma (Gamma beam 651 PT) propiedad del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

El cesio-137 tiene una vida media de 30.1 años; sin embargo, éste es un producto de fisión del uranio-235, el cual no resulta práctico para uso industrial debido al costo y dificultad de las separaciones químicas necesarias para purificarlo, además de su gran solubilidad, lo que genera problemas de fugas.⁸ Por otra parte, el ^{60}Co tiene una vida media de 5.2 años y emite aproximadamente el doble de energía de una fuente de ^{137}Cs , lo anterior aunado a una mayor facilidad de manejo y un menor costo lo vuelven una mejor alternativa como fuente de radiación gamma.

La formación del ^{60}Co se lleva a cabo mediante las siguientes reacciones de captura, en las cuales el ^{59}Co captura un neutrón emitiendo radiación gamma en el proceso.





Alrededor del 99% del isómero de 10 minutos es transformado por transición isomérica al isómero de 5.27 años.⁷ Estas fuentes presentan bajas intensidades de radiación, pero alta profundidad de penetración en el material a irradiar. Los rayos gamma pueden penetrar más de 300 nm.

5.3.5.2 Desintegración radiactiva del ⁶⁰Co

La desintegración radiactiva de un radionúclido se representa gráficamente en un esquema de decaimiento, el cual muestra las formas de decaimiento que tienen lugar en una especie radiactiva, indicando el porcentaje de cada forma de decaimiento y la energía de las radiaciones emitidas.

La desintegración radiactiva del Cobalto-60 se lleva a cabo mediante la emisión de dos partículas β de distinta energía, dichas emisiones dejan al núcleo en un estado excitado, el cual alcanza un estado de menor energía mediante la emisión de un fotón gamma, correspondiente al nivel de excitación provocado por cada partícula. El ⁶⁰Cobalto emite dos fotones gamma, los cuales tienen una energía de 1.25 MeV en promedio (Figura 23).

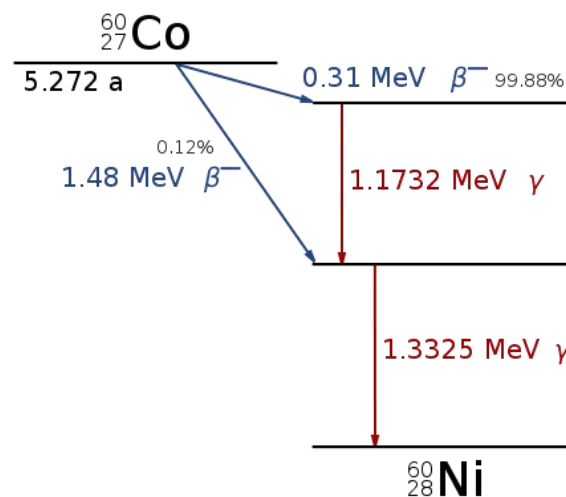


Figura 23 Esquema de decaimiento radiactivo del Co-60.

El electrón volt (eV), se define como la energía que un electrón gana al moverse a través de una diferencia de potencial igual a 1V. Puesto que $1\text{V}=1\text{J/C}$ y como la carga fundamental es igual a $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, un electrón volt está relacionado con el Joule a través de:

$$1eV = 1.6 \times 10^{-19} C V = 1.6 \times 10^{-19} J \quad \text{Ec.22}$$

$$1MeV = 1 \times 10^6 eV \quad \text{Ec.23}$$

Si un material radiactivo contiene N_0 núcleos radiactivos en $t=0$, el número de núcleos que restan después de que ha pasado un tiempo t está dado por:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad \text{Ec.24}$$

Donde λ es la constante de decaimiento o constante de desintegración.

La razón de decaimiento o actividad de una sustancia química está dada por:

$$B = N_0 \lambda e^{-\lambda t} \quad \text{Ec.25}$$

Para la fuente de $^{60}\text{Cobalto}$ del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM:

$$N_0 * \lambda = 54,403 \text{ Ci} = 2.01 \times 10^{15} \text{ Bq (julio 2000)} \quad \text{Ec.26}$$

$$\lambda = 3.65275 \times 10^{-4} \text{ días}^{-1} \quad \text{Ec.27}$$

La vida media $t_{1/2}$ se define como el tiempo que tarda la mitad de un número dado de núcleos radiactivos en decaer:

$$t_{1/2} = 0.693/\lambda \quad \text{Ec.28}$$

5.3.6 Unidades usadas en radiación

Las unidades aceptadas internacionalmente han sido definidas por la Comisión Internacional de Unidades de Radiación, dichas unidades están dadas en el SI y son el Becquerel, el Gray y el Sievert, que tienen basada su definición en el sistema MKS. Las unidades antiguas son el Curie, el Rad y el Rem.⁸

La unidad de la actividad es el Curie (Ci) definido como $1Ci=3.7 \times 10^{10}$ decaimientos/s. La unidad SI de actividad es el Becquerel (Bq) definido como 1 decaimiento/s.

La dosis absorbida de radiación (*rad*, por sus siglas en inglés) es una de las dos unidades utilizadas para medir la cantidad de radiación absorbida por un objeto o una persona, refleja la cantidad de energía que una fuente radiactiva deposita en los materiales a través de los cuales incide. El *rad* es la cantidad de energía (de cualquier tipo de radiación ionizante) depositada en cualquier

material expuesto. Una dosis absorbida de un *rad* significa que 1Kg de material absorbió 10^{-2} J de energía.

La unidad relacionada del sistema internacional (SI) es el *Gray*, donde 1 Gy es equivalente a 100 *rad*.

$$1 \text{ rad} = 0.01 \text{ Gy} \quad (10\text{KGy}=1\text{Mrad}) \quad \text{Ec. 29}$$

De la equivalencia anterior, observamos que 1 *Gray* indica la absorción de 1J de energía por 1 Kg de material ($1\text{Gy} = 1\text{J}/1\text{Kg}$).

5.4 La naturaleza de la luz¹³

Comúnmente se denomina luz a la parte de la radiación electromagnética que puede ser percibida por el ojo humano. En física, el término luz se usa en un sentido más amplio e incluye todo el campo de la radiación conocido como espectro electromagnético, mientras que la expresión luz visible señala específicamente la radiación en el espectro visible. La luz presenta una naturaleza compleja: depende de cómo la observemos se manifestará como una onda o como una partícula. Estos dos estados no se excluyen sino que son complementarios.

5.4.1 Teoría ondulatoria

Esta teoría, desarrollada por Christiaan Huygens, considera que la luz es una onda electromagnética, consistente en un campo eléctrico que varía en el tiempo generando a su vez un campo magnético y viceversa, ya que los campos eléctricos variables generan campos magnéticos (ley de Ampère) y los campos magnéticos variables generan campos eléctricos (ley de Faraday). De esta forma, la onda se auto-propaga indefinidamente a través del espacio con una velocidad de 3×10^8 m/s, con campos magnéticos y eléctricos generándose continuamente. Estas ondas electromagnéticas son sinusoidales (Figura 24), con los campos eléctrico y magnético perpendiculares entre sí y respecto a la dirección de propagación.

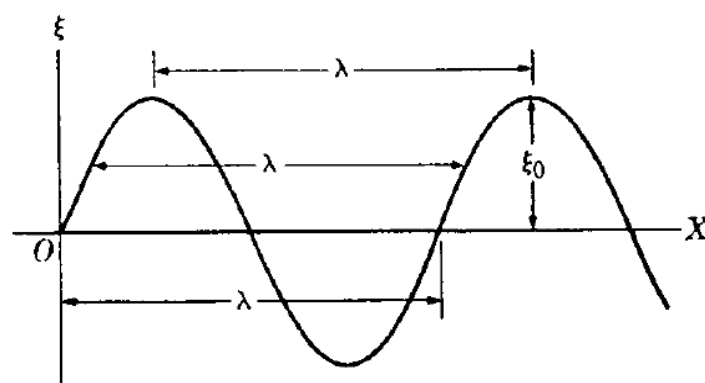


Figura 24 Onda armónica.

El desplazamiento de la onda puede ser representado por la ecuación 30:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen} \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T} \right) \right] \quad \text{Ec.30}$$

La constante ε_o se llama amplitud de la onda, y representa el máximo valor del desplazamiento. La constante λ es la longitud de onda, finalmente T es denominada periodo de la onda y representa el tiempo que le toma a la onda recorrer una distancia igual a su longitud de onda. La relación entre la longitud de onda y el periodo se denomina velocidad de fase y está dada por:

$$v = \lambda/T \quad \text{Ec.31}$$

Se puede expresar la ecuación 30 de forma más conveniente definiendo otras dos variables; el número de onda k y la frecuencia angular ω .

$$K = 2\pi/\lambda \quad \text{Ec.32}$$

$$\omega = 2\pi/T \quad \text{Ec.33}$$

De este modo podemos reescribir la ecuación 30 como:

$$\varepsilon = \varepsilon_o \text{sen}[kx - \omega t] \quad \text{Ec.34}$$

La ecuación anterior es conocida como Ecuación General de Onda. La frecuencia de una onda armónica es igual al número de veces que una cresta (o cualquier otro punto de la onda) pasa por un punto fijo cada segundo. La frecuencia se relaciona con el periodo en la forma:

$$F = 1/T \quad \text{Ec.35}$$

La unidad más común para F es s^{-1} ó Hertz (Hz). La unidad correspondiente para T es el segundo.

5.4.2 Teoría corpuscular

La teoría corpuscular estudia la luz como si se tratase de un torrente de partículas sin carga y sin masa llamadas fotones, capaces de transportar todas las formas de radiación electromagnética. Esta interpretación resurgió debido a que, la luz, en sus interacciones con la materia, intercambia energía sólo en cantidades discretas (múltiplos de un valor mínimo) de energía, denominadas cuantos. Este hecho es difícil de combinar con la idea de que la energía de la luz se emita en forma de ondas, pero es fácilmente visualizado en términos de corpúsculos de luz o fotones. Existen 3 efectos que demuestran el carácter corpuscular de la luz; la radiación de cuerpo negro, el efecto fotoeléctrico y el efecto Compton.

A principios del siglo XX, Max Planck postuló que la luz de frecuencia ν es absorbida por múltiplos enteros de un cuanto de energía igual a $h\nu$ (Ec.36) donde h es una constante física universal llamada Constante de Planck.

$$E = h\nu \quad \text{Ec.36}$$

5.4.3 El Espectro Electromagnético

Las ondas electromagnéticas cubren una amplia gama de frecuencias (o longitudes de onda) y pueden clasificarse de acuerdo con el esquema mostrado en la Figura 25. Como puede observarse en ella, el espectro visible constituye una pequeña parte del espectro total de radiación, gran parte de la radiación que nos rodea no puede ser vista, pero puede ser detectada por instrumentos de medición. El espectro electromagnético mostrado en dicha figura abarca desde longitudes de onda muy cortas (radiación gamma y rayos X) hasta longitudes de onda muy largas (incluyendo microondas y ondas de radio). La energía asociada con un segmento dado del espectro es proporcional a su frecuencia. La ecuación 36 describe esta relación, la cual provee la energía acarreada por un fotón de una longitud de onda dada.¹⁴

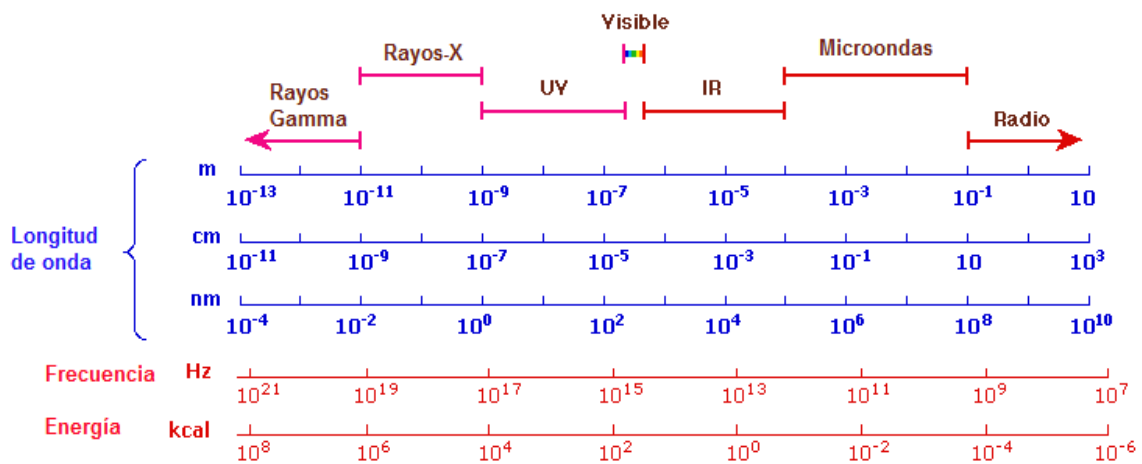


Figura 25 El Espectro Electromagnético.

5.5 Espectroscopía UV-Visible y luminiscencia

5.5.1 Introducción

Para entender porque algunos compuestos tienen color y otros no, y para determinar la relación de conjugación con color, debemos hacer mediciones precisas de absorción de luz a diferentes longitudes de onda cerca de la parte visible del espectro. Los espectrómetros ópticos comerciales permiten que dichos experimentos sean llevados a cabo con facilidad, y generalmente proveen las porciones de ultravioleta cercano y visible del espectro.

La región visible del espectro comprende energías de fotones de 36 a 72 Kcal/mol y la región de UV cercano, hasta 200nm, extiende este rango de energía hasta 143 Kcal/mol.

Las energías mencionadas anteriormente son suficientes para promover o excitar un electrón molecular a un orbital de mayor energía. Consecuentemente, la espectroscopía de absorción se lleva a cabo en esta región. En la Figura 26 se muestra un diagrama que muestra los diversos tipos de excitación electrónica que pueden ocurrir en moléculas orgánicas. De las 6 transiciones mostradas, solamente las dos de menor energía (extremo izquierdo) se logran por energías disponibles en el espectro de 200 a 800nm.

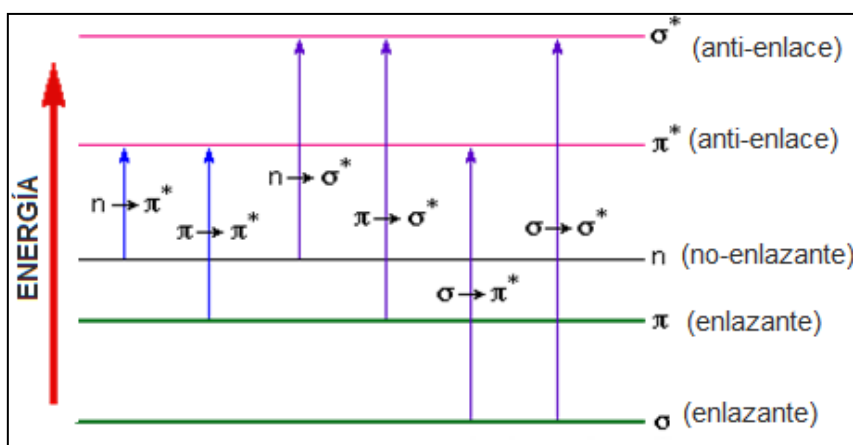


Figura 26 Tipos de excitación electrónica en moléculas orgánicas.

Como regla general, la promoción electrónica favorecida energéticamente será del último orbital molecular ocupado (HOMO) al orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) y la especie resultante se llama estado excitado. Cuando una molécula es expuesta a luz que tiene una energía que se ajusta a la de

una transición electrónica en una molécula, algo de la energía de la luz será absorbida para promover un electrón a un orbital de mayor energía. Un espectrómetro óptico registra las longitudes de onda a las cuales ocurre la absorción, junto con el grado de absorción de cada longitud de onda. El espectro resultante es presentado como una gráfica de absorbancia (A) contra longitud de onda (λ).¹⁴

5.5.2 Diagrama de Jablonski o de transiciones energéticas¹⁵

Como se mencionó en la sección anterior, la absorción de luz (fotones) por una población de moléculas induce el paso de electrones del nivel electrónico basal simple S_0 a un estado excitado S_n ($n \geq 1$). En el estado excitado, una molécula es energéticamente inestable y por lo tanto tiende a retornar a su estado base S_0 . Esto será conseguido siguiendo dos pasos sucesivos:

- La molécula en estado excitado S_n disipará parte de la energía en el ambiente que la rodea alcanzando así el estado excitado más bajo S_1 .
- Del estado excitado S_1 la molécula alcanzará el estado base S_0 vía diferentes procesos competitivos:
 - a) Emisión de un fotón con una constante de velocidad radiativa K_r . La emisión de un fotón es llamada fluorescencia.
 - b) La energía absorbida por la molécula es disipada en el medio como calor. Este tipo de energía es no radiativa y ocurre con una constante de velocidad K_i .
 - c) Las moléculas excitadas pueden ceder su energía a moléculas cercanas. Esta transferencia de energía ocurre con una constante de velocidad K_t (transferencia de energía a distancia).
 - d) Ocurre un pasaje transitorio al estado triplete excitado T_1 de menor energía que S_1 con una constante de velocidad K_{isc} . El estado triplete es energéticamente inestable. Por lo tanto, la relajación de la molécula ocurrirá por medio de diferentes fenómenos competitivos:
 - Emisión de un fotón con una constante de velocidad K_p . Este fenómeno es llamado fosforescencia.
 - Disipación de energía no radiativa con una constante de velocidad K'_i .
 - Transferencia de energía a otra molécula (K'_t) o por colisión (K'_q).

Las transiciones $S \rightarrow S$ ó $T \rightarrow T$ son llamadas conversiones internas. La transición $S_1 \rightarrow T_1$ es llamada cruce inter-sistema.

Las moléculas que absorben fotones son llamadas cromóforos, y un cromóforo que emite un fotón es llamado un fluoróforo. Posteriormente, se hablará más a detalle de este tipo de moléculas.

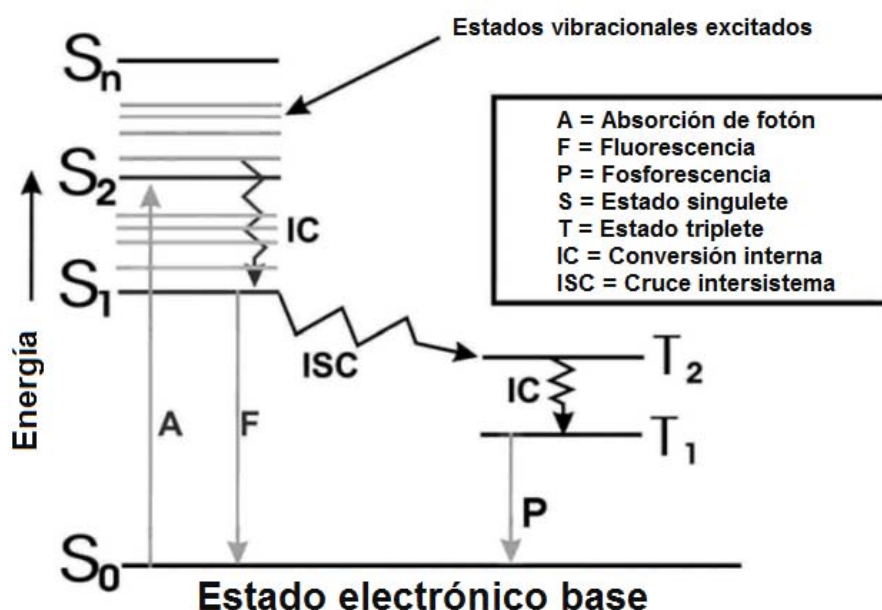


Figura 27 Diagrama de Jablonski de transiciones electrónicas.

Las transiciones descritas en el diagrama de Jablonski (Figura 27) se llevan a cabo en moléculas químicas y por lo tanto están relacionadas con los átomos que constituyen dichas moléculas. Los electrones de estas moléculas son responsables de las transiciones mostradas en el diagrama de Jablonski. Por esta razón, este diagrama también es llamado diagrama de transiciones electrónicas.

Los estados triplete y singulete dependen del número cuántico de espín del electrón. De acuerdo con el Principio de Exclusión de Pauli, dos electrones dentro de un orbital definido no pueden tener iguales sus cuatro números cuánticos y por lo tanto diferirán únicamente en su número de espín. Pueden atribuirse dos números de espín a un electrón, $+1/2$ y $-1/2$. Por lo tanto, dos electrones que pertenezcan al mismo orbital tendrán espín opuesto. Un parámetro llamado Multiplicidad toma en cuenta lo anterior y se define como:

$M = 2S + 1$ Donde S es la magnitud del espín neto para toda la molécula o átomo.

Cuando una molécula tiene todos sus electrones apareados en orbitales con sus espines en direcciones opuestas (Figura 28a), el espín total de la molécula es cero ($S=0$) y la molécula está en estado singulete ($2S+1=1$). El estado base, o no excitado de muchas moléculas es singulete. Tras la excitación un electrón absorbe energía y brinca a un orbital superior, existiendo en esta nueva configuración dos posibilidades:

La primera es que los espines de los dos electrones (que ahora están en orbitales diferentes) estén en direcciones opuestas, como lo estaban cuando estaban apareados en el estado basal (Figura 28b), en cuyo caso $S=1/2+(-1/2)=0$ y por lo cual $M=2(0)+1=1$ y el estado es denominado singulete excitado.

La segunda es que los dos electrones tengan sus espines en la misma dirección lo que es denominado un estado triplete ya que: $S=1/2+1/2=1$, y $M=2(1)+1=3$ (Figura 28c).

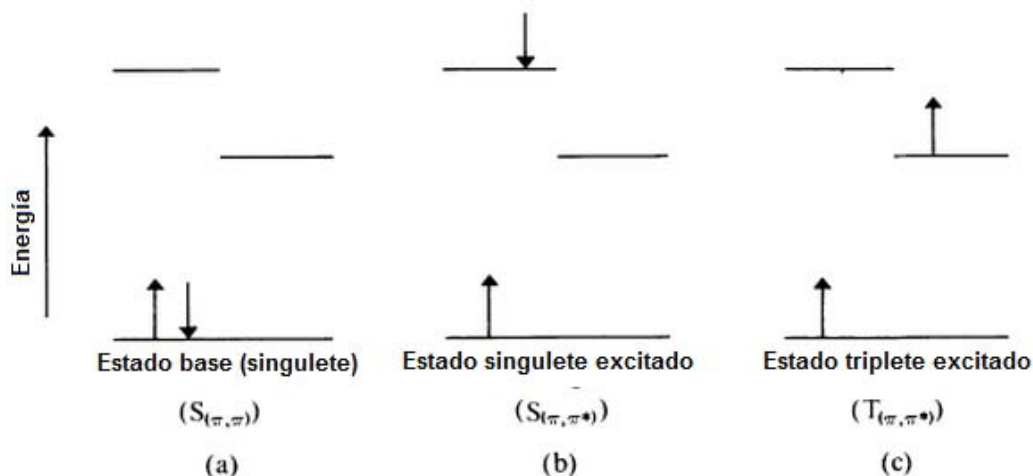


Figura 28 Efecto de la luz en un par de electrones en un orbital molecular. Las flechas indican las direcciones de los espines del electrón con respecto al campo magnético local. (a) En el estado base, los dos electrones en un orbital lleno tienen sus espines en direcciones opuestas. (b) La absorción de un fotón puede causar que la molécula vaya a un estado singulete excitado donde los espines de los electrones sigan estando en direcciones opuestas. (c) En un estado triplete excitado, los espines de los dos electrones están en la misma dirección.

Debido a que los electrones se encuentran en orbitales diferentes, sus espines pueden estar en la misma dirección sin violar el Principio de Exclusión de Pauli. Una regla importante, enunciada primero por Hund, basada en observaciones empíricas, y después explicada usando mecánica cuántica, es que el nivel con mayor multiplicidad de spin tiene la menor energía. Por lo tanto, un estado triplete excitado es de menor energía que su correspondiente estado excitado singulete.¹⁶

5.6 Cromóforos

La parte de una molécula que contiene los electrones involucrados en las transiciones electrónicas que originan la absorción de radiación EM es llamada cromóforo. La longitud de onda del máximo del espectro de absorción de un cromóforo se denomina $\lambda_{\text{máx}}$. (Longitud de onda máxima de absorción). Generalmente, la absorción se da en moléculas que poseen un grupo donador y un grupo aceptor de electrones.⁸ En los cromóforos conjugados los electrones “saltan” entre los niveles de energía que son orbitales moleculares pi, creados por una serie de enlaces dobles y simples alternados, a menudo en sistemas aromáticos. Aunque existen cromóforos no conjugados estos muestran absorciones de alta energía (baja longitud de onda) con valores de intensidad bajos, sin embargo, gran parte de estas absorciones se pierden en absorciones de oxígeno atmosférico.¹⁷ Las Tablas 1 y 2 muestran las longitudes de onda de absorción de distintos cromóforos así como el tipo de transición correspondiente.

Tabla 1 Longitudes de onda de absorción de cromóforos simples, no conjugados.

$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm) aprox.	Cromóforo	Transición que causa la absorción
150	Electrones de enlace σ de C-C ó C-H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
185-195	Pares de electrones libres de -X: (X=N,O,S)	$n \rightarrow \sigma^*$
300	C=O:	$n \rightarrow \pi^*$
190	Pares de electrones libres	$n \rightarrow \sigma^*$
190	Electrones π enlazados de C=C aislado	$\pi \rightarrow \pi^*$

En la Tabla 2 puede observarse que solamente las entidades moleculares que pueden absorber luz en la región de 200 a 800 nm son funciones de electrones pi y heteroátomos, que tengan pares de electrones no enlazantes de capa de valencia. Tales grupos absorbentes son llamados cromóforos.

Tabla 2 Longitud de onda máxima de absorción y transición correspondiente de algunos cromóforos.

Cromóforo	Ejemplo	Excitación	λ_{\max} (nm)	ϵ	Disolvente
C=C	Eteno	$\pi \rightarrow \pi^*$	171	15	hexano
C \equiv C	1-Hexino	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10	hexano
C=O	Etanal	$n \rightarrow \pi^*$	290	15	hexano
		$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10	hexano
N=O	Nitro-metano	$n \rightarrow \pi^*$	275	17	etanol
		$\pi \rightarrow \pi^*$	200	5	etanol
C-X X=Br	Bromuro de metilo	$n \rightarrow \sigma^*$	205	200	hexano
X=I	Yoduro de metilo	$n \rightarrow \sigma^*$	255	360	hexano

Con excepción de la transición de alta energía $\sigma \rightarrow \sigma^*$ de los sistemas alquílicos saturados, estas transiciones requieren, ya sea un par libre o enlace π del cual pueda ser promovido un electrón. De hecho los espectros UV generalmente son de interés solo si el sistema es insaturado. Cromoforos con el mayor grado de insaturación dan lugar a absorciones más intensas a mayores longitudes de onda (menores energías).

Podemos mostrar las transiciones electrónicas usando diagramas de orbitales moleculares. Por ejemplo, en la Figura 29 se muestra la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del eteno $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. En dicha figura podemos ver que la radiación UV a 190 nm provee la energía requerida (626.3 KJ/mol) para promover un electrón enlazante del orbital de enlace π (el orbital molecular ocupado más alto, HOMO por sus siglas en inglés) al orbital de anti-enlace π^* (el orbital molecular desocupado más bajo, LUMO por sus siglas en inglés) resultando el estado excitado del eteno, en el cual los electrones π están desapareados y el HOMO es ahora el orbital de anti-enlace π^* .

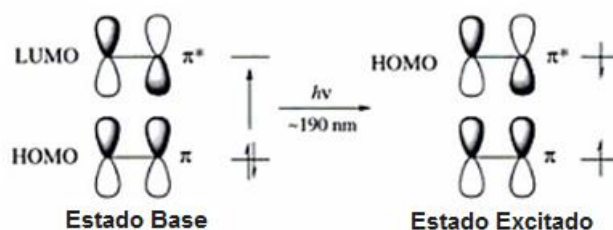
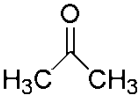
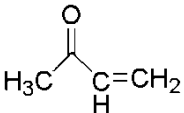


Figura 29 Transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del eteno.

La intensidad de la mayor absorción y por lo tanto el valor de ϵ aumenta a medida que aumente la longitud del cromóforo. Sistemas con mayor grado de conjugación tendrán bandas de absorción de mayor intensidad con valores de ϵ más grandes. El aumento en la conjugación disminuye la diferencia de energía entre el HOMO y LUMO de un sistema particular, lo que significa que se requiere menos energía para promover un electrón a un nivel de mayor energía. Debido a que transiciones de energía más bajas aparecen a mayores longitudes de onda, resulta que, en general, entre más largo es el cromóforo, mayor la longitud de onda del máximo de absorción.

La Tabla 3 muestra el efecto de la conjugación en el espectro UV-Vis de un cromóforo simple, en ella podemos ver que la metil vinil cetona tiene mayores $\lambda_{\text{máx}}$ y ϵ para ambas bandas de absorción.

Tabla 3 Efecto de la conjugación en un cromóforo simple.

	Propanona (Acetona)	But-3-en-2-ona (Metil vinil cetona MVC)
		
Transición	$\lambda_{\text{máx}}$ (ϵ)	$\lambda_{\text{máx}}$ (ϵ)
$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)	187 nm (900)	219 nm (3600)
$n \rightarrow \pi^*$ (C=O)	270 nm (15)	324 nm (24)

Una absorción intensa por encima de 210 nm indica la presencia de un sistema conjugado, y entre mayor sea la longitud de onda, más largo el cromóforo.

El β -caroteno encontrado en las zanahorias (Figura 30) es el ejemplo clásico para ilustrar como un cromóforo alargado produce una absorción a una longitud de onda mayor. El β -caroteno tiene 11 enlaces π conjugados, lo que conlleva a una diferencia de energía mucho menor entre los orbitales moleculares π y π^* que para un enlace doble aislado. Esto se traslada a una serie de absorciones débiles hasta en 500 nm: en la región visible del Espectro Electromagnético (Figura 31).

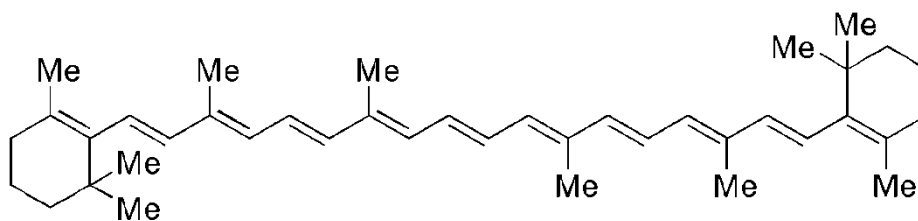


Figura 30 Estructura del pigmento de color naranja β -caroteno ($\lambda_{\text{máx}}$ 426,451 y 483 nm).

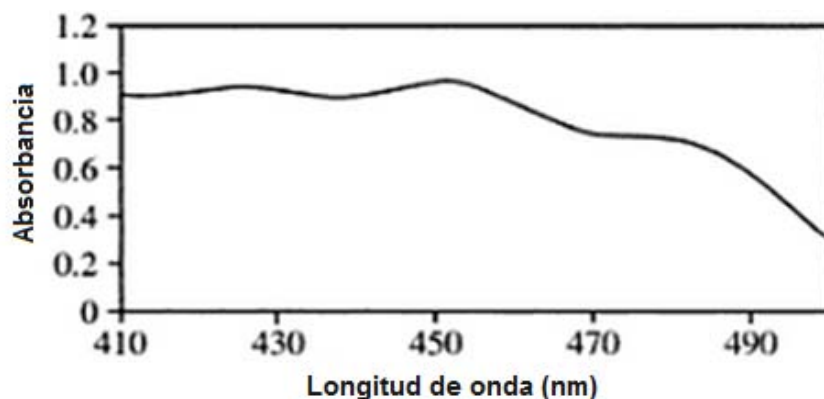


Figura 31 Espectro UV del B-caroteno (5.8×10^{-3} mol/L en etanol) a alta longitud de onda.

Cuando luz blanca (luz de todas longitudes de onda del visible) es pasada a través de una solución de un compuesto que absorbe en la región visible, el compuesto absorbe luz de la longitud de onda (energía) apropiada para promover un electrón y refleja la luz restante. El color que percibimos es la luz reflejada y es complementaria en color a la luz que fue absorbida. La Tabla 4 muestra la relación entre la luz absorbida y el color reflejado (percibido) y la longitud de onda.

Tabla 4 Relación entre el color absorbido y el reflejado (percibido).

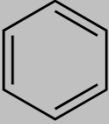

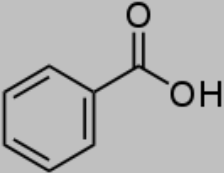
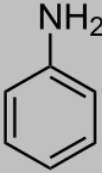
Color percibido del compuesto	Color absorbido por el compuesto	Longitud de onda de la luz absorbida (nm)
Verde-amarillo	Violeta	400-424
Amarillo	Azul	424-491
Rojo	Verde	491-570
Azul	Amarillo	570-585
Verde-azul	Naranja	585-647
Verde	Rojo	647-700

Después de la absorción del color verde-azul de la luz blanca (el β -caroteno absorbe luz de longitud de onda hasta cerca de 500nm) el color

complementario (rojo-amarillo) permanece para ser reflejado y percibido por nuestros ojos, por lo tanto el β -caroteno se ve de un color naranja intenso y se encuentra en altas concentraciones en las zanahorias.

Un cromóforo no está extendido solamente por conjugación; la presencia de un sustituyente electro-donador en un anillo aromático, también tiene el efecto de aumentar la longitud de onda de absorción como podemos ver en la Tabla 5.¹⁷ En dicha tabla se puede ver como los sustituyentes con pares libres de electrones en el átomo enlazado al anillo aromático (por ejemplo OH, NH₂) amplían el cromóforo por resonancia de los electrones del par libre en el anillo aromático, en general, contribuyen a un incremento en $\lambda_{\text{máx}}$ y en ϵ , y tienen un efecto similar al de la conjugación (por ejemplo CO₂H).

Tabla 5 Efecto de la conjugación y sustituyentes electro-donadores en la longitud de onda de absorción.

Nombre	Benceno	Fenol	Ácido Benzoico	Anilina
Estructura				
Solvente	Ciclohexano	Etanol	Metanol	Agua
$\lambda_{\text{max/nm}}$ (ϵ)	203 (7,500)	220 (6,150)	230 (11,900)	230 (8,600)
Efecto del sustituyente	NA	Electrodonador. Conjugado	Electroatractor. Conjugado	Electrodonador. Conjugado

5.7 7-Hidroxicumarina

5.7.1 Propiedades generales

Las cumarinas son productos naturales que poseen la estructura indicada en la Figura 32. Pertenecen al grupo de compuestos conocidos como benzopironas, consistentes en un anillo bencénico unido a una pirona (un anillo heterocíclico de seis miembros que contienen un átomo de oxígeno y cinco carbonos sp^2). Las cumarinas son utilizadas en los campos de la biología, la medicina y la ciencia de polímeros.¹⁸ Su estructura electrónica les da sus características propiedades fluorescentes, ya que tienen varios centros fotoactivos.

En los seres humanos el principal metabolito tipo cumarina es la 7-hidroxicumarina (7-HC), que se encuentra en el plasma como el glucurónido principalmente. La 7-HC se llama también Umbeliferona, por haber sido aislada por primera vez a partir de resinas de umbelíferas, que son una gran familia de plantas herbáceas. Este producto natural se encuentra en plantas muy conocidas de esta familia como la zanahoria o la belladona.

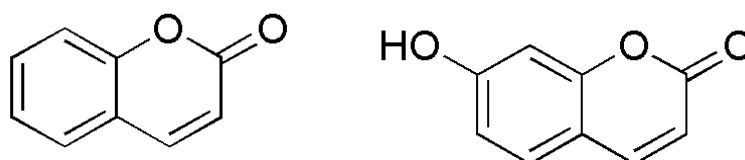


Figura 32 Estructura de la cumarina (izquierda) y su derivado la 7-HC (derecha).

La 7-HC es una sustancia cristalina sólida blanco-amarillenta que tiene baja solubilidad en agua pero alta solubilidad en etanol. El hecho de que absorba fuertemente luz ultravioleta ($\lambda_{m\acute{a}x} = 300, 305$ y 325 nm) que se disipa como luz de fluorescencia en el rango UV-Visible del espectro electromagnético, hace que se use para absorber rayos ultravioleta en cremas o lociones solares y para dar brillo óptico a tejidos, así como en aplicaciones de carácter técnico como láseres de colorante. Esta cumarina y otros compuestos relacionados, presentan actividades biológicas de importancia terapéutica, entre las cuales destaca su capacidad para reducir el tamaño de tumores, por lo que se usan en fármacos anti-cáncer. Dadas sus múltiples aplicaciones, a pesar de poder ser extraídas de plantas, se han desarrollado diversos procedimientos de síntesis química.

5.7.2 Absorción UV

La 7-HC posee dos centros fotoactivos; un grupo hidroxilo ligeramente ácido y un grupo carbonilo ligeramente básico.¹⁹ En esta molécula altamente conjugada, el grupo hidroxilo cumple con el papel de electrodonador (debido a sus dos pares libres), mientras que el grupo carbonilo funge como grupo electroattractor. La Figura 33 muestra el espectro de absorción de la 7-HC en etanol y en dioxano.²⁰

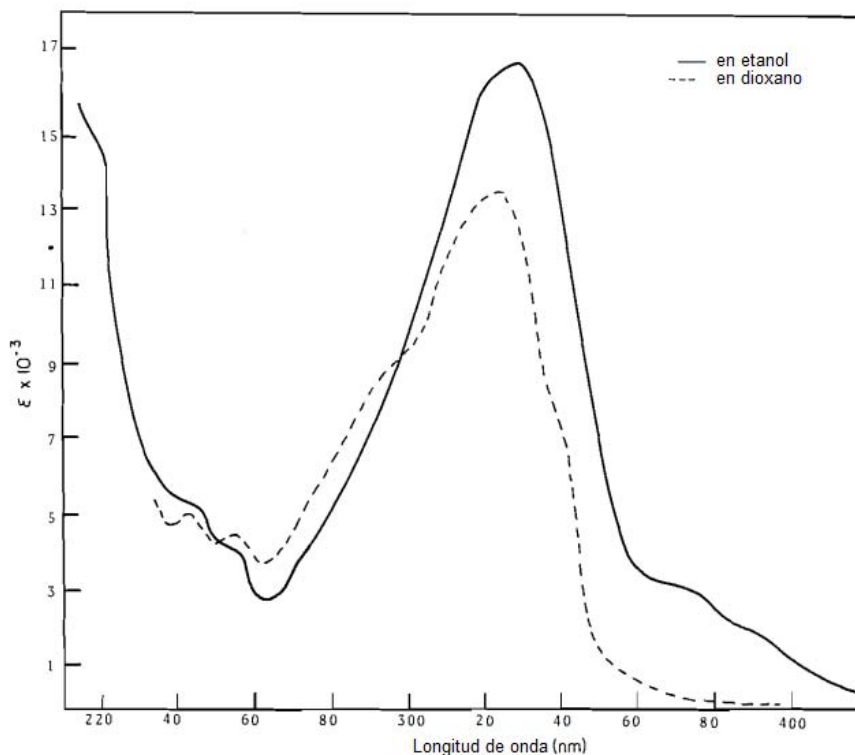


Figura 33 Espectro de absorción electrónica de la 7-HC.

Como puede verse en la Figura 33, la 7-HC absorbe fuertemente en la región comprendida entre 280 y 350 nm con una longitud máxima de absorción en 325 nm. Se piensa que la banda intensa, ancha y asimétrica representa dos transiciones que se están traslapando. La presencia de un hombro al final de la banda a longitud de onda corta, es muy evidente. Las bandas observadas representan transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, la transición $n \rightarrow \pi^*$ es poco intensa y está enmascarada por la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, que es más intensa.²⁰ Algunos investigadores han propuesto que las formas polares, como las del tautómero mostrado en la Figura 34, son las que más contribuyen a la estructura de la 7-

HC, tanto en el estado basal como en el estado excitado (principalmente en éste último).

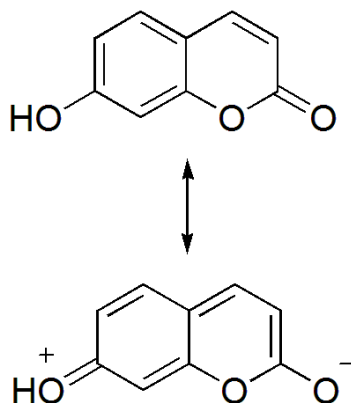


Figura 34 Representación de las especies: neutra y tautomérica de la 7-HC.

Otros investigadores²¹ estudiaron también el espectro de absorción de la 7-HC, pero en soluciones con diferentes contenidos de agua, el espectro de absorción no mostró cambios notables cuando se varió el contenido de agua entre 0 y 90%. En la Figura 35 se muestran dos de los espectros que se obtuvieron.

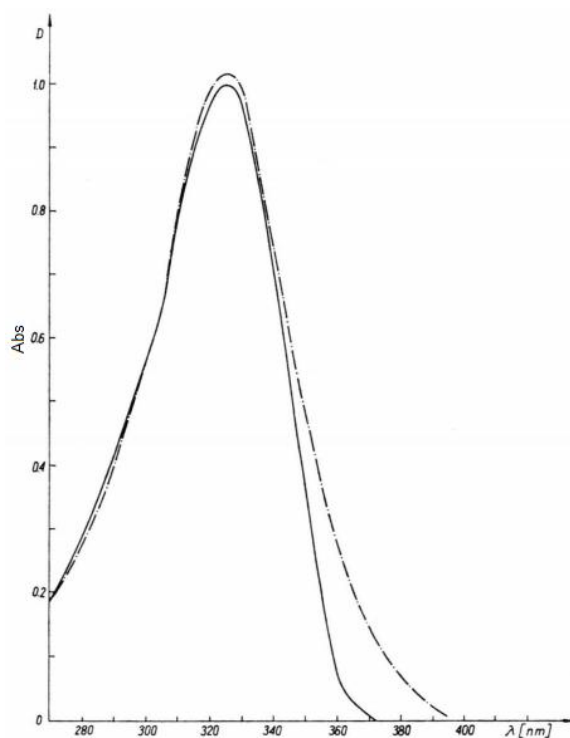


Figura 35 Espectro de absorción electrónica de la 7-HC.

El patrón de absorción de la 7-HC se preserva en disolventes apróticos tanto de alta polaridad como de baja polaridad (DMF y cloroformo) así como en disolventes donadores de protones (Tabla 6).¹⁹

Tabla 6 Longitudes máximas de absorción de la 7-HC en distintos disolventes.¹⁹

Solvente	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)
DMF	325
Cloroformo	325
Agua	325
Etanol	326
Metanol	323

5.7.3 Fluorescencia

La fluorescencia de las cumarinas es muy sensible a la posición y a la naturaleza de los sustituyentes sobre el anillo de la benzopirona. Así, la cumarina presenta una fluorescencia muy débil, la 3-hidroxycumarina y la 4-hidroxycumarina fluorescen en la región UV, mientras que las 5, 6 y 7-hidroxycumarinas presentan elevada fluorescencia en el visible. La fluorescencia de todos los derivados de cumarinas es muy sensible a los cambios en la polaridad del entorno (disolventes y pH), modificándose la posición de los máximos de absorción y de emisión como la intensidad de fluorescencia. La Tabla 7 resume las longitudes máximas de fluorescencia de la 7-HC en distintos disolventes.

Tabla 7 Longitudes máximas de fluorescencia de la 7-HC en diferentes disolventes.¹⁹

Solvente	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)
DMF	400
Cloroformo	396
Agua	456
Etanol	400
Metanol	400

6. Técnicas de caracterización

6.1 Espectroscopía de Infrarrojo

6.1.1 *Fundamento de la técnica*

La absorción de radiación en la región del IR produce cambios en las vibraciones de los enlaces de una molécula, ésta vibra constantemente, sus enlaces se alargan y contraen unos respecto a otros. Dependiendo el grupo de átomos (grupo funcional) involucrados en la absorción, estas vibraciones de estiramiento o flexión ocurren en determinadas frecuencias dando origen a bandas de absorción características que son prácticamente las mismas de un compuesto a otro. Cuando luz IR de una frecuencia característica incide en una molécula, la energía es absorbida y la amplitud de dicha vibración aumenta. Un espectro de infrarrojo se obtiene cuando la frecuencia de vibración molecular de un grupo de átomos corresponde a la frecuencia de la radiación infrarroja absorbida.²² Esta información es de inmensa ayuda ya que el espectro IR es una propiedad altamente característica de cada compuesto orgánico.¹⁰

6.1.2 *Instrumentación y Funcionamiento*²³

Un instrumento FT-IR usa un sistema llamado interferómetro para coleccionar un espectro. El interferómetro consiste de una fuente, un divisor de haz, un espejo fijo, un espejo móvil, un laser y un detector (Figura 36). La energía va de la fuente al divisor de haz el cual separa el haz en dos partes. Una parte es transmitida al espejo móvil, la otra es reflejada en un espejo fijo. El espejo móvil se mueve hacia adelante y hacia atrás a una velocidad constante. Los dos haces son reflejados por los espejos y se recombinan en el divisor de haz. El haz del espejo móvil viaja una distancia diferente a la del haz reflejado por el espejo fijo. Cuando los haces se combinan se crea un patrón de interferencia, ya que algunas longitudes de onda se recombinan constructivamente y otras destructivamente. Posteriormente el interferograma va del divisor de haz a la muestra, donde una parte de la energía es absorbida y otra transmitida. Aquí es donde frecuencias específicas de energía, características de la muestra, son absorbidas.

La porción transmitida alcanza el detector para su medición final. La señal medida es digitalizada y mandada a la computadora, donde se lleva a cabo la

transformación de Fourier. El espectro final de IR entonces se presenta al usuario para su interpretación y análisis.²⁴

Debido a la necesidad de tener una escala relativa de intensidad de absorción es necesario medir un espectro base. Este es normalmente una medida sin muestra en el haz. Este puede compararse con la medición con muestra en el haz para determinar el porcentaje de Transmitancia (%T).

El eje X de un espectro FT-IR representa el número de onda y sus unidades son cm^{-1} . Esta unidad es producto del algoritmo de transformación de Fourier operando en el interferograma y es el recíproco de la longitud de onda de la luz medida en centímetros en un punto del espectro infrarrojo.

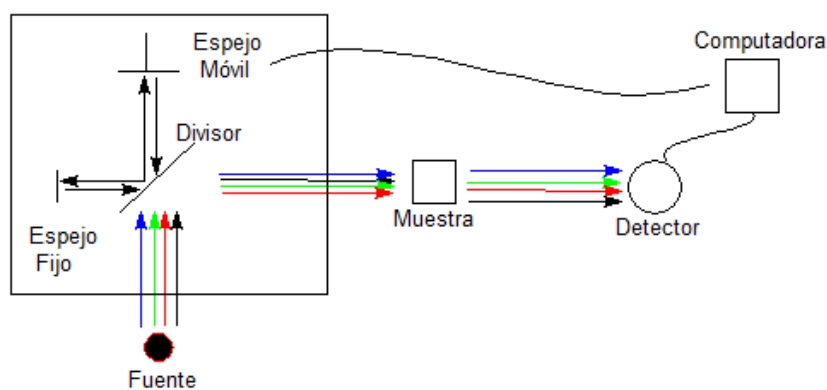


Figura 36 Diagrama de un equipo de FT-IR.

6.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)²⁵

6.2.1 Fundamento de la técnica

La espectroscopía RMN es una de las principales técnicas utilizadas para obtener información química, electrónica y estructural de las moléculas. El fenómeno de RMN está basado en el hecho de que los núcleos de los átomos poseen propiedades que pueden ser utilizadas para obtener información química.

El núcleo de muchos isótopos elementales tiene un espín característico (I). Algunos núcleos tienen espines enteros ($I=1,2,3\dots$) otros tienen espines fraccionales ($I=1/2,3/2,5/2\dots$) y algunos no tienen espín, $I=0$ por ejemplo en ^{12}C , ^{16}O y ^{32}S ya que todos sus espines están apareados unos con otros, de

modo que el núcleo no tiene un espín total. Los isótopos de particular interés y uso para los químicos orgánicos son ^1H , ^{13}C , ^{19}F and ^{31}P los cuáles tienen espín igual a $1/2$.

Un núcleo con espín $1/2$ tendrá dos orientaciones posibles. Como muestra la Figura 37, en ausencia de un campo magnético externo B_0 , estas orientaciones son de igual energía. Sin embargo cuando se aplica un campo magnético, los niveles de energía se separarán. Donde cada nivel representa un número cuántico m . El momento magnético del estado de menor energía ($+1/2$) está alineado con el campo externo y se dice que tiene orientación α , mientras que el estado de espín de mayor energía ($-1/2$) está opuesto al campo externo y se dice que tiene orientación β . La diferencia de energía entre los dos estados de espín depende de la fuerza del campo magnético externo, lo anterior puede apreciarse en la Figura 37.

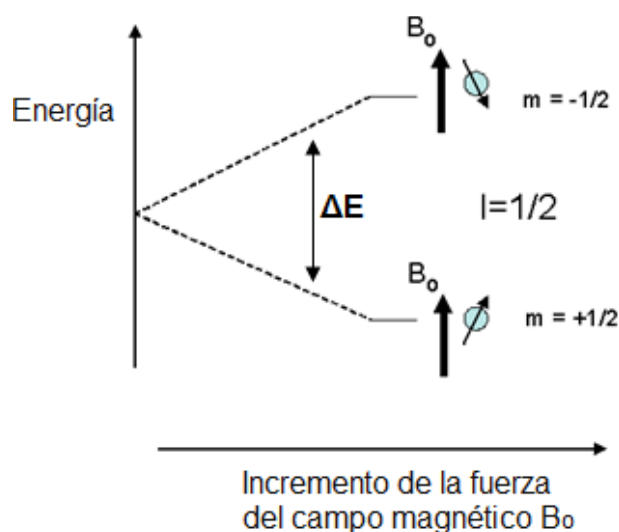


Figura 37 Niveles energéticos bajo la influencia de un campo magnético externo.

Para propósitos de RMN la diferencia de energía entre estos dos niveles está dada normalmente en unidades de frecuencia (MHz), que usualmente varían entre 20 y 900 MHz, dependiendo del campo magnético aplicado y del núcleo estudiado.

La irradiación de una muestra con energía de radiofrecuencia correspondiente a la separación energética de los estados de espín de un conjunto de núcleos

específico causará la excitación y transición de los núcleos en el estado $+1/2$ al estado $-1/2$.

Cuando los núcleos excitados en la orientación beta comienzan a relajarse de vuelta a la orientación alfa, se crea un campo magnético fluctuante. Este campo fluctuante genera una corriente en una bobina receptora colocada alrededor de la muestra. La corriente se convierte electrónicamente en un pico. Es decir que en realidad es la relajación la que genera el pico en un espectro RMN, no la excitación.

En principio se observará un pico para cada núcleo magnéticamente distinto en una molécula. Esto sucede porque los núcleos que no estén en situaciones estructurales idénticas no experimentan el campo magnético externo en la misma medida. Los núcleos están protegidos o desprotegidos debido a pequeños campos locales generados por los electrones circulantes sigma, pi y pares libres. Por lo tanto, debido a este apantallamiento, el campo percibido es menor (o mayor) y la frecuencia de radiación electromagnética necesaria para inducir una transición $\alpha \rightarrow \beta$ debe ser menor (o mayor) dependiendo del ambiente químico que rodee a cada núcleo.

6.2.2 Instrumentación y Funcionamiento

Para empezar, el espectrómetro de RMN debe ser sintonizado a un núcleo específico, por ejemplo, para protón ^1H . El procedimiento para obtener el espectro varía, pero el más simple, es conocido como método de onda continua. En la Figura 38 se muestra un espectrómetro típico de onda continua.

Durante la operación, se coloca una solución de la muestra a analizar en un tubo de vidrio de 5 mm uniforme que está orientado entre los polos de un imán potente, y se hace girar para promediar las variaciones de campo magnético, así como imperfecciones del tubo. La radiación de radiofrecuencia de energía apropiada se emite en la muestra a partir de una bobina de antena (de color rojo). Una bobina receptora rodea el tubo de la muestra, y la emisión de energía de radiofrecuencia absorbida es monitoreada por los dispositivos electrónicos y una computadora. El espectro de RMN se adquiere variando o barriendo el campo magnético en un pequeño intervalo mientras se observa la señal de radiofrecuencia de la muestra. Una técnica igualmente eficaz consiste

en variar la frecuencia de la radiación de radiofrecuencia manteniendo el campo externo constante.

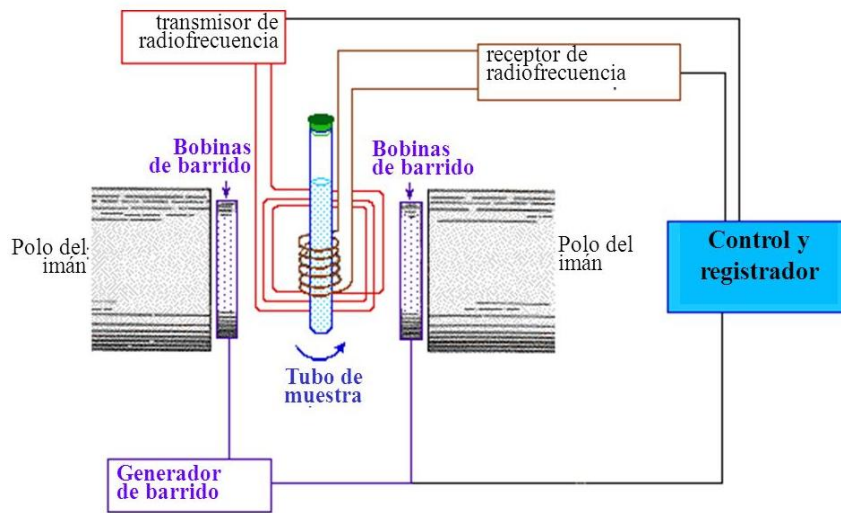


Figura 38 Equipo básico de RMN.

6.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)²⁶

Es una técnica utilizada para estudiar las transiciones térmicas en una muestra de polímero cuando es calentado en un dispositivo como el de la Figura 39. Ejemplos de este tipo de transiciones son la temperatura de fusión (T_f) de un polímero cristalino y la temperatura de transición vítrea (T_g).

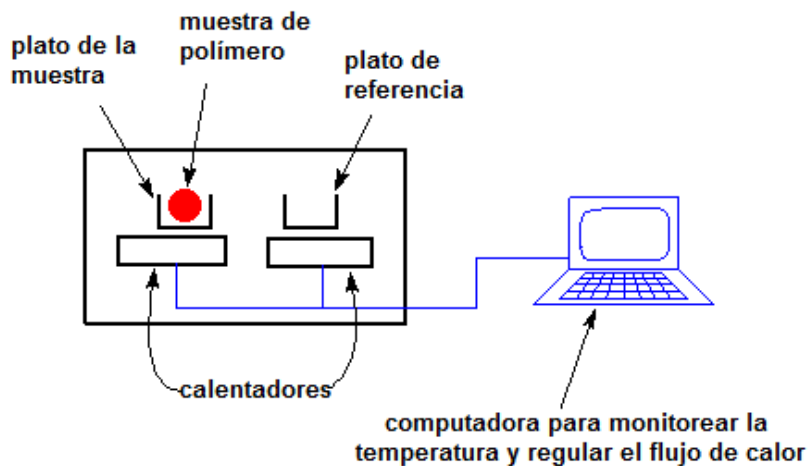


Figura 39 Diagrama simplificado de un equipo de DSC.

Este dispositivo cuenta con 2 platos. En el plato de la muestra se coloca una pequeña cantidad de polímero, el otro, es el plato de referencia (se deja vacío). Se enciende la computadora y se le dan instrucciones para encender los

calentadores pidiéndole que caliente simultáneamente los dos platos a una velocidad de calentamiento que usualmente es de 10 °C/min. La computadora se asegura de que la velocidad de calentamiento en ambos platos, con sus respectivos calentadores, sea la misma durante todo el experimento.

Debido a la muestra de polímero colocada en el plato de la muestra, hay mayor cantidad de material en dicho plato que en el plato de referencia, por lo cual se requiere más calor para mantener la temperatura del plato de la muestra aumentando a la misma velocidad que el plato de la referencia, el cual está vacío. Por lo tanto el calentador debajo del plato de la muestra tiene que trabajar más fuertemente que el calentador debajo del plato de referencia, ya que tiene que transferir más calor. La medición de este calor extra es lo que se mide en un experimento de DSC.

Específicamente lo que se hace es recabar una gráfica a medida que la temperatura incrementa. En el eje X se coloca la temperatura, y en el eje Y la diferencia del calor cedido de los dos calentadores a una temperatura dada.

En la Figura 40 se muestra una gráfica típica de DSC. En un principio la gráfica será principalmente una recta, pero a medida que la temperatura se incrementa, se llega a una temperatura en la cual la gráfica se desplaza hacia arriba repentinamente. Esto indica que el polímero alcanza su temperatura de transición vítrea (T_g), la cual es una transición de segundo orden. Conforme se sigue calentando se llega a una temperatura (T_c) en la cual los polímeros han ganado la suficiente energía para moverse hacia arreglos muy ordenados que llamamos cristales, esta transición es un proceso exotérmico y debido a esto el calentador debajo de la muestra de polímero disminuye la cantidad de calor suministrada para mantener la temperatura del plato de muestra aumentando. Esto puede verse como una caída en el flujo de calor. Si seguimos calentando por encima de la T_c del polímero, eventualmente se alcanzará otra transición térmica denominada fusión. Cuando alcanzamos esta temperatura (T_m) las regiones cristalinas del polímero funden, debido a que este es un proceso endotérmico, el calentador debajo del plato de la muestra tiene que añadir mucho calor extra en la muestra, tanto para fundir los cristales como para mantener la temperatura incrementándose a la misma velocidad que el plato de

referencia. Este flujo de calor extra durante la fusión se observa como un pico en la gráfica de DSC.

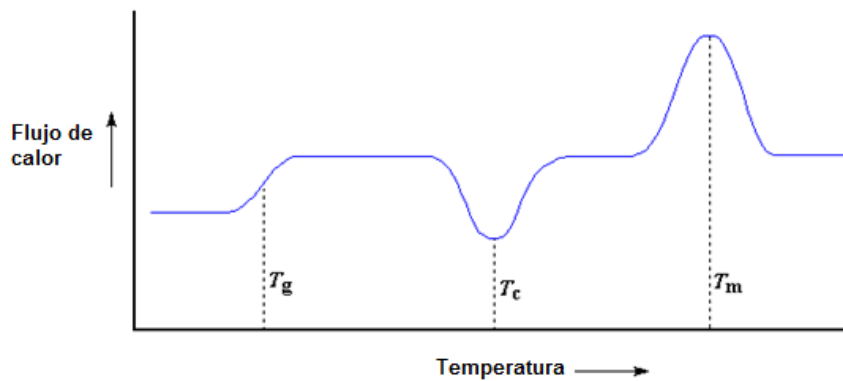


Figura 40 Transiciones térmicas en una muestra de polímero analizada por DSC.

6.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)²⁷

El análisis termogravimétrico es una técnica en la cual se monitorea la masa de una sustancia en función de la temperatura o el tiempo a medida que la muestra es sometida a un aumento de temperatura en una atmósfera controlada.

El equipo de TGA consiste de un plato de muestra que es soportado por una balanza de precisión. Este plato se encuentra en un horno y es calentado o enfriado durante el experimento. Se utiliza un gas de purga para controlar el medio ambiente de la muestra. Este gas puede ser inerte o un gas reactivo que fluye sobre la muestra y sale a través de un tubo de escape.

Mediante un experimento de TGA se puede cuantificar la pérdida de agua, pérdida de disolvente, la pérdida de plastificante, descarboxilación, pirólisis, oxidación, descomposición, % peso de carga, la cantidad de residuo catalítico metálico restante en nanotubos de carbono, y % en peso de cenizas. Todas estas aplicaciones cuantificables se realizan generalmente al calentar, pero hay algunos experimentos en los que la información se puede obtener por enfriamiento. En el eje X de una curva de TGA se grafica el tiempo o la temperatura, mientras que el eje Y puede representar la masa o el porcentaje en masa. (Figura 41).

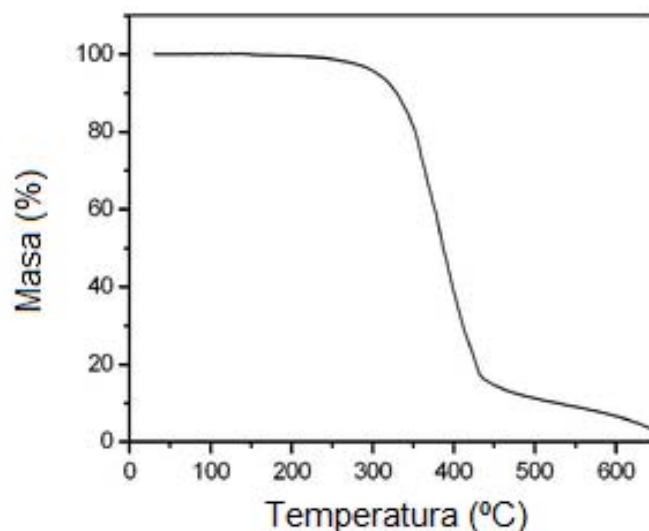


Figura 41 Ejemplo de una gráfica obtenida por TGA.

6.5 Espectroscopía de absorción UV-Vis

6.5.1 Fundamento Teórico

La espectroscopía UV-Vis se refiere a la espectroscopía de absorción en la región espectral ultravioleta-visible. Esto significa que se usa luz en el visible y en el ultravioleta. En esta región del espectro electromagnético las moléculas llevan a cabo transiciones electrónicas del estado fundamental al estado excitado.²⁸ Las moléculas que contienen electrones π o electrones no enlazantes pueden absorber energía en forma de luz UV y/o visible para excitar estos electrones a orbitales moleculares de anti-enlace más altos. Entre más fácil sea la excitación de estos electrones (debido a una estrecha brecha energética entre el HOMO y el LUMO), mayor será la longitud de onda de la luz que absorba el material.²⁹ En absorción UV-visible, se pueden observar distintas transiciones electrónicas:

Transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ($\lambda < 150$ nm) - Este tipo de transiciones se dan sobre todo en hidrocarburos que únicamente poseen enlaces σ C-H o C-C. La energía requerida para que tenga lugar esta transición es relativamente grande, perteneciente a la región espectral denominada ultravioleta de vacío.

Transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ (λ entre 150-200 nm) - Correspondientes a hidrocarburos que poseen átomos con pares de electrones no compartidos (electrones de no enlace). La energía necesaria para que se produzca esta transición sigue

siendo alta (aunque menor que en las $\sigma \rightarrow \sigma^*$) perteneciendo a la región del UV lejano.

Transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ (λ entre 200-700 nm) - La mayoría de las aplicaciones de espectroscopia UV-Visible están basadas en transiciones que ocurren en esta zona. Se requiere que las especies participantes aporten un sistema de electrones π (grupos cromóforos: compuestos con insaturaciones, sistemas aromáticos multicíclicos, etc.). Las energías de excitación en las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ son medianamente altas, correspondiendo a la región UV lejano y próximo, mientras que las $n \rightarrow \pi^*$ son considerablemente menores, correspondiendo a la región visible del espectro electromagnético.

6.5.2 Instrumentación y funcionamiento³⁰

La Figura 42 muestra un diagrama simplificado del equipo utilizado en absorción UV-vis. Debido a que una lámpara sencilla no provee radiación del rango total de longitudes de onda requerido, se usan dos lámparas: una lámpara de descarga de deuterio o hidrógeno cubre el rango UV y un filamento de tungsteno cubre el rango visible. La radiación es separada según su frecuencia (longitud de onda) en un filtro, seguido por un mono-cromador, el cual asegura que la radiación sea de una longitud de onda específica (monocromática).

Posteriormente, antes de llegar a la muestra, el haz se hace incidir sobre un divisor de haz donde la luz es separada en 2 haces. Un haz es usado como referencia y el otro pasa a través de la muestra. Los haces llegan a los detectores, los cuales detectan la radiación transmitida. Finalmente el espectrómetro registra la absorción mediante la comparación de la diferencia entre la intensidad de la radiación que pasa a través de la muestra y la que pasa a través de la celda de referencia.

La relación I/I_0 es llamada Transmitancia y normalmente es expresada como porcentaje (%T). La absorbancia A está relacionada con la Transmitancia mediante la ecuación 37:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad \text{Ec.37}$$

Donde A es la absorbancia, I_0 la intensidad de la luz incidente a una determinada longitud de onda (celda de referencia) e I es la intensidad de la luz transmitida después de haber pasado por la muestra (celda de la muestra). Las muestras para espectroscopía de UV son a menudo líquidos, aunque también puede medirse la absorbancia de gases e incluso sólidos.

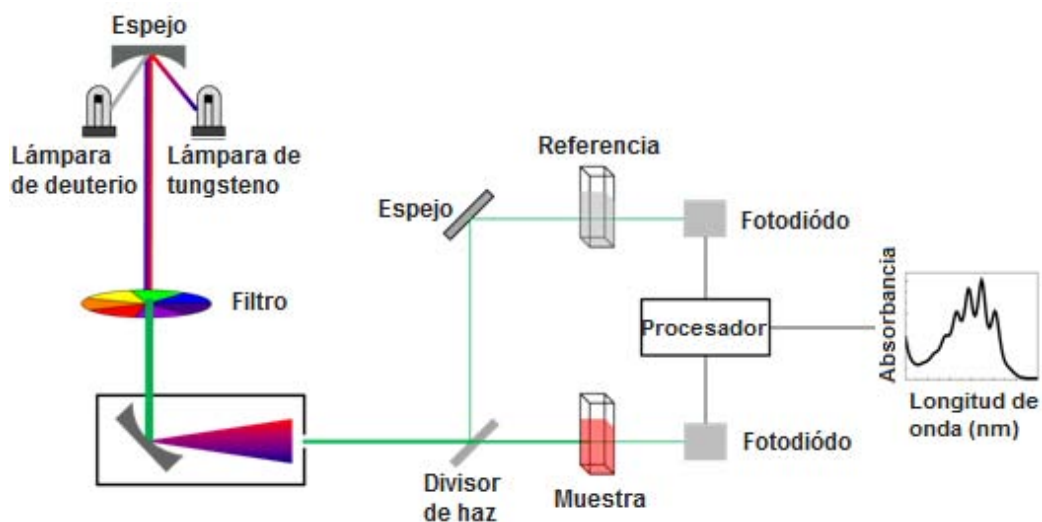


Figura 42 Equipo de espectrofotometría de absorción UV-Vis.

6.6 Espectroscopía de fluorescencia³¹

6.6.1 Fundamento de la técnica

La espectroscopía de fluorescencia (también llamada fluorimetría o espectrofluorimetría) es un tipo de espectroscopía electromagnética, la cual, analiza la fluorescencia de una muestra. Consiste en utilizar un haz de luz, comúnmente luz UV para excitar a los electrones en las moléculas de ciertos compuestos causando que emitan luz; típicamente pero no necesariamente; luz visible. Mientras que, como se vio en la sección anterior, la espectroscopía de absorción mide transiciones del estado basal al estado excitado, la espectroscopía de fluorescencia trata con las transiciones del estado excitado al estado basal.

6.6.2 Instrumentación y funcionamiento

Los equipos que miden la fluorescencia son llamados fluorómetros. Un fluorómetro típico como el mostrado en el diagrama de la Figura 43, consta de una fuente de luz, una cámara para la muestra y detectores de alta

sensibilidad. Las fuentes de luz más comunes son lámparas, como las lámparas de arco de xenón. Estas lámparas proporcionan una intensidad de luz relativamente uniforme en un amplio intervalo espectral del ultravioleta al infrarrojo cercano. La luz que sale de la fuente de excitación pasa a través de un filtro o monocromador e incide en la muestra. Una porción de la luz incidente es absorbida por la muestra provocando que algunas de sus moléculas fluorescan. La luz fluorescente es emitida en todas direcciones. Una parte de esta luz fluorescente pasa a través de un segundo filtro o monocromador y llega al detector, el cual normalmente está colocado a 90° del haz de luz incidente para evitar que luz transmitida o reflejada llegue al detector, el cual puede ser de un solo canal o de múltiples canales. El detector de un solo canal solamente puede detectar la intensidad de una longitud de onda a la vez, mientras que el de múltiples canales detecta la intensidad de todas las longitudes de onda simultáneamente, haciendo que el monocromador de la emisión o filtro sean innecesarios.

Los fluorómetros más versátiles pueden medir tanto el espectro de fluorescencia como el espectro de excitación. El espectro de excitación se define como la intensidad de fluorescencia medida en función de la longitud de onda de excitación a una longitud de onda de emisión constante; mientras que el espectro de emisión registra la intensidad de la fluorescencia medida en función de la longitud de onda de emisión a una longitud de onda de excitación constante.

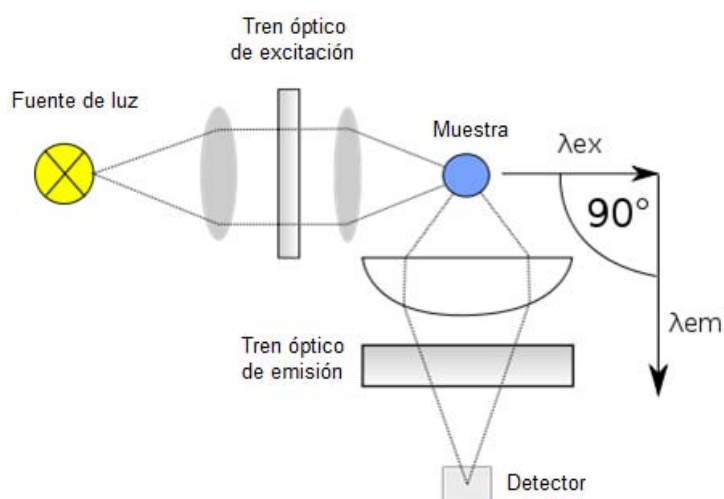


Figura 43 Esquema simplificado de los componentes de un fluorómetro típico.

6.7 Espectrometría de Masas por Impacto Electrónico³²

6.7.1 Introducción

La espectrometría de masas por impacto electrónico es la técnica más apropiada para caracterizar moléculas orgánicas neutras relativamente pequeñas (Peso Molecular < 600 g/mol), que puedan promoverse fácilmente a la fase gaseosa sin descomponerse. Debido a que las muestras de impacto electrónico son desorbidas térmicamente a la fase gaseosa y sometidas a las altas energías del impacto electrónico, los analitos deben de ser termoestables.

6.7.2 Instrumentación y funcionamiento

Las moléculas en fase gaseosa entran en la fuente de iones, donde son bombardeadas con electrones libres emitidos por un filamento (Figura 45). Los electrones bombardean las moléculas causando una fuerte ionización que fragmenta la molécula y la convierte en partículas cargadas positivamente (iones). De acuerdo con el diagrama de la Figura 44 cuando un electrón de alta energía choca con una molécula, esta se ioniza liberando uno de sus electrones moleculares, dando lugar a un ión molecular con carga positiva (radical catión). La energía residual del impacto puede causar que el ión molecular se fragmente en especies neutras y fragmentos iónicos de la molécula también con carga positiva (carbocatión).



Figura 44 Especies generadas debido al impacto electrónico.

A medida que los iones continúan avanzando a partir de la fuente, viajan a través de un analizador que filtra los iones basándose en la relación masa(m)/carga(z). La técnica de impacto electrónico produce partículas de carga +1, por lo tanto el valor de m/z es equivalente a la masa en sí. El filtro escanea continuamente a través del rango de masas conforme la corriente de iones llega de la fuente. Un detector cuenta el número de iones con una masa específica. Finalmente esta información es enviada a una computadora, obteniéndose el espectro de masa, el cual es una gráfica del número de iones con diferentes masas que viajaron a través del analizador.

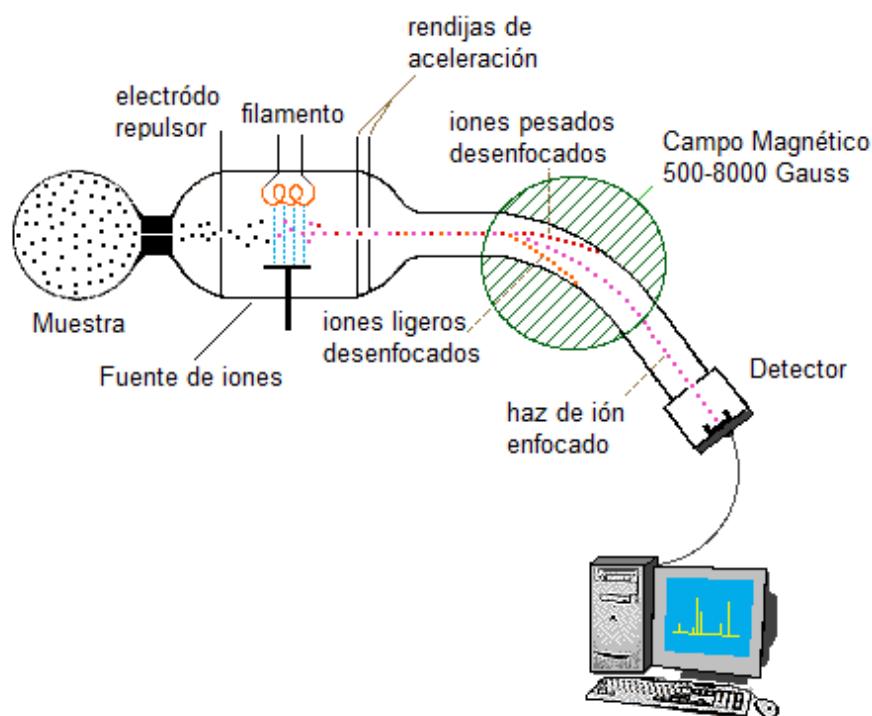


Figura 45 Componentes principales del espectrómetro de masas de impacto electrónico.

6.8 Microscopía de fuerza atómica (AFM)³³

6.8.1 Introducción

La microscopía de fuerza atómica es una herramienta para obtener imágenes de muy alta resolución, con ella es posible obtener un barrido topográfico de la superficie de una gran cantidad de materiales, incluso aquellos cuya superficie no sea conductora.

6.8.2 Instrumentación y funcionamiento

En el microscopio de fuerza atómica una punta afilada fijada en el extremo de una pequeña varilla levadiza (cantilever) recorre la superficie del material. La fuerza ejercida por la superficie y cualquier elemento del material atrae o repele la punta, que a su vez flexiona la varilla levadiza que la sostiene (Figura 46). La flexión es detectada por un láser que apunta hacia el cantilever y lo refleja hacia el detector. La deflexión del láser es utilizada para crear la imagen de la superficie.

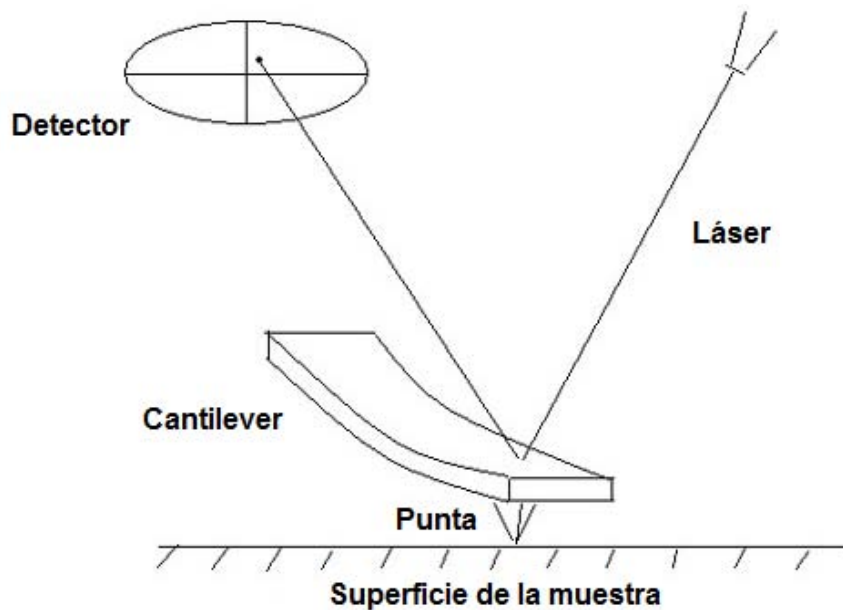


Figura 46 Diagrama simplificado de los componentes de un microscopio de fuerza atómica.

6.9 Microscopía electrónica de barrido (SEM)³⁴

6.9.1 Fundamento de la técnica

La microscopía electrónica de barrido usa un haz de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de muestras sólidas. Las señales obtenidas de las interacciones electrón-muestra revelan información acerca de la muestra, incluyendo la morfología externa (textura), composición química y estructura cristalina, así como la orientación de los materiales que la componen.

6.9.2 Instrumentación y Funcionamiento

El microscopio SEM es un instrumento que produce una imagen ampliada en gran proporción, utilizando electrones en vez de luz para formar una imagen. El haz de electrones es producido en la parte superior del microscopio por un cañón de electrones, este haz sigue un camino vertical a través del microscopio, el cual es mantenido a vacío. El haz viaja a través de campos electromagnéticos y lentes, los cuales lo enfocan hacia la muestra. Una vez que impacta la muestra, son expulsados electrones y rayos X de la muestra (Figura 47). Los detectores reciben estos rayos X, electrones retrodispersados y electrones secundarios y los convierten en una señal que es enviada a una

pantalla similar a una televisión, produciendo la imagen final. La Figura 48 muestra un diagrama simplificado de un microscopio electrónico de barrido.

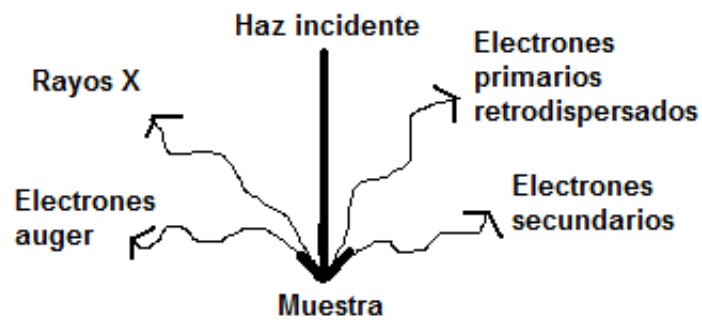


Figura 47 Electrones y rayos X expulsados por una muestra analizada por SEM.

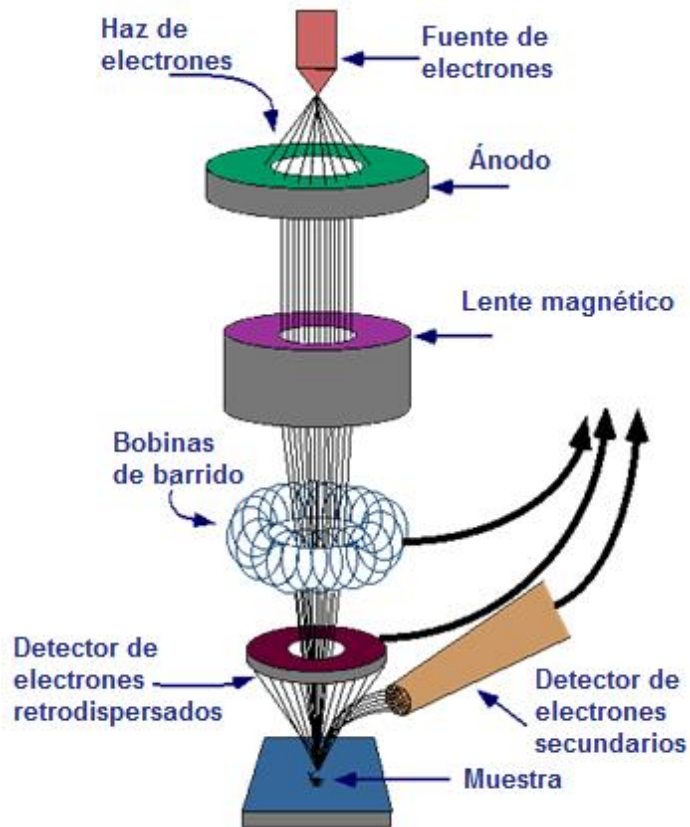


Figura 48 Componentes de un microscopio electrónico de barrido.

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos.

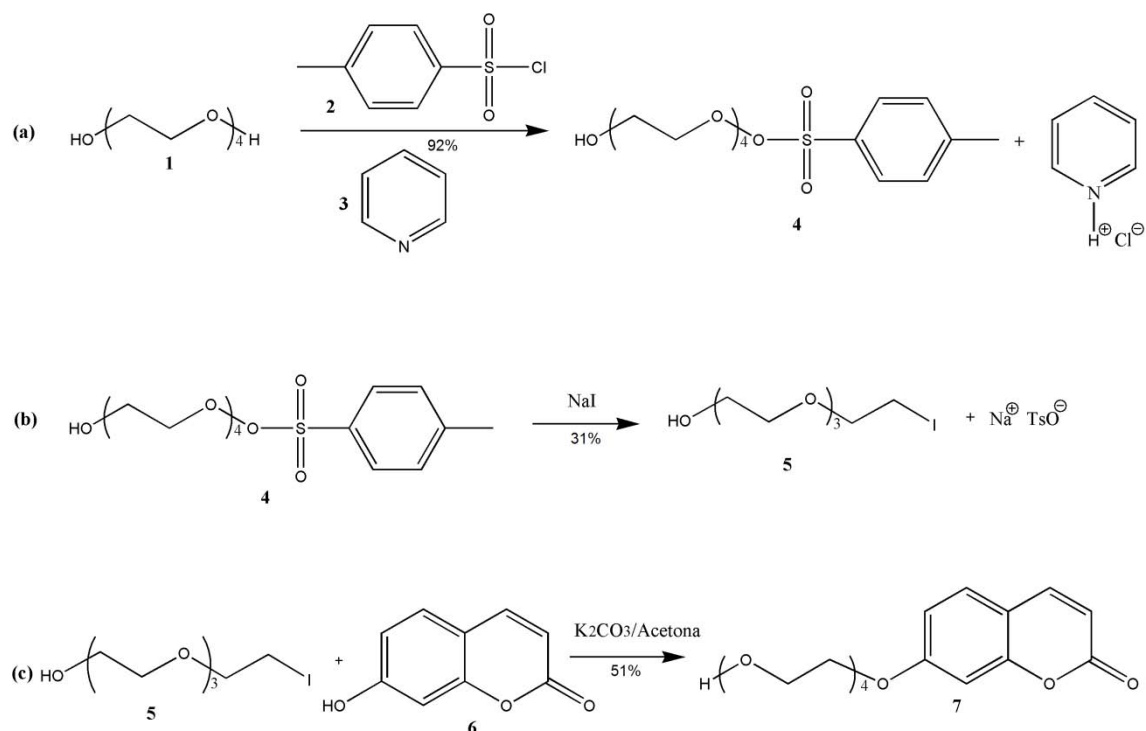
7. Desarrollo Experimental y Métodos de Caracterización

7.1 Equipos utilizados

- Los espectros FTIR-ATR fueron obtenidos en el equipo *Nicolet 510 P*.
- Los espectros de ^1H RMN y de ^{13}C RMN fueron obtenidos en solución con CDCl_3 usando un *Espectrómetro Bruker Avance 400*, el cual opera a 400 MHz para ^1H y 100 MHz para ^{13}C .
- Los análisis de TGA se llevaron a cabo en el equipo *Hi-Res TGA 2950 Instruments* y los de DSC en un calorímetro de barrido diferencial *TA Instruments 2920*. En ambos casos se utilizó una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.
- Los espectros de absorción de las películas de polietileno modificado y de las soluciones 1×10^{-4} y 1×10^{-5} M en metanol, se determinaron en el espectrofotómetro *Varian Cary 1 Bio UV/vis modelo 8452A*.
- Los espectros de fluorescencia de las películas se obtuvieron en un sistema de estado estacionario *Photon Technology International LS-100*, con una lámpara flash de xenón pulsado como fuente de luz excitando las muestras a 323 nm.
- Los análisis de microscopía de fuerza atómica que sirvieron para determinar la topografía del PE inicial y de las películas injertadas se midieron en el equipo *Jeol 4000 Instruments*. Las imágenes se obtuvieron con modo de contacto a temperatura ambiente. La velocidad de escaneo fue de 1.5 Hz y se utilizaron bajas fuerzas de escaneo (0.3N/M) para evitar cualquier daño en la superficie de las películas analizadas.
- Los experimentos de microscopía electrónica de barrido se realizaron en el microscopio electrónico de barrido SEM JEOL 7600.

7.2 Síntesis y purificación del cromóforo Cum-TEG

La síntesis del cromóforo CumTEG se llevó a cabo de acuerdo con la secuencia mostrada en el Esquema 1.



Esquema 1 Secuencia de síntesis del cromóforo CumTEG.

7.2.1 Formación del Tosilato

De acuerdo con el Esquema 1(a), la primera parte de esta síntesis consistió en la reacción del tetraetilenglicol (TEG) con cloruro de p-toluensulfonilo (TsCl).

En un matraz se colocó TEG **1** (15.1 g, 77 mmol, 1 equiv) disueltos en 60 mL de piridina, bajo un baño de hielo seco y acetona, con agitación constante. Posteriormente, se añadió TsCl **2** (16.3 g, 85 mmol, 1.1 equiv). La mezcla se dejó reaccionar por 7 horas con agitación en el baño de hielo, después se guardó en refrigeración a $-4\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 horas.

Transcurrido este tiempo, se permitió que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente y se agregó una disolución de ácido clorhídrico 2N (200 mL) durante una hora en agitación constante, con el fin de neutralizar la piridina **3** restante. Después se transfirió el contenido del matraz a un embudo de separación para realizar extracciones de la fase acuosa con cloroformo.

Posteriormente, los extractos orgánicos combinados se lavaron con una solución acuosa saturada de carbonato de sodio y la fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro.

Finalmente, se filtró el contenido del matraz y la parte líquida se concentró en el rotavapor. De esta reacción, se obtuvieron 24.6 g de un líquido transparente que contenía principalmente el TEG mono-tosilado (TEG-Ts) **4**. Debido a la inestabilidad de éste intermediario, no se llevó a cabo alguna purificación adicional ni se caracterizó éste producto y fue utilizado inmediatamente en la siguiente reacción. El rendimiento relativo de ésta reacción fue de 92%.

7.2.2 Intermediario Yodado

Una vez formado el tosilato (TEG-Ts), la segunda parte de la síntesis consistió en la sustitución del grupo tosilo por yoduro (Esquema 1b), obteniendo una cadena de TEG que en un extremo tiene un átomo de yodo. Dicho compuesto se nombró TEG-I **5**. El procedimiento experimental seguido se menciona a continuación:

Considerando que bajo las condiciones en las que se llevó a cabo la primera reacción se favoreció la formación de **4**, se calcularon los moles de dicho producto a partir de su peso molecular y los 24.6 g obtenidos, obteniendo 70.5 mmol de TEG-Ts. Con base en lo anterior se añadió yoduro de sodio (23 g, 153 mmol, 2.2 equiv) y 100 mL de acetona como disolvente en el mismo matraz que contenía el producto TEG-Ts. Esta mezcla se calentó a reflujo (60 °C) durante 24 horas.

Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró el contenido del matraz. La parte líquida se concentró en el rotavapor, y se obtuvieron 6.7 g de un líquido viscoso con una coloración amarillenta, el cual contenía el compuesto yodado TEG-I **5**. Debido a la inestabilidad de este intermediario el crudo de la reacción se utilizó sin purificación adicional en la siguiente reacción. El número de moles de TEG-I obtenidos se calculó considerando que los 6.7 g obtenidos correspondían a dicho compuesto, obteniendo un aproximado de 21.9 mmol de **5**. El rendimiento relativo de ésta reacción fue de 31%. Por lo tanto el rendimiento global para la yodación del TEG (primeras dos reacciones) fue de 28%.

7.2.3 Acoplamiento TEG-I con la 7-Hidroxycumarina

La última reacción de esta síntesis consistió en el acoplamiento de la 7-hidroxycumarina (7-HC) **6** a un extremo del yoduro (TEG-I), consiguiendo con lo anterior acoplar la 7-HC a un espaciador flexible, que en este caso es el TEG (Esquema 1c).

Para llevar a cabo la reacción mencionada anteriormente, se colocaron en un matraz de bola carbonato de potasio (20.5 g, 148 mmol, 7 equiv) con 7-HC (3.23 g, 19.92 mmol, 1 equiv), una pequeña cantidad de 18 éter-corona y acetona como disolvente. La mezcla resultante se mantuvo en agitación vigorosa y a temperatura de reflujo por media hora. Transcurrido este tiempo, se eliminó el carbonato de potasio no solubilizado y la mezcla se trasvasó al matraz que contenía TEG-I (6.7 g, 21.9 mmol, 1.1 equiv). La mezcla de reacción se calentó a reflujo con agitación continua durante 24 horas. Una vez finalizada la reacción, se obtuvo una mezcla de diversos productos, entre ellos el cromóforo CumTEG.

7.2.4 Purificación

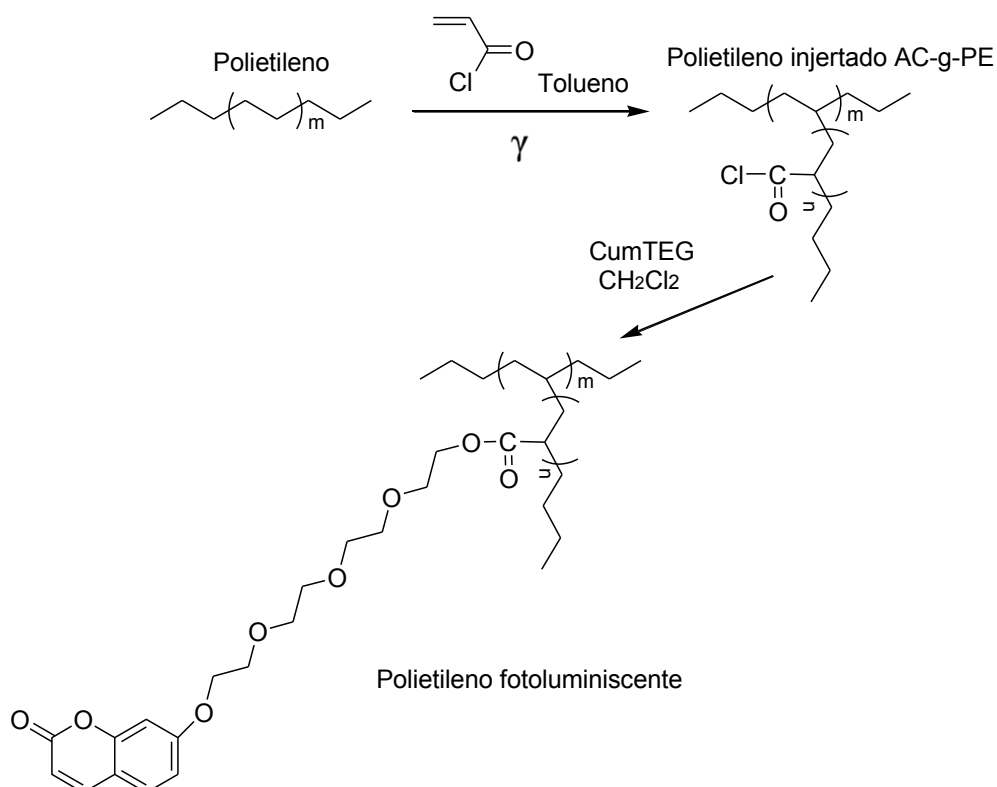
La purificación del producto se llevó a cabo mediante cromatografía en columna de sílica gel. Inicialmente, se comenzó utilizando cloroformo como eluyente, pero el cromóforo permanecía en la fase estacionaria de la columna, por lo cual se aumentó gradualmente la polaridad del eluyente. Al emplear una mezcla de 2% de metanol en cloroformo fue posible aislarlo.

Una vez identificadas todas las fracciones que contenían al cromóforo, se trasvasaron a un matraz de bola previamente pesado y se concentraron en el rotavapor para eliminar el disolvente. Finalmente, se conectó el matraz a una bomba de vacío para secar completamente el producto. Se obtuvo CumTEG (3.46 g, 10.2 mmol), lo cual significó un rendimiento del 51% en la última reacción (Esquema 1c).

El rendimiento global de la síntesis de CumTEG fue de 13%.

7.3 Injerto de cloruro de acrilóilo en polietileno utilizando el método de irradiación directa y posterior funcionalización con el cromóforo CumTEG

La síntesis de los polímeros injertados se llevó a cabo de acuerdo con la ruta sintética mostrada en el Esquema 2.



Esquema 2 Injerto de cloruro de acrilóilo en las películas de PE y funcionalización con el cromóforo CumTEG.

Se utilizaron películas de polietileno PE de 1x5 cm, con una densidad de 0.926 g/mL, una cristalinidad de 62 % y un grosor de 0.07 mm. Estas películas se lavaron con metanol para eliminar grasa o cualquier impureza que pudiera haberse adherido durante su almacenamiento y/o manipulación. Posteriormente, se introdujeron en tubos de ensaye y se secaron en un desecador de vacío. Las películas se pesaron cada 24 horas hasta que se observó un peso constante.

El cloruro de acrilóilo (monómero a injertar en las películas de polietileno) y el tolueno (disolvente) utilizados para injertar las películas de PE fueron purificados por destilación a presión reducida (180 mm Hg, 35 °C) y por destilación a presión atmosférica, respectivamente.

Donde W es el peso de las películas injertadas con cloruro de acrilóilo y esterificadas con metanol y W_0 el de las películas de PE usado como materia prima. Puesto que el peso del grupo metoxi (31 g/mol) es muy parecido al del grupo cloruro (35.5 g/mol) es posible asumir que los cálculos de injerto en masa dan valores confiables a pesar de la esterificación con metanol. Este cálculo no puede hacerse comparando directamente los pesos de AC-g-PE y de PE, ya que el primero es muy inestable y difícil de manejar puesto que reacciona con la humedad presente en el ambiente.

- Las otras películas, inmediatamente después del lavado con diclorometano, se introdujeron en frascos que contenían una solución 0.003M del cromóforo Cum-TEG en diclorometano.

Para que la reacción de esterificación del cromóforo con las películas del polímero injertado (AC-g-PE) se llevara a cabo exitosamente se sellaron los frascos que contenían la mezcla de reacción, se agitó vigorosamente durante 24 horas a temperatura ambiente y se agregó trietilamina para neutralizar el ácido clorhídrico formado durante la reacción. Una vez transcurrido este tiempo, se lavaron las películas con metanol para remover el cromóforo no reaccionado y convertir los cloruros de ácido restantes en el éster metílico correspondiente. Finalmente, las películas obtenidas se secaron en un desecador de vacío, se pesaron cada 24 horas hasta obtener un peso constante y se calculó el porcentaje de injerto másico con base en la Ecuación 39.

$$\% I.M._{AC+CumTEG} = \left(\frac{W-W_0}{W_0} \right) * 100 \quad \text{Ec.39}$$

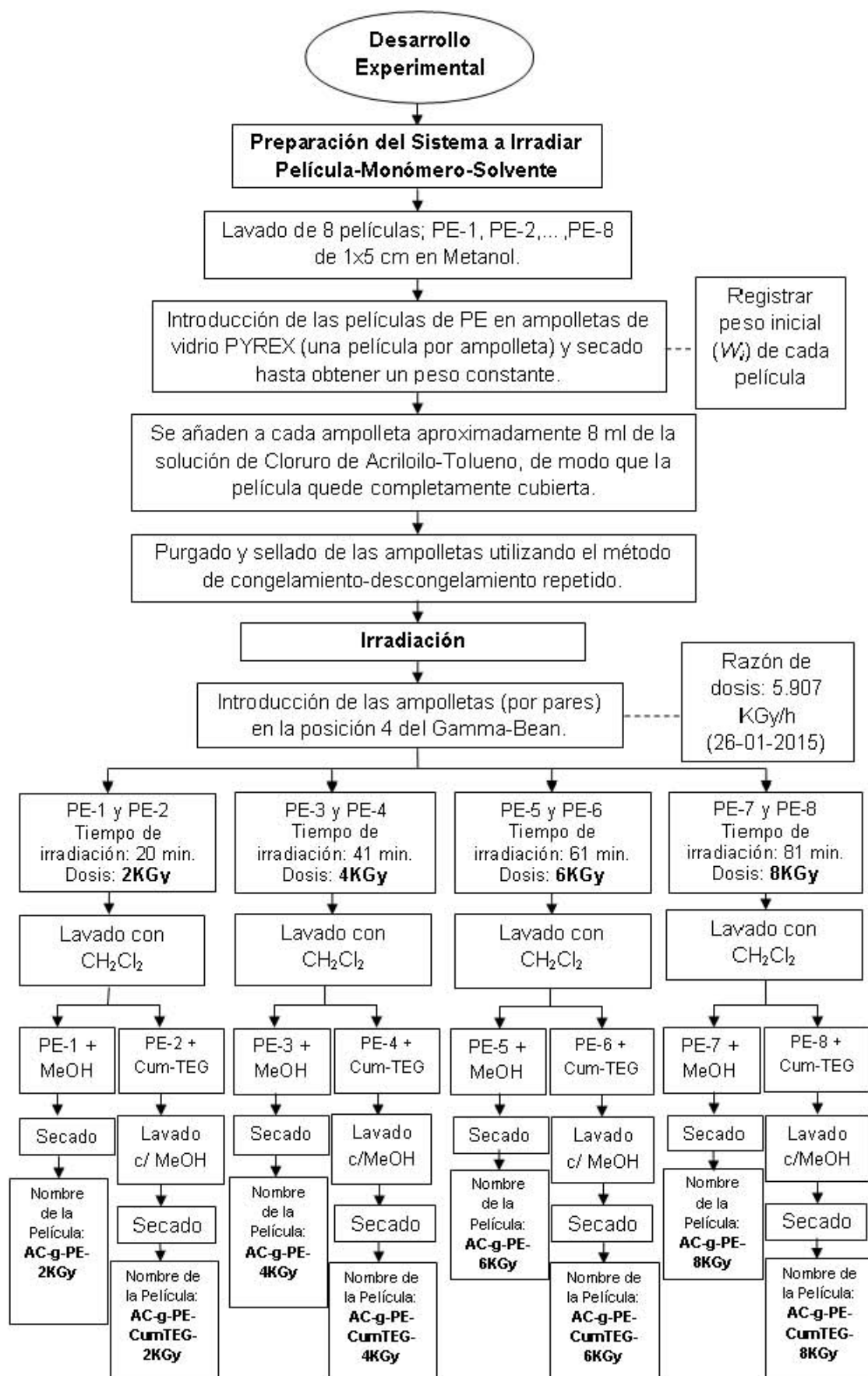
Donde W es el peso de la película injertada con cloruro de acrilóilo y esterificada con la solución del cromóforo y metanol y W_0 el peso inicial de la película de PE.

- Finalmente, el porcentaje de injerto de cromóforo para cada dosis, se obtuvo a partir de la diferencia del % de injerto de la película esterificada con el cromóforo y el % de injerto de la película de referencia (Ecuación 40):

$$\%I.M._{CumTEG} = \%I.M._{AC+CumTEG} - \%I.M._{AC} \quad \mathbf{Ec.40}$$

El Esquema 3 muestra el diagrama de flujo del proceso de irradiación seguido en este trabajo.

La Tabla 8 resume las técnicas de caracterización utilizadas tanto en reactivos como en productos.



Esquema 3 Diagrama de Flujo Experimental.

7.4 Técnicas de caracterización y equipos utilizados

Tabla 8 Técnicas de caracterización.

Compuesto	¹³ C RMN	¹ H RMN	IR	UV-Vis (Absorción)	UV-Vis (Emisión)	TGA	DSC	SEM	AFM	% Injerto en masa	Esp. de Masas
Polietileno	✓		✓			✓	✓		✓		
7-HC			✓	Teórico	Teórico	✓	✓				
TEG											
Cum-TEG	✓	✓	✓	✓		✓	✓				✓
AC-g-PE-2KGy	✓		✓	✓						✓	
AC-g-PE-CumTEG-2KGy	✓		✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	
AC-g-PE-4KGy			✓	✓						✓	
AC-g-PE-CumTEG-4KGy			✓	✓	✓	✓	✓			✓	
AC-g-PE-6KGy			✓	✓						✓	
AC-g-PE-CumTEG-6KGy	✓		✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	
AC-g-PE-8KGy			✓	✓						✓	
AC-g-PE-CumTEG-8KGy	✓		✓	✓		✓	✓			✓	

8. Resultados y Discusión

8.1 Síntesis y purificación del cromóforo CumTEG

Se sintetizó el cromóforo CumTEG, el cual está constituido por una cadena de tetraetilenglicol unida a la 7-hidroxycumarina. Este cromóforo se obtuvo siguiendo la ruta de síntesis de 3 etapas mostrada en el Esquema 4 y que se discute a continuación.

El tetraetilenglicol (TEG) **1** se hizo reaccionar con cloruro de 4-metilbencenosulfonilo (TsCl) **2** en presencia de piridina **3** para dar el tosilato correspondiente. La piridina es una base débil cuya función fue neutralizar el ácido clorhídrico (HCl) generado por la reacción que se muestra en el Esquema 4(a). De la reacción anterior se obtuvo el tosilato de TEG. Puesto que el TEG posee dos grupos OH terminales, la tosilación pudo haber ocurrido en ambos extremos, obteniéndose el mono y el di-tosilato de TEG, sin embargo, al haber añadido únicamente 1.1 equivalentes de TsCl por 1 equivalente de TEG se favoreció la formación del monotosilato de TEG **4**. Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos por otros investigadores³⁵ que utilizaron la misma relación estequiométrica obteniendo buenos rendimientos del monotosilato. El anión tosilato ($p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$) del compuesto **4** es un buen grupo saliente en reacciones de sustitución como la que se llevó a cabo en la siguiente etapa.

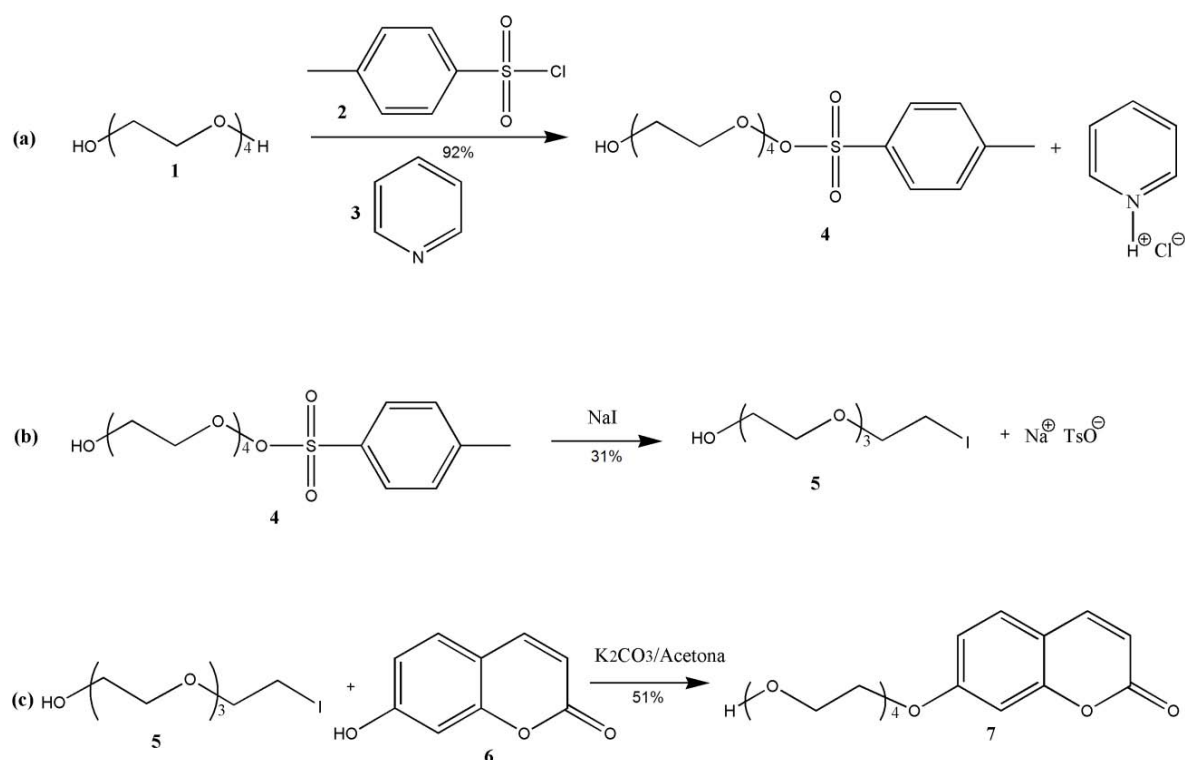
Como se mencionó anteriormente, la siguiente reacción, mostrada en el Esquema 4(b), consistió en la sustitución (S_N2) del anión tosilato del monotosilato de TEG por un mejor grupo saliente como lo es el ión yoduro. Para llevar a cabo esta reacción, se pusieron a reaccionar dos equivalentes de yoduro de sodio (NaI) con un equivalente del tosilato de tetraetilenglicol. Como producto de esta reacción, se obtuvo el compuesto TEG-I etiquetado con el número **5** en el Esquema 4, constituido por una cadena de TEG con un átomo de yodo en un extremo.

La introducción del yodo en un extremo de la cadena de TEG fue necesaria para que la posterior reacción de alquilación entre el TEG-I y la 7-HC **6** mostrada en el Esquema 4(c) se llevara a cabo efectivamente. Rivera et. al³⁶

emplearon este mismo método de yodación del compuesto monotosilato de TEG para poder acoplar efectivamente la cadena de TEG a la anilina.

Una vez finalizada la reacción se obtuvo el cromóforo CumTEG **7**, el cual se purificó por cromatografía en columna de sílica gel, obteniendo un rendimiento de 51% en esta última reacción.

El rendimiento global del proceso fue de 13%. Finalmente, el producto se almacenó a temperatura ambiente en un matraz bien sellado para su posterior utilización en la funcionalización de las películas de PE.



Esquema 4 Síntesis del cromóforo CumTEG.

8.2 Caracterización del cromóforo CumTEG

El compuesto sintetizado fue un líquido muy viscoso de color amarillento que se caracterizó por los siguientes métodos:

- Espectroscopía de Infrarrojo FTIR-ATR.
- Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protón ^1H RMN.
- Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono ^{13}C RMN

- Espectrometría de Masas.

Sus propiedades térmicas y ópticas se determinaron mediante:

- Análisis termogravimétrico TGA.
- Calorimetría diferencial de barrido DSC.
- Espectroscopía de absorción UV-Visible.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

8.2.1 Espectro FTIR-ATR del compuesto CumTEG

La Figura 50 muestra el análisis del espectro FTIR-ATR. En este espectro se observan las siguientes bandas vibracionales (cm^{-1}): 3450 (OH); 3085 (ν_{Ar} , C-H); 2869 (C-H); 1726 (C=O); 1608-1400 (C=C); 1235 (Ar-O-R); 1120 (ν_{s} C-O-C); 1054 (C-OH); 837 (fuera de plano Ar, C-H).

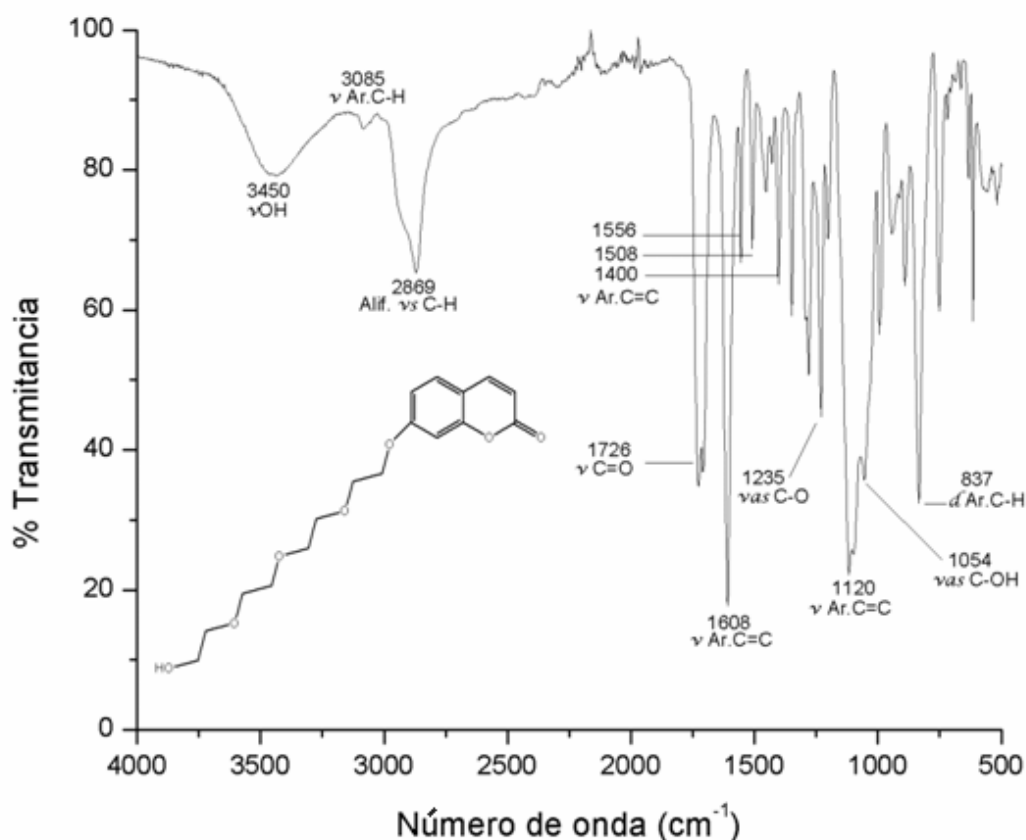


Figura 50 Espectro IR de CumTEG.

La señal ancha y de intensidad media en 3450 cm^{-1} corresponde al enlace C-O del OH de la cadena de TEG, aquella en 2869 cm^{-1} se debe a las vibraciones

de tensión simétrica C-H de dicha cadena. La señal en 1235 cm^{-1} proviene de la tensión asimétrica del enlace R-O-R del enlace aril-alquil-éter que se forma por la unión covalente de la 7-HC con la cadena de TEG, la señal en 1120 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de tensión asimétrica C-O-C de la cadena de TEG, la señal en 1054 cm^{-1} se debe a la tensión asimétrica del enlace C-OH del alcohol primario en el extremo del cromóforo. Finalmente, en 837 cm^{-1} se observa una señal correspondiente a la flexión C-H de la región aromática de la molécula.

Las bandas encontradas demostraron claramente la presencia de los grupos funcionales esperados en el cromóforo, tales como: alcohol, éteres de cadena alifática, carbonilos de lactonas y anillos bencénicos. Los grupos mencionados anteriormente demostraron la presencia de la cadena de TEG así como su unión covalente con la 7-Hidroxycumarina.

Para una mejor caracterización se obtuvieron también los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y de ^{13}C .

8.2.2 Espectro de ^1H RMN

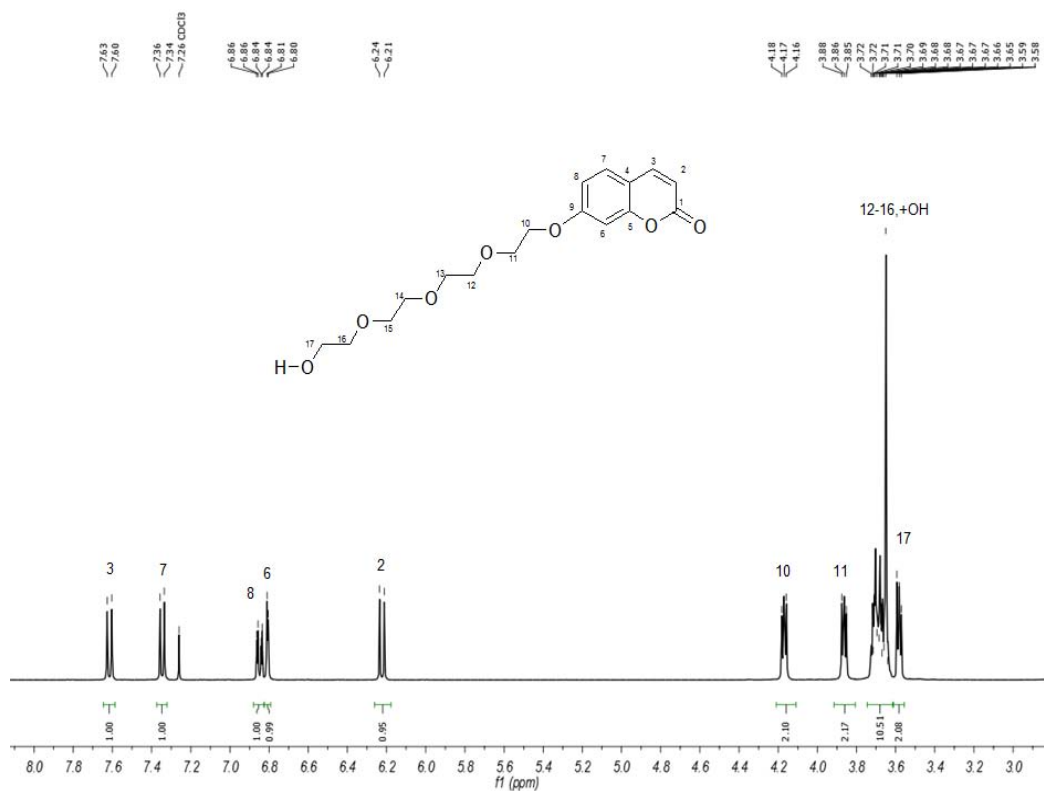
En el espectro de ^1H RMN mostrado en la Figura 51 se pueden observar 2 diferentes grupos de señales. El primer grupo de señales se encuentra entre 7.63 y 6.21 ppm y corresponde a los protones de la región aromática de la molécula y está constituido por cuatro dobletes y un doble de dobles. El segundo grupo de señales se encuentra entre 4.18 y 3.58 ppm, y corresponde a los protones alifáticos de la cadena de TEG unida a la 7-HC.

Analizando la región aromática podemos ver un primer doblete en 7.62 ppm asignado al hidrógeno **3** ($J = 9.5\text{ Hz}$). El segundo doblete se ubica en 7.35 ppm y se asignó al hidrógeno **7** ($J = 8.6\text{ Hz}$). A continuación se observa un doble de dobles en 6.85 ppm con dos constantes de acoplamiento ($J = 8.5, 2.4\text{ Hz}$) que se asignó al hidrógeno **8**. Se observó este doble de dobles debido al acoplamiento con el hidrógeno **7** en posición *orto* con una constante de acoplamiento de 8.5 Hz y con el hidrógeno **6** en posición *meta*, con una constante de acoplamiento de 2.4 Hz. El tercer doblete aparece en 6.81 ppm y pertenece al hidrógeno **6** ($J = 2.4\text{ Hz}$). Finalmente, encontramos un último

doblete en 6.22 ppm debido al hidrógeno **2** ($J = 9.5$ Hz). Con base en lo anterior y la integración de cada una de las señales mencionadas anteriormente, se lograron identificar los 5 protones de la región aromática de la molécula CumTEG. Cabe mencionar que en dicho espectro también se aprecia la señal del cloroformo en 7.26 ppm.

En la región alifática, comprendida entre 4.18 y 3.58 ppm, se observan 4 grupos de señales (tres tripletes y un multiplete) correspondientes a los protones de la cadena alifática de TEG. El primer triplete ubicado en 4.17 ppm integra para los 2 hidrógenos **10**, éstos aparecen a campos altos debido a la protección ejercida por la región aromática de la molécula. Algo similar, pero en menor grado ocurre con el siguiente par de hidrógenos (**11**) cuya señal (triplete) también integra para dos protones y se encuentra en 3.86 ppm. La siguiente señal es un multiplete cuya integral es igual a 11 y aparece entre 3.72 y 3.65 y se debe al OH y a los 10 hidrógenos **12-16**, ya que éstos se ubican en medio de la cadena alifática del compuesto y el ambiente químico en el que se encuentran es muy similar.

Finalmente, observamos un último triplete en 3.58 que integra para 2 protones y que fue asignado a los hidrógenos **17**. El resultado de la integración de la señal de los protones de toda la región alifática fue 17, lo cual concuerda muy bien con el número de hidrógenos esperados en la cadena de TEG injertada en la 7-hidroxycumarina.



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.62 **H3** (d, J = 9.5 Hz, 1H), 7.35 **H7** (d, J = 8.6 Hz, 1H), 6.85 **H8** (dd, J = 8.5, 2.4 Hz, 1H), 6.81 **H6** (d, J = 2.4 Hz, 1H), 6.22 **H2** (d, J = 9.5 Hz, 1H), 4.17 **H10** (t, 2H), 3.86 **H11** (t, 2H), 3.72-3.65 **H12-16,+OH** (m, 11H), **H17** 3.58 (t, 2H).

Figura 51 Espectro ^1H RMN de CumTEG.

En la Tabla 9 puede notarse la gran similitud entre los desplazamientos químicos de ^1H RMN calculados con base en tablas y los obtenidos experimentalmente para el cromóforo sintetizado.

Tabla 9 Desplazamientos químicos calculados con base en tablas y obtenidos experimentalmente de ^1H RMN de CumTEG.

Región	Hidrógeno(s):	δ calculado (ppm)	δ experimental (ppm)
Aromática	3	7.9	7.6
	7	7.6	7.4
	8	6.7	6.85
	6	7.0	6.81
	2	6.2	6.2

	10	4.1	4.2
Alifática	11	3.8	3.9
	12-16 y OH	3.6-3.5	3.7-3.6
	17	3.7	3.6

8.2.3 Espectro de ^{13}C RMN

En el espectro de ^{13}C RMN (Figura 52) se pueden identificar 9 señales en la región comprendida entre 100 y 163 ppm, correspondientes a los carbonos aromáticos de la molécula. Las 4 señales de menor intensidad en 162.1, 161.2, 155.9 y 112.8 ppm corresponden a los carbonos cuaternarios **14**, **8**, **15** y **4**, respectivamente. Como era de esperarse, el carbonilo del grupo éster de la lactona **14** es el que aparece a mayor desplazamiento químico. Las otras cinco señales en 143.5, 128.9, 113.3, 113.1 y 101.8 ppm se deben al resto de los carbonos de la región aromática y su asignación se muestra en el espectro.

En la región alifática, ubicada entre 72.6 y 61.8 ppm, se observan 7 señales debidas a los carbonos de la cadena de TEG. La señal en 72.6 corresponde al carbono **16**, las 4 señales en 71, 70.8, 70.7 y 70.4 ppm se encuentran muy cercanas, debido a la gran similitud de los carbonos intermedios **12-15** de la cadena de TEG. Finalmente, las señales en 69.5, 68.1 y 61.8 ppm corresponden a los carbonos **11**, **10** y **17**. Cabe mencionar que el triplete, con picos del mismo tamaño aproximadamente entre 77.4-76.7 corresponde al cloroformo.

	4	113.8	112.8
	6	107.7	101.8
	16	72.6	72.6
	12-15	70.4, 70.4, 70.4 y 70.4	71, 70.8, 70.7 y 70.4
Alifática	11	70.0	69.5
	10	69.9	68.1
	17	61.3	61.8

8.2.4 Espectrometría de Masas (EM)

El análisis por espectrometría de masas mostrado en la Figura 53, confirmó la obtención del compuesto deseado, cuya masa molecular $[M^+] = 339$ m/z corresponde al peso molecular del compuesto deseado, también se aprecia la especie protonada M-H.

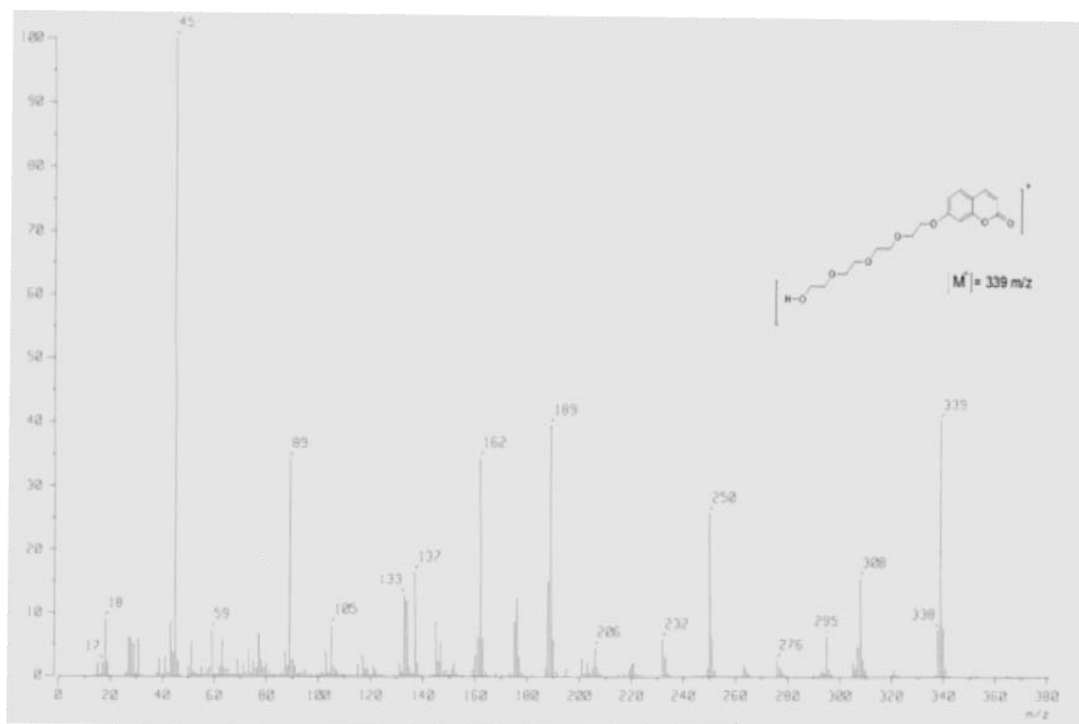


Figura 53 Espectro de masas de CumTEG.

Los análisis de los espectros de FTIR-ATR, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y de EM llevados a cabo en el compuesto se consideraron suficientes para probar la estructura del compuesto deseado CumTEG.

8.2.5 Propiedades ópticas

Una vez identificado el compuesto deseado, se obtuvo su espectro de absorción UV-Vis en solución de metanol, en el rango comprendido entre 260 y 400 nm. Lo anterior con dos objetivos principales: 1) Determinar el efecto del acoplamiento de la cadena de TEG en la longitud máxima de absorción $\lambda_{\text{máx}}$ de la 7-HC. 2) Tener dicho espectro como referencia y compararlo posteriormente con el espectro de absorción de las películas de PE injertadas con CumTEG para verificar o descartar la funcionalización de dichas películas.

Para obtener el espectro de absorción del compuesto, se prepararon dos disoluciones con concentraciones 1×10^{-4} M y 1×10^{-5} M del compuesto CumTEG en metanol grado espectroscópico. Los espectros de absorción de las soluciones se muestran en la Figura 54. En ambos espectros se observa una longitud máxima de absorción en $\lambda_{\text{máx.}} = 324$ nm, la principal diferencia entre ellos radica en la intensidad de la absorción, la cual es mayor para la solución 1×10^{-4} M (curva negra) debido a la mayor concentración de CumTEG.

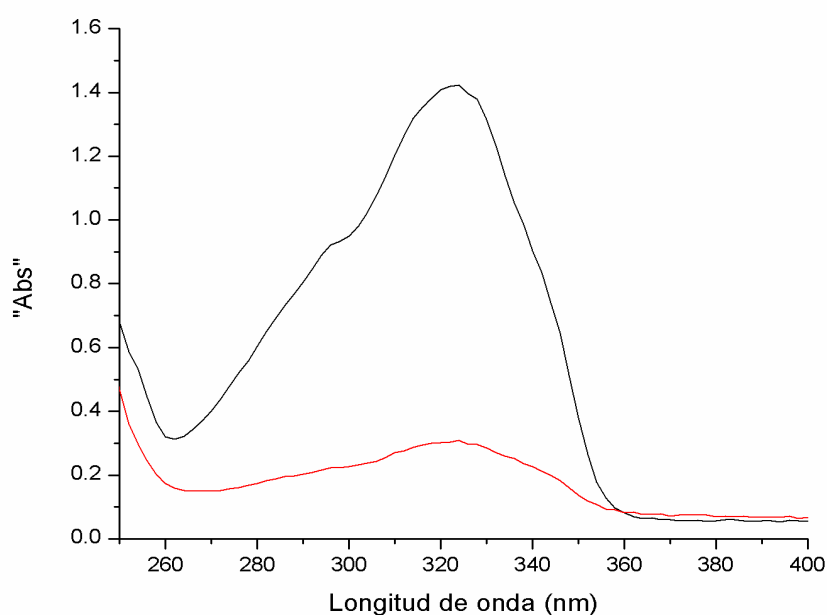


Figura 54 Espectros de absorción UV-Vis de disoluciones de CumTEG en metanol grado espectroscópico. Solución 1×10^{-5} M (rojo) y 1×10^{-4} (negro).

La comparación de la longitud máxima de absorción teórica de la 7-HC en metanol ($\lambda_{\text{máx.}} = 323$ nm) y la longitud máxima de absorción en metanol del compuesto CumTEG ($\lambda_{\text{máx.}} = 324$ nm) reveló que no existe un efecto significativo

en las propiedades de absorción UV-Vis de la 7-HC al unirse covalentemente con la cadena de TEG.

8.2.6 Propiedades Térmicas

Se llevaron a cabo análisis termogravimétricos de la 7-HC usada como materia prima y del compuesto CumTEG sintetizado (Figuras 55 y 56 respectivamente) utilizando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Las curvas obtenidas se compararon entre sí y se encontró que la T_5 y la T_{10} , las cuales indican la temperatura a la cual se descompone el 5 y el 10% de la muestra respectivamente, son mayores en el compuesto CumTEG que en la 7-hidroxycumarina pura. Con base en lo anterior, se puede concluir que la unión covalente de la cadena de TEG a la 7-HC le confiere a ésta última cierta estabilidad térmica. Esto puede deberse al aumento de grupos funcionales polares en el compuesto. La Tabla 11 resume los resultados obtenidos.

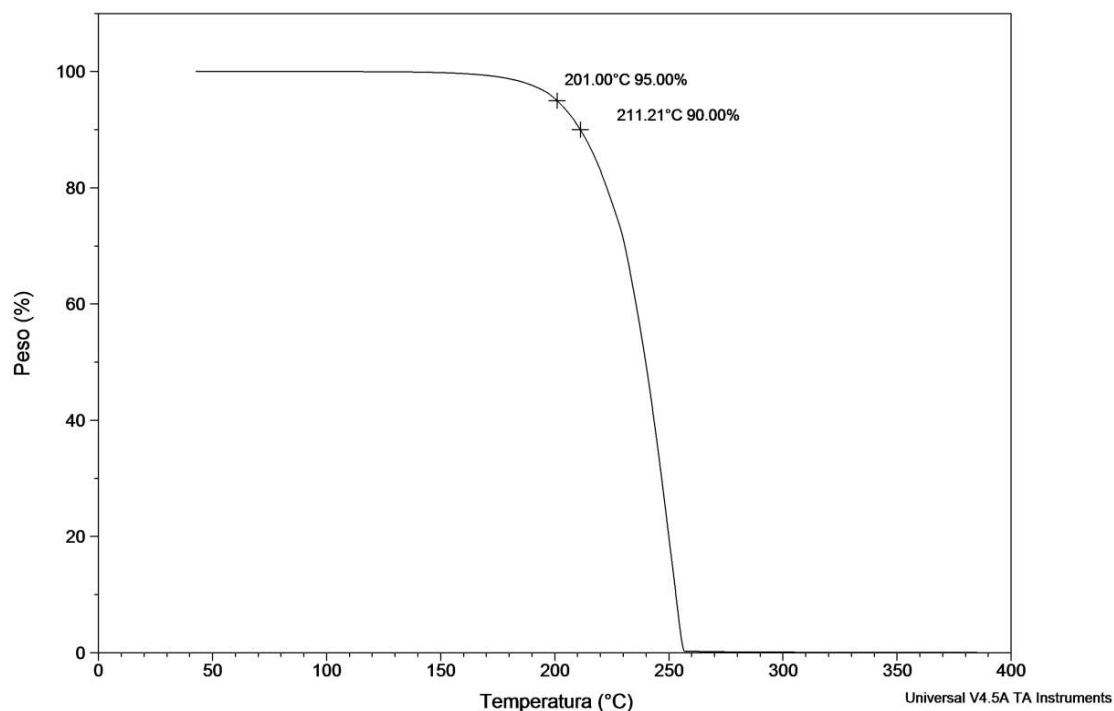


Figura 55 TGA de 7-hidroxycumarina.

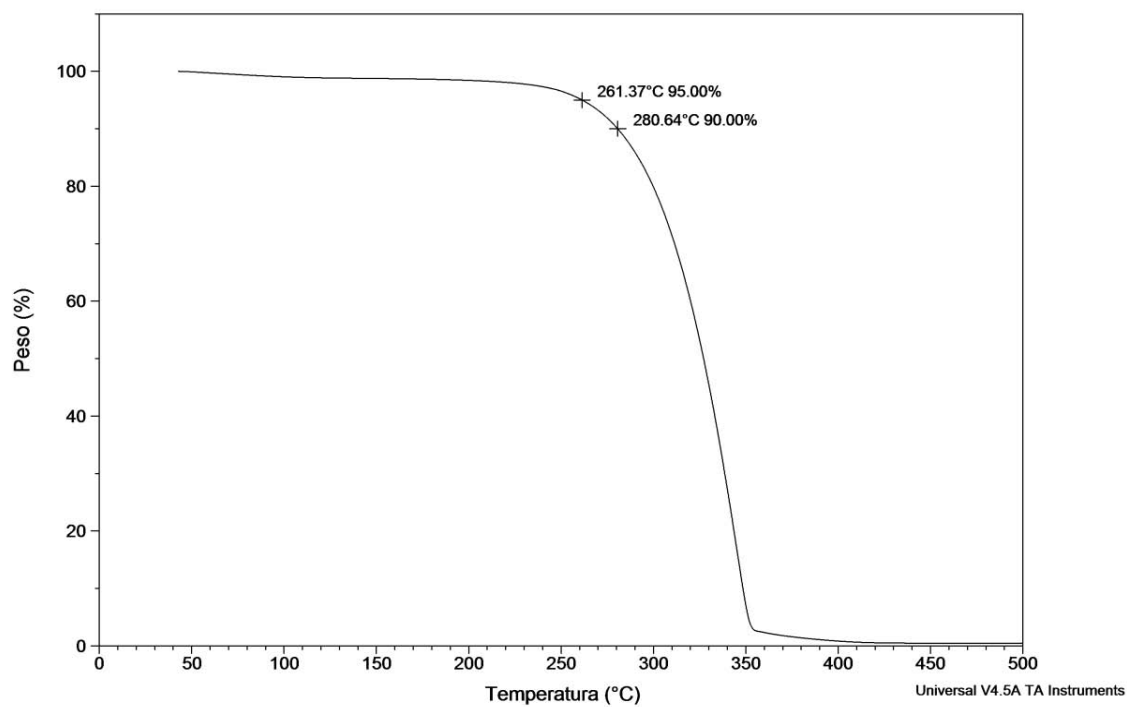


Figura 56 TGA de CumTEG.

Tabla 11 T_5 y T_{10} de 7-HC y de CumTEG.

Compuesto	T_5 (°C)	T_{10} (°C)
7-HC	201	211
CumTEG	261	281

8.3 Resultados del injerto de cloruro de acrilóilo en las películas de PE mediante radiación gamma y posterior funcionalización con CumTEG

Las películas de PE fueron injertadas con cloruro de acrilóilo (AC) en el Instituto de Ciencias Nucleares bajo la supervisión de la Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua, siguiendo el procedimiento descrito en la sección de desarrollo experimental y métodos de caracterización.

Primero, se introdujeron 4 películas de PE dentro de ampollitas que contenían una solución de AC en tolueno (50:50 vol. %). Posteriormente, estas ampollitas fueron desgasificadas por el método de congelamiento-descongelamiento repetido y se sellaron. Finalmente, fueron sometidas a radiación gamma utilizando una razón de dosis de 5.9 KGy/h aplicando dosis de radiación de 2, 4, 6 y 8 KGy. Se obtuvieron películas de polímero precursor AC-g-PE-2KGy, AC-g-PE-4KGy, AC-g-PE-6KGy y AC-g-PE-8KGy (donde AC-g-PE representa el AC injertado en la película de PE y XKGy la dosis de radiación suministrada a cada película). El procedimiento anterior se realizó por duplicado, obteniéndose dos lotes de películas injertadas con AC.

El primer lote de películas injertadas con AC se esterificó solo con metanol y sirvieron de referencia para calcular el porcentaje de injerto en masa de AC en PE ($\%I.M_{AC}$). Puesto que el peso del grupo metoxi (31g/mol) es muy cercano al del ión cloruro (35.5 g/mol), asumimos que los cálculos de ramificado en injerto en masa dan valores confiables aproximados a pesar de la reacción de esterificación con metanol. Los cálculos no pueden hacerse comparando directamente los pesos de las películas AC-g-PE y de PE, ya que los polímeros injertados AC-g-PE son muy inestables y difíciles de manejar puesto que reaccionan con la humedad del ambiente.

Después de la irradiación, el segundo lote de películas injertadas con AC se esterificó primero con una solución 0.003M de CumTEG en presencia de trietilamina para obtener el polímero fotoluminiscente y finalmente con metanol. Finalmente, se calculó su porcentaje de injerto en masa ($\%I.M_{AC+CumTEG}$). Las

películas obtenidas se nombraron como AC-g-PE-CumTEG-2KGy, AC-g-PE-CumTEG-4KGy, AC-g-PE-CumTEG-6KGy y AC-g-PE-CumTEG-8KGy.

El porcentaje de injerto del cromóforo CumTEG para cada dosis de radiación se calculó con base en la diferencia del porcentaje de injerto de la película esterificada con la solución de cromóforo, menos el porcentaje de injerto de la película que se esterificó únicamente con metanol. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 12.

La ventaja de este método es que de un polímero precursor como el PE podemos obtener una gran variedad de polímeros AC-g-PE con diferentes grados de injerto, que dependen de la dosis de radiación a la que se exponen. Posteriormente, los polímeros obtenidos pueden ser funcionalizados mediante una reacción de condensación con diferentes injertos de cumarinas, cuyo único requisito sería contener grupos hidroxilo o amino terminales, que reaccionen con el cloruro de acilo de las cadenas de AC injertadas en el polímero precursor.

Para llevar a cabo el injerto de AC en PE se utilizó una solución 50% de AC, ya que en investigaciones previas de injerto de AC por radiación gamma en diferentes películas de polímero se demostró que concentraciones de monómero de hasta 50%, tienden a disminuir la reacción paralela indeseable de homopolimerización que puede ocurrir durante el proceso de irradiación¹⁰.

En la Tabla 12 puede verse, como se esperaba, que la cantidad de AC injertado en las películas de PE, aumenta proporcionalmente con la dosis suministrada. Lo anterior, debido a que a mayores dosis de radiación se generan más radicales en las cadenas de PE, por lo cual hay más sitios activos donde puede iniciarse la polimerización de injerto del AC.

Durante la irradiación de las películas, la iniciación puede ocurrir en el bulto o en la superficie del PE dependiendo de la dosis a la que sean sometidas. Como puede notarse en la Tabla 12, a partir de dosis de 8 KGy comienzan a obtenerse injertos mayores al 100%. Por ejemplo, para las películas AC-g-PE-8KGy y AC-g-PE-CumTEG-8KGy se obtiene un injerto de 103 y 119%, respectivamente.

Los resultados obtenidos fueron congruentes con los obtenidos previamente por Gelover A. *et al*³⁷. Ellos ramificaron PE utilizando el mismo procedimiento y obtuvieron porcentajes de injerto de AC mayores a 100%, al utilizar dosis de radiación gamma iguales o mayores a 8 KGy.

Tabla 12 Resultados del % de injerto en masa en las películas de PE. Películas impares son las de referencia y se esterificaron únicamente con MeOH. Las películas pares primero se esterificaron con el cromóforo y al final con MeOH.

	Película	Dosis (KGy)	Razón de dosis (KGy/h)	Tiempo de Irradiación (min)	Esterificado con:	% I.M.	% I.M. CumTEG
1	AC-g-PE-2KGy	2	5.9	20	MeOH	18.1	
2	AC-g-PE-CumTEG-2KGy	2	5.9	20	CumTEG + MeOH	19.3	1.2
3	AC-g-PE-4KGy	4	5.9	41	MeOH	47.6	
4	AC-g-PE-CumTEG-4KGy	4	5.9	41	CumTEG + MeOH	53.9	6.3
5	AC-g-PE-6KGy	6	5.9	61	MeOH	78.4	
6	AC-g-PE-CumTEG-6KGy	6	5.9	61	CumTEG + MeOH	88.6	10.2
7	AC-g-PE-8KGy	8	5.9	81	MeOH	103	
8	AC-g-PE-CumTEG-8KGy	8	5.9	81	CumTEG + MeOH	118.8	15.8

En la Figura 57 podemos observar 2 gráficas; la línea azul muestra la relación del porcentaje de injerto en masa de AC en las películas de PE esterificadas solo con metanol, en función de la dosis suministrada. Dicha gráfica sigue una tendencia lineal de primer orden descrita por la Ecuación 41 (factor de correlación cuadrático $R^2 > 0.98$). La línea roja, cuya tendencia está dada por la Ecuación 42 (de primer orden con un factor de correlación cuadrático $R^2 > 0.98$) muestra la relación del porcentaje de injerto en masa de las películas injertadas con AC y funcionalizadas con el cromóforo CumTEG. Estos porcentaje de injerto son mayores que los de las películas que únicamente se esterificaron con metanol, este aumento del porcentaje de injerto másico correspondió al porcentaje de injerto de cromóforo para cada dosis.

$$\%I.M._{AC} = 12.67 * D$$

Ec. 41 D : Dosis en KGy

$$\%I.M._{AC+CumTEG} = 14.46 * D$$

Ec. 42 D : Dosis en KGy

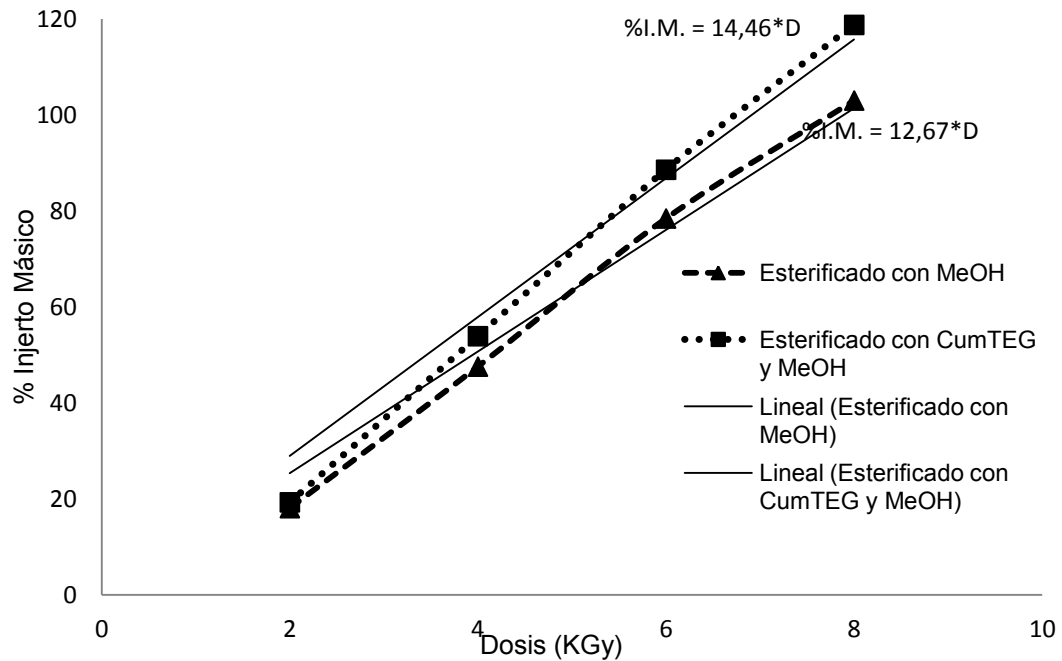


Figura 57 Porcentaje de injerto másico en PE en función de la dosis de radiación. Esterificadas con metanol (guiones). Esterificadas con CumTEG + Metanol (puntos).

En la Gráfica de la Figura 58 se muestra el porcentaje de injerto másico del cromóforo para cada dosis de radiación cuya tendencia está dada por la Ecuación 43 ($R^2=0.92$).

$$\%I.M._{CumTEG} = 1.8 * D$$

Ec. 43 D : Dosis en KGy

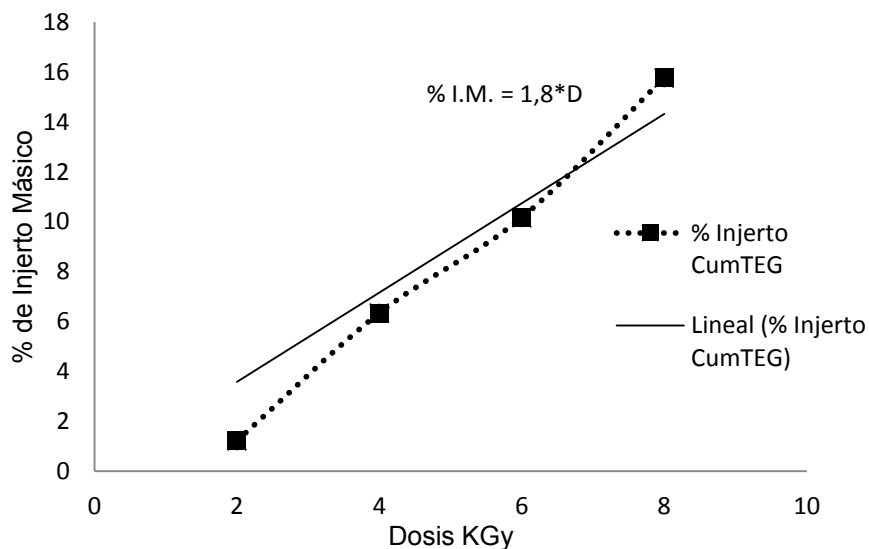


Figura 58 Porcentaje de injerto másico de CumTEG en función de la dosis de radiación.

En ésta gráfica se observó que a mayores dosis de radiación aumenta la cantidad de CumTEG injertado ya que al haber más grupos funcionales de

cloruro de acilo disponibles para reaccionar (debido al mayor grado de injerto de AC) es posible esterificar una mayor cantidad de cromóforo CumTEG y de esta manera aumentar el grado de funcionalización de las películas fotoluminiscentes.

Utilizando la Ecuación 43 será posible estimar el porcentaje de injerto máximo de CumTEG en películas de PE conociendo únicamente la dosis de radiación a la que deberán ser sometidas las películas de PE, antes de su funcionalización con soluciones 0.003 M de este cromóforo. Lo anterior permitirá sintetizar materiales que se ajusten a las necesidades de funcionalización que se requieran, ya sea que se necesiten mayores o menores cantidades de cromóforo. A simple vista, parecería que lo ideal sería lograr una mayor funcionalización injertando la mayor cantidad de cromóforo posible; sin embargo, a dosis mayores de 12 KGy las películas de polietileno comienzan a degradarse. Por último cabe mencionar que es posible que haya trazas de polietileno entrecruzado, sin embargo la determinación del grado de entrecruzamiento no se contempló dentro de los objetivos del presente trabajo.

Método alternativo para el cálculo del porcentaje de injerto

Otra forma de calcular el porcentaje de injerto total fue con base en los análisis termogravimétricos que se muestran más adelante en la Figura 62 en la sección de propiedades térmicas de las películas sintetizadas. En todas las muestras analizadas, se observó un punto de inflexión entre 421 y 441°C, en el cual termina el proceso de degradación asociado al injerto llevado a cabo en las películas de PE. Pasado este punto, las curvas de TGA de las muestras exhibieron el comportamiento típico del PE no injertado. La Tabla 13 muestra la temperatura y el porcentaje en masa en los cuales ocurre la transición mencionada.

Tabla 13 Transición térmica de las películas fotoluminiscentes.

Película	Temperatura (°C)	% Masa	% Correspondiente al injerto
AC-g-PE-CumTEG-2KGy	421	85.1	14.9
AC-g-PE-CumTEG-4KGy	424	72.5	27.5
AC-g-PE-CumTEG-6KGy	429	60.8	39.2
AC-g-PE-CumTEG-8KGy	441	45.7	54.3

A partir de la información de la Tabla 13 se obtuvieron las cantidades en masa de injerto y de PE puro contenidas en cada gramo de las muestras analizadas (Tabla 14):

Tabla 14 Composición másica de las películas injertadas.

Película	Muestra (g)	PE (g)	Injerto (g)
AC-g-PE-CumTEG-2KGy	1	0.85	0.15
AC-g-PE-CumTEG-4KGy	1	0.73	0.27
AC-g-PE-CumTEG-6KGy	1	0.61	0.39
AC-g-PE-CumTEG-8KGy	1	0.46	0.54

Finalmente utilizando la Ecuación 39 (pag.77) se obtuvieron los porcentajes de injerto másico y se compararon con los obtenidos por gravimetría que se mostraron previamente en la Tabla 12.

Tabla 15 Comparación de los porcentajes de injerto másico obtenidos utilizando los TGA de las muestras y los obtenidos por gravimetría.

Película	% I.M. obtenido a partir de TGA	% I.M. por gravimetría
AC-g-PE-CumTEG-2KGy	18	19
AC-g-PE-CumTEG-4KGy	38	54
AC-g-PE-CumTEG-6KGy	64	89
AC-g-PE-CumTEG-8KGy	119	119

8.4 Caracterización de las películas fotoluminiscentes de PE

Los polímeros funcionalizados *AC-g-PE-CumTEG-2KGy*, *AC-g-PE-CumTEG-4KGy*, *AC-g-PE-CumTEG-6KGy* y *AC-g-PE-CumTEG-8KGy* fueron caracterizados mediante espectroscopía FTIR-ATR, espectroscopía de absorción UV-Visible, TGA y DSC, AFM y SEM.

En todos los casos se confirmó la incorporación del injerto CumTEG en los polímeros precursores previamente ramificados con cloruro de acrilóilo. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

8.4.1 Espectros FTIR de las películas fotoluminiscentes de PE

La Figura 59 muestra los espectros FTIR-ATR de las películas AC-g-PE-2KGy y AC-g-PE-CumTEG-2KGy ambas fueron sometidas a una dosis de 2 KGy siendo la única diferencia entre ellas que después de la irradiación la primera película sólo se esterificó con metanol, mientras que la segunda película primero se funcionalizó con el cromóforo y finalmente con metanol. En ambas películas se observa la aparición de un pico intenso en 1706 cm^{-1} , debido al estiramiento C=O del cloruro de acrilóilo injertado. Dicha señal, que no aparece en el espectro del PE usado como materia prima, permitió confirmar la inserción del cloruro de acrilóilo.

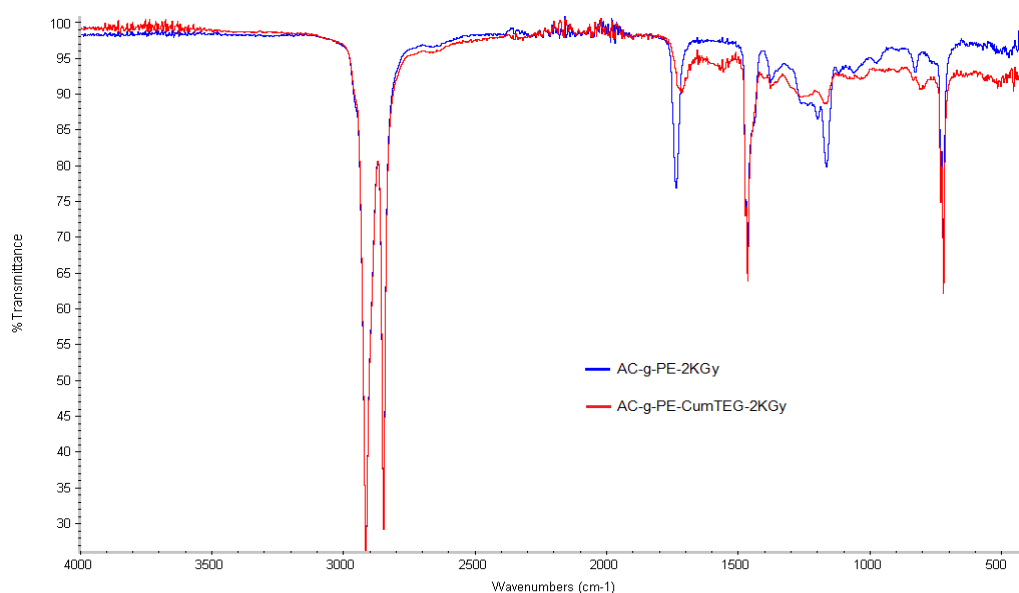


Figura 59 Espectros FTIR de las películas AC-g-PE-2KGy (línea azul) y AC-g-PE-CumTEG-2KGy (línea roja).

La Figura 60 muestra los espectros FTIR-ATR del PE puro, del injerto CumTEG y del polímero de injerto AC-g-PE-CumTEG-6KGy. Como podemos observar en dichos espectros, el polímero injertado AC-g-PE-CumTEG-6KGy exhibe una banda en 2912 cm^{-1} debido a los grupos CH_2 presentes en la matriz de PE, así como otras dos bandas en 1462 y 718 cm^{-1} que también corresponden al PE puro. Además, se aprecia una banda en 1706 cm^{-1} que no aparece en el PE puro, debida al grupo carbonilo C=O de las unidades de acrilóilo injertadas. Por otro lado, aparecen 3 bandas características del cromóforo CumTEG en 1237 , 1115 y 812 cm^{-1} debidas a los grupos: Ar-O-R (estiramiento aril-alquil-eter), R-O-R (estiramiento de éter alifático) y el =C-H (fuera del plano) de los anillos

aromáticos, respectivamente. Así como una serie de señales en la región comprendida entre 1700 y 500 cm^{-1} , que no se observan en el espectro de FTIR-ATR de la película de PE usada como materia prima y que corresponden al cromóforo injertado, dichas señales son muy débiles debido al bajo contenido de CumTEG en el PE. No obstante, como se muestra en la Figura 61 dichas señales se observan en todas las películas injertadas con CumTEG.

En resumen, en los espectros de FTIR-ATR de los polímeros injertados se aprecian muchas de las bandas presentes en el PE puro, así como las correspondientes al espectro FTIR-ATR del cromóforo CumTEG excepto la de 3450 cm^{-1} que corresponde al grupo hidroxilo terminal de CumTEG. Éste grupo se pierde al reaccionar con el cloruro de acrilóilo (AC) injertado permitiendo unir covalentemente el cromóforo mediante la formación del grupo éster correspondiente.

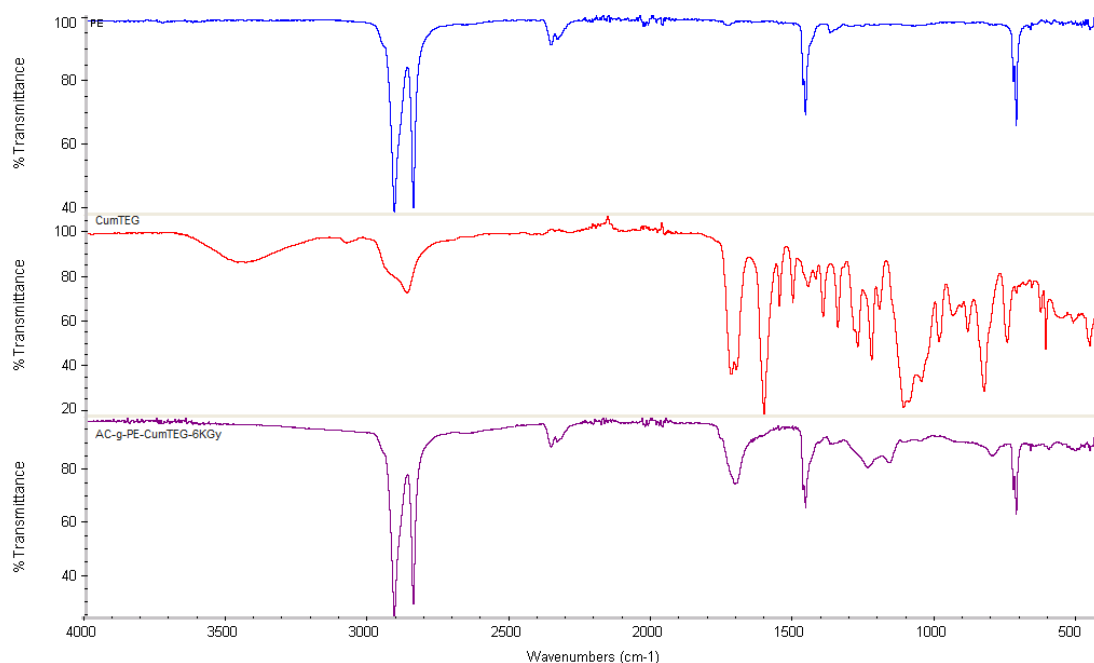


Figura 60 Espectro FTIR-ATR de: PE (línea azul), CumTEG (línea roja), AC-g-PE-CumTEG-6KGy (línea morada).

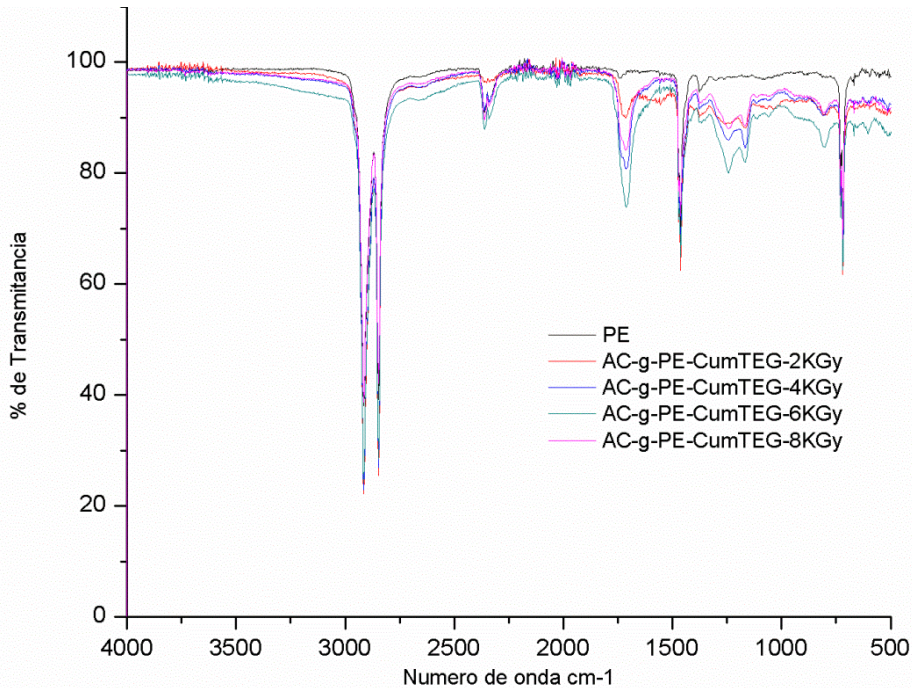


Figura 61 Espectro FTIR-ATR de las películas injertadas fotoluminiscentes.

8.4.2 Propiedades térmicas y ópticas de las películas fotoluminiscentes

Se determinaron las propiedades térmicas de los polímeros fotoluminiscentes mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), utilizando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

La Figura 62 muestra las curvas de TGA del PE sin modificar y de los polímeros injertados AC-g-PE-CumTEG. El PE no injertado (curva negra) mostró buena estabilidad térmica con un valor de T_{10} de 417 °C y una drástica degradación térmica entre 400 y 500 °C. Todas las películas injertadas mostraron una estabilidad térmica ligeramente menor que la película de PE no injertado con valores de T_5 , T_{10} y T_{50} menores que los del PE puro (Tabla 16). Nosotros consideramos que la disminución en la estabilidad térmica de las películas se debe principalmente al cromóforo CumTEG injertado el cual tiene un valor de T_{10} de 281 °C. Como puede notarse en la Figura 56, la curva de TGA de la película AC-g-PE-CumTEG-2KGy difiere mucho de las demás películas de la serie y presentó una gran pérdida de masa a partir de los 90 °C. Este comportamiento se puede deber a la presencia de trazas de humedad en la muestra analizada.

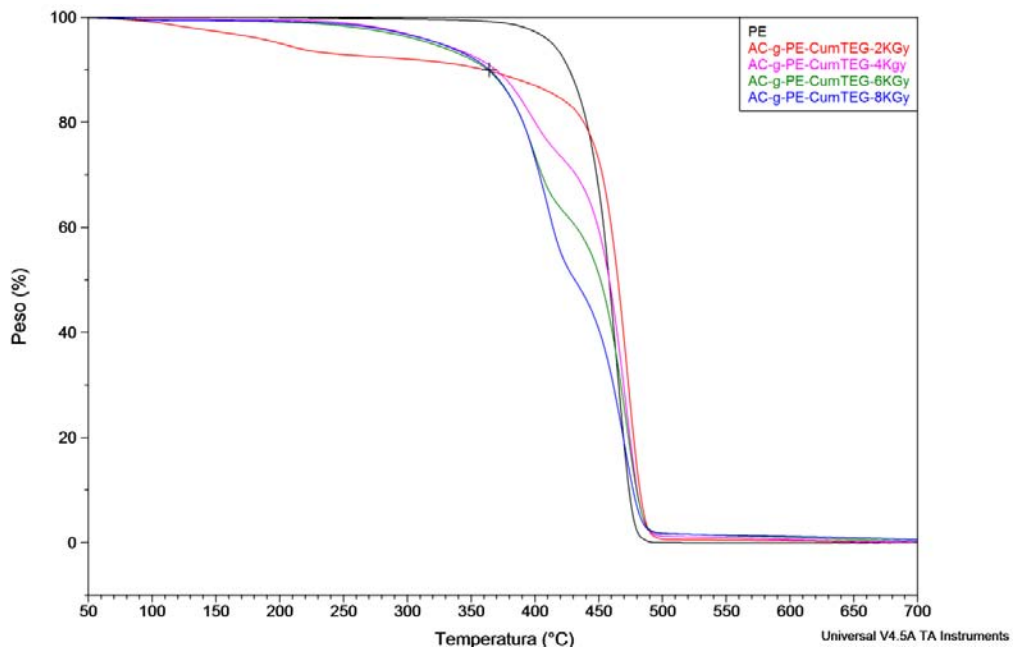


Figura 62 TGA del PE y de las películas injertadas.

También se determinaron por DSC los puntos de fusión de las películas AC-g-PE-CumTEG y se compararon con el de PE no modificado. Los puntos de fusión de las películas sintetizadas fueron muy similares al del PE no ramificado ($T_f=107\text{ }^\circ\text{C}$); dichas temperaturas de fusión variaron entre 105 y 115 $^\circ\text{C}$ según se muestra en la Figura 63 y en la Tabla 16.

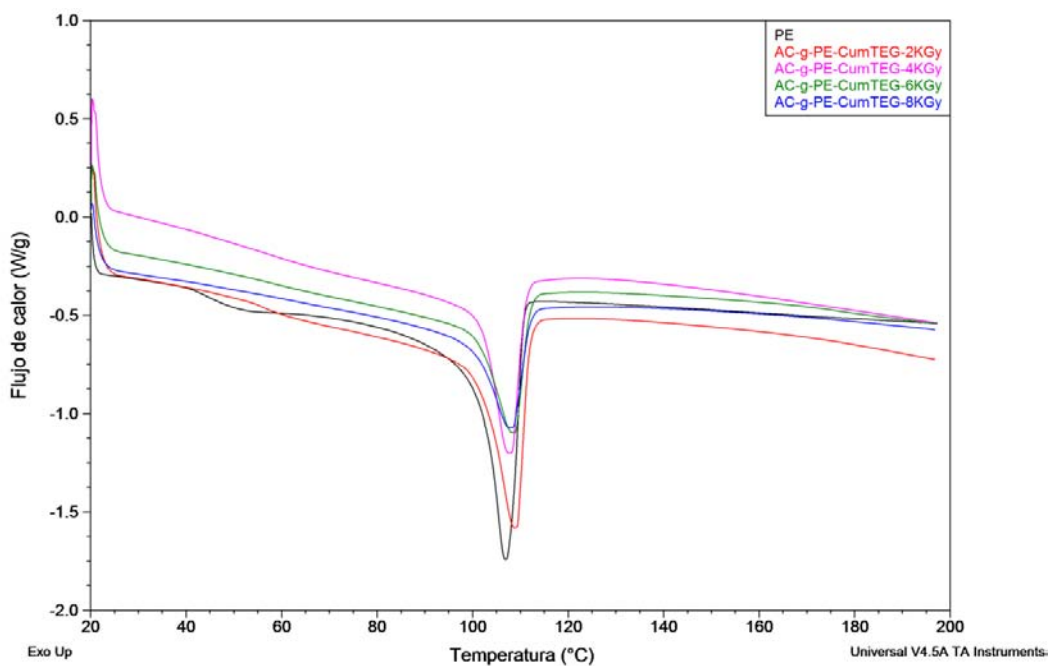


Figura 63 DSC del PE y de las películas injertadas.

Tabla 16 Influencia de la dosis aplicada en las propiedades térmicas de las películas sintetizadas.

Película	Dosis (KGy)	T _f (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
Polietileno puro	-	107	413.6	426.9	458.2
AC-g-PE-CumTEG-2Kgy	2	109	200.5	360.4	465.1
AC-g-PE-CumTEG-4Kgy	4	108	325.7	369.2	458.3
AC-g-PE-CumTEG-6Kgy	6	108	318.8	362.8	451.4
AC-g-PE-CumTEG-8Kgy	8	108	325.1	364.3	431.3

A pesar de que se observó una ligera disminución en las propiedades térmicas en las películas de PE injertado, no se aprecia una tendencia clara en dicha disminución al aumentar la dosis de radiación. Sin embargo, a partir de los análisis de TGA y DSC puede concluirse que el proceso de injerto no afecta significativamente las propiedades térmicas del PE cuando se trabaja con dosis de hasta 8Kgy. Lo anterior se debe a que las dosis son relativamente bajas y el injerto se lleva a cabo principalmente de manera superficial, por lo tanto no se altera significativamente la naturaleza de los microdominios cristalinos de la matriz de PE. Los resultados anteriores coinciden ampliamente con los obtenidos por Rivera *et al.*³⁸ quienes también analizaron mediante TGA y DSC las propiedades térmicas de una serie de polímeros injertados con AC y azobenceno mediante radiación gamma y encontraron que la estabilidad térmica y puntos de fusión de las películas sintetizadas fueron muy similares a los del PE puro usado como materia prima, concluyendo que el proceso de injerto no altera significativamente las propiedades térmicas del PE.

Las propiedades ópticas de los polímeros ramificados *AC-g-PE-CumTEG-XKgy* se estudiaron mediante espectroscopias de absorción y fluorescencia en película. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 64 y 65, así como en la Tabla 17.

Los espectros de absorción UV-Vis de las películas injertadas mostrados en la Figura 64 confirmaron la inserción del cromóforo mediante la aparición de una banda de absorción justo en la región en la que absorbe el compuesto CumTEG entre $\lambda=270-350$ nm con un máximo en aproximadamente $\lambda_{m\acute{a}x}=323$

nm. Dicho pico de absorción se hace más intenso para las películas injertadas con mayor cantidad de cromóforo. El aumento de la intensidad de la absorción parece ser una consecuencia directa de la cantidad de cromóforo injertado en la superficie de la matriz de polímero. Se espera que este efecto pueda encontrar muchas aplicaciones prácticas.

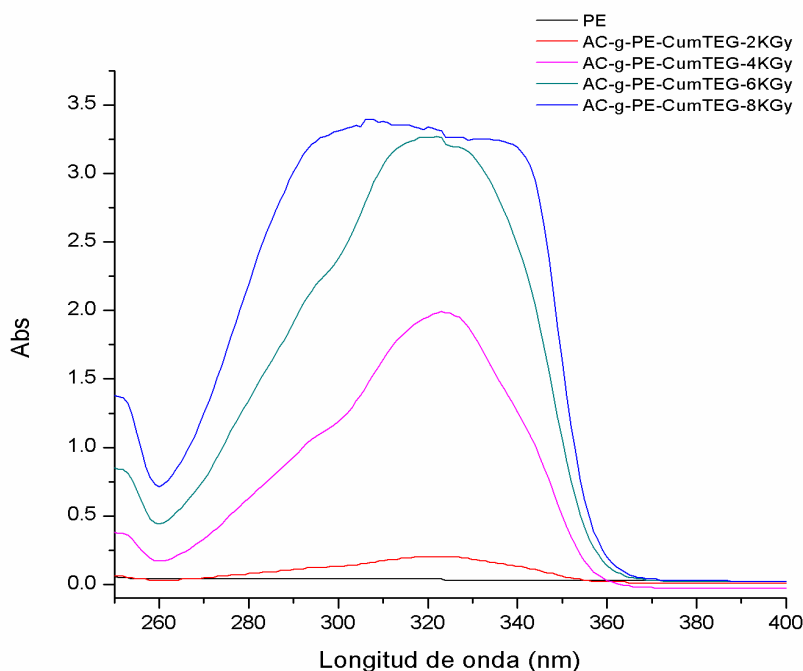


Figura 64 Espectro de absorción del PE y de las películas injertadas.

En el caso de la película AC-g-PE-CumTEG-8KGy, el pico de absorción se ensancha y presenta un desplazamiento hipsocrómico con la aparición de un hombro desplazado hacia el azul, debido probablemente a la formación de agregados H entre las unidades de cumarina de manera intermolecular. Un comportamiento similar, pero menos intenso se observa en la película AC-g-PE-CumTEG-6KGy, el cual también puede atribuirse a la presencia de agregados H en este polímero. Cabe señalar que también se observa la presencia de hombros con un desplazamiento batocrómico en los polímeros AC-g-PE-CumTEG-8KGy, AC-g-PE-CumTEG-6KGy y AC-g-PE-CumTEG-4KGy, los cuales indican también la presencia de agregados J en los polímeros injertados con alto contenido de cumarina.

Con base en el análisis de espectrofotometría de absorción UV mencionado anteriormente, podemos decir que a mayores dosis de radiación se obtienen mayores injertos de cromóforo, como puede confirmarse en el análisis de la

intensidad de los picos de absorción en $\lambda=323$ nm, el cual sigue la siguiente tendencia:

$I_{\lambda_{323nm}} AC-g-PE-CumTEG-8KGy > I_{\lambda_{323nm}} AC-g-PE-CumTEG-6KGy > I_{\lambda_{323nm}} AC-g-PE-CumTEG-4KGy > I_{\lambda_{323nm}} AC-g-PE-CumTEG-2KGy$. Donde I representa la intensidad de absorción en unidades arbitrarias.

Las películas injertadas fueron excitadas a 323 nm y se midió su espectro de fluorescencia. Todas mostraron el mismo espectro de fluorescencia con una banda de emisión a $\lambda_{m\acute{a}x\ em} = 394$ nm. La Figura 65 muestra el espectro de fluorescencia de la película AC-g-PE-CumTEG-2KGy.

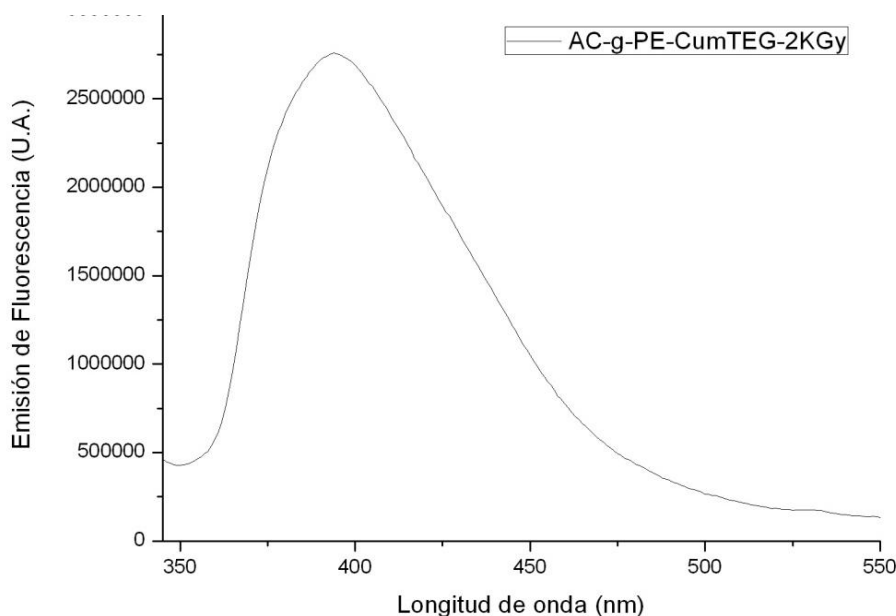


Figura 65 Espectro de fluorescencia de la película foto-luminiscente AC-g-PE-CumTEG-2KGy.

La única diferencia entre ellas fue la intensidad de la emisión, sin embargo, no pudo identificarse una tendencia clara de la intensidad con el grado de injerto del cromóforo (como en el caso de la absorción) debido a que la emisión en el fluorímetro es muy sensible y depende mucho de la posición y el ángulo en que se coloque la película dentro del equipo. No obstante, la longitud máxima de emisión permaneció constante y es muy similar a la de la 7-HC pura en cloroformo ($\lambda_{m\acute{a}x} = 396$ nm), con una variación de 2 nm debida probablemente al entorno químico de la matriz de polietileno. También es comparable con la

emisión de la 7-HC en DMF, metanol y etanol ($\lambda_{\text{máx}} = 410 \text{ nm}$), ya que la única especie fotoactiva en el polímero es la cumarina.

La Tabla 17 muestra las longitudes máximas de absorción y emisión de las películas fotoluminiscentes sintetizadas.

Tabla 17 Propiedades ópticas de absorción y emisión del PE y de las películas fotoluminiscentes.

Película	$\lambda_{\text{máx}}$ de absorción (nm)	$\lambda_{\text{máx}}$ de emisión (nm)
PE	-	-
AC-g-PE-CumTEG-2KGy	323	394
AC-g-PE-CumTEG-4KGy	323	394
AC-g-PE-CumTEG-6KGy	322	394
AC-g-PE-CumTEG-8KGy	307, 323	394

8.4.3 Morfología (AFM y SEM)

Los análisis de las superficies del PE inicial y del PE injertado se llevaron a cabo mediante microscopia de fuerza atómica (AFM); las imágenes fueron obtenidas con un modo de contacto a temperatura ambiente. La velocidad de escaneo fue de 1.5 Hz y se utilizaron fuerzas de escaneo bajas (0.3 N/m), para evitar cualquier daño a la superficie. Los estudios revelaron diferencias esenciales en las topografías de la superficie de los polímeros ramificados y la del PE utilizado como materia prima.

La superficie de PE puro (Figura 66) es relativamente abrupta con una rugosidad promedio $R_m = 45.3 \text{ nm}$. Al aumentar el contenido de injerto (película AC-g-PE-cumTEG-2KGy), se obtuvo una distribución uniforme del injerto en la superficie del polímero, lo que generó una disminución significativa en la rugosidad promedio, $R_m = 20.3$ (Figura 67). Sin embargo, al seguir aumentando el porcentaje de injerto (película AC-g-PE-cumTEG-6KGy), se observó un recubrimiento irregular y la rugosidad se incrementó significativamente $R_m =$

49.9, (Figura 68) superando incluso el valor inicial de rugosidad promedio de la película de PE inicial. Por lo tanto, al injertar el PE hasta dosis de 2 KGy se obtienen superficies más uniformes, no obstante, a dosis mayores puede tenerse el efecto contrario.

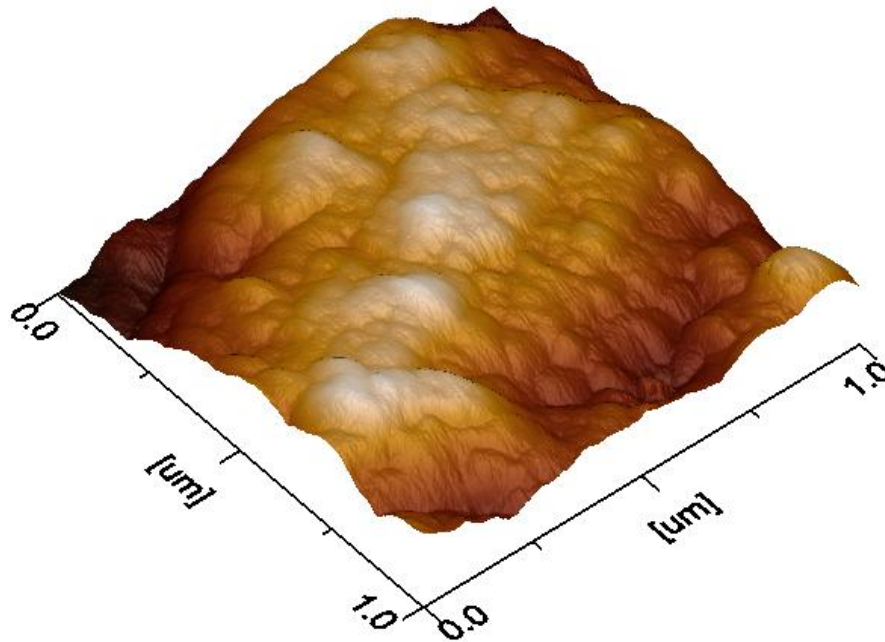


Figura 66 AFM de PE inicial $R_m = 45.3$.

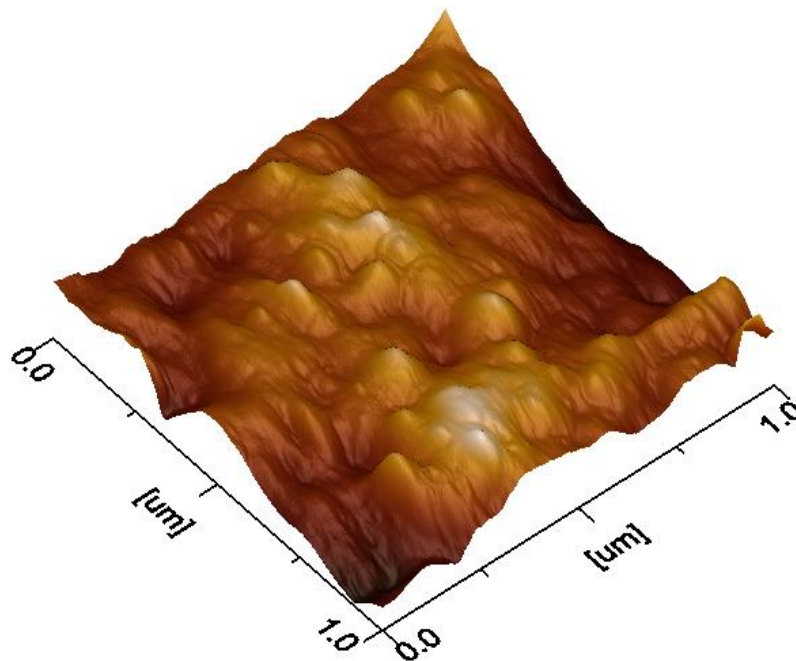


Figura 67 AFM AC-g-PE-CumTEG-2KGy $R_m = 20.3$.

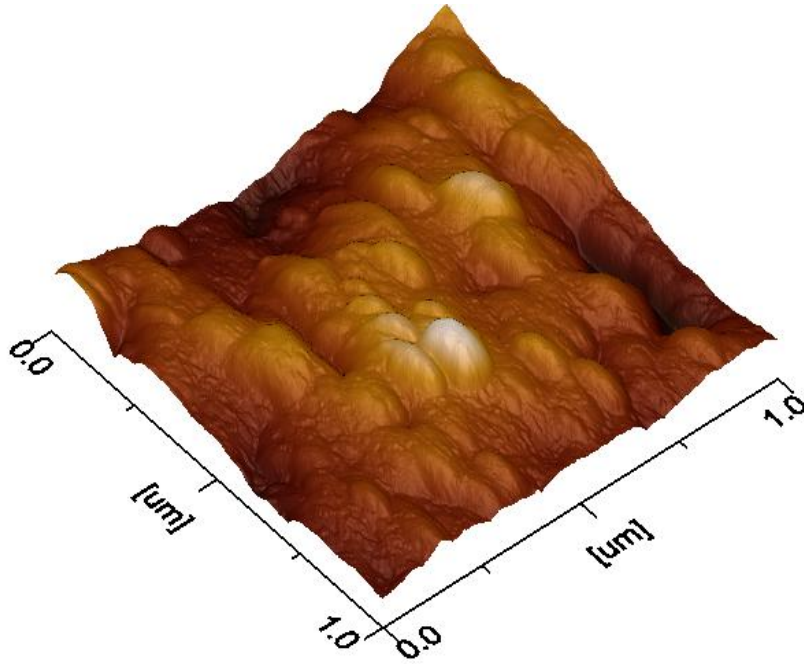


Figura 68 AFM AC-g-PE-CumTEG-6Kgy $R_m = 49.9$.

Finalmente se llevaron a cabo análisis SEM de las películas injertadas para averiguar el efecto del porcentaje de injerto en la morfología de las películas. El espectro SEM del PE no modificado mostró una superficie relativamente homogénea, sin irregularidades en su superficie que revelaran la presencia de otro compuesto. La película AC-g-PE-CumTEG-2Kgy (Figura 69) mostró un menor grado de injerto en comparación con la película AC-g-PE-CumTEG-6Kgy (Figura 70).

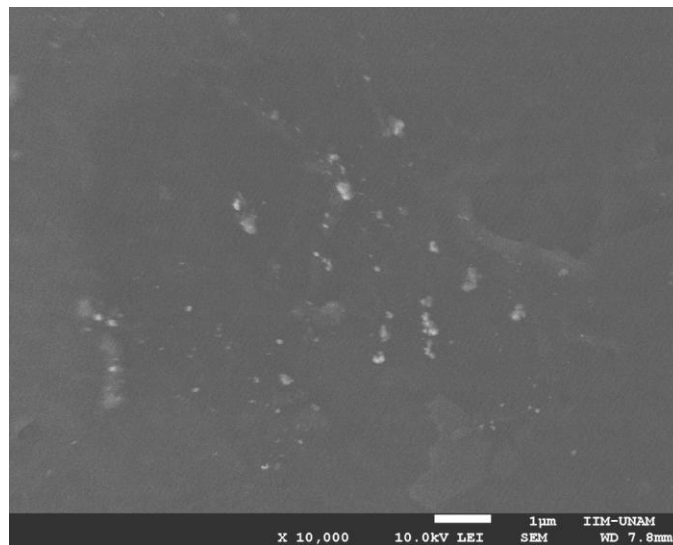


Figura 69 SEM de la película AC-g-PE-CumTEG-2Kgy.

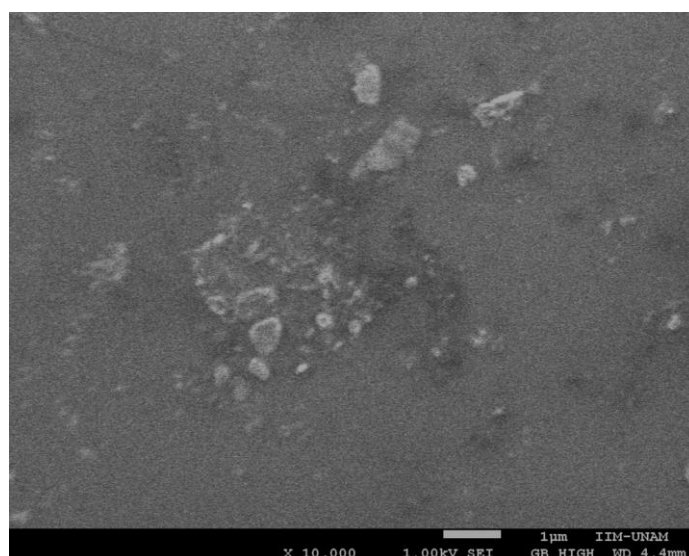


Figura 70 SEM de la película AC-g-PE-CumTEG-6Kgy.

Este comportamiento era de esperarse debido al mayor grado de ramificaciones con AC en la película AC-g-PE-CumTEG-6Kgy. En ambas películas el injerto en PE se lleva a cabo de manera irregular en la superficie polimérica.

9. Conclusiones

- Se logró sintetizar y caracterizar un nuevo cromóforo a partir de la 7-hidroxicumarina, el cual contiene una cadena lateral de tetraetilenglicol (CumTEG). La estructura de este compuesto se confirmó mediante el estudio de los análisis de FTIR-ATR, ^1H RMN, ^{13}C RMN y de Espectrometría de Masas.
- El análisis TGA demostró que la incorporación de la cadena de tetraetilenglicol en la 7-hidroxicumarina aumenta su estabilidad térmica, al cambiar de un valor de $T_{10} = 211$ °C para la 7-hidroxicumarina a un valor de $T_{10} = 281$ °C para CumTEG.
- El espectro de absorción UV-Vis del compuesto CumTEG fue muy similar al de la 7-hidroxicumarina pura, mostrando sus bandas de absorción en $\lambda_{\text{máx}} = 324$ nm y $\lambda_{\text{máx}} = 323$ nm, respectivamente.
- El método de irradiación directa utilizando radiación gamma demostró ser un método efectivo para injertar cloruro de acrilóilo en películas de polietileno. El injerto se llevó a cabo exitosamente empleando dosis de radiación de 2, 4, 6 y 8KGy para dar las películas: Ac-g-PE-2KGy, Ac-g-PE-4KGy, Ac-g-PE-6KGy y Ac-g-PE-8KGy.
- El porcentaje de injerto se determinó gravimétricamente a través de la diferencia en peso de las películas antes y después de ser irradiadas en presencia de la solución Cloruro de Acriloílo (AC) y Tolueno. La cantidad de cloruro de acrilóilo injertada en las películas de PE aumentó al incrementar la dosis de radiación suministrada en las películas. En el espectro FTIR-ATR se observaron bandas características del polietileno y del grupo carbonilo del cloruro de acrilóilo injertado que confirmaron el injerto.
- La ventaja de este método es que los copolímeros de injerto AC-g-PE obtenidos, poseen grupos funcionales cloruro de acilo que pueden ser esterificados posteriormente en presencia de una gran variedad de compuestos cuyo requisito es tener grupos funcionales hidroxilo ó amino terminales.

- Se sintetizó exitosamente un segundo lote de copolímeros de injerto Ac-g-PE y se esterificaron con una solución 0.003M del cromóforo CumTEG. La incorporación de éste cromóforo en los copolímeros de injerto AC-g-PE permitió obtener nuevos polímeros fotoluminiscentes AC-g-PE-CumTEG-2KGy, AC-g-PE-CumTEG-4KGy, AC-g-PE-CumTEG-6KGy y AC-g-PE-CumTEG-8KGy, en los cuales la cantidad de cromóforo incorporado aumentó al aumentar la dosis a la que fueron sometidas las películas precursoras. La incorporación del cromóforo se confirmó mediante espectroscopía FTIR-ATR y absorción UV-Vis.
- Los estudios de los análisis de TGA y DSC mostraron que las propiedades térmicas de los polímeros fotoluminiscentes son muy similares a las del PE no injertado con una ligera disminución en su estabilidad térmica, la cual puede deberse al proceso de radiación al que fueron sometidos y al injerto del cromóforo cuya $T_{10}=210$ °C es menor a la del PE ($T_{10}=281$ °C).
- En lo que concierne a las propiedades ópticas, los espectros de absorción UV-Vis confirmaron la incorporación del cromóforo CumTEG en todos los casos, exhibiendo bandas de absorción características del cromóforo injertado. La banda máxima de absorción aparece a $\lambda=324$ nm, cuya intensidad se incrementa al aumentar la cantidad de cromóforo injertado. No obstante, a partir de dosis de 8 KGy el aumento en la intensidad deja de ser significativo debido a que se alcanza un estado estacionario.
- Los experimentos de fluorescencia llevados a cabo en las películas también confirmaron la presencia del cromóforo, ya que todas las películas injertadas exhibieron una banda ancha de emisión entre 360 y 450 nm, con un máximo de intensidad en $\lambda=395$ nm, lo cual es característico de la 7-hidroxycumarina.
- La AFM reveló que el injerto de CumTEG en la superficie de los polímeros injertados se lleva a cabo de manera no homogénea generando una superficie irregular con regiones con injerto y otras donde no lo hay, que difiere del PE sin injertar, el cual presenta una superficie más uniforme. Los experimentos SEM mostraron que la

cantidad de injerto aumenta al incrementar la dosis de radiación en las películas.

- La polimerización de injerto empleando radiación gamma es un método prometedor para obtener nuevos materiales empleando polímeros ya existentes, los cuales una vez injertados se convierten en materiales útiles para inmovilizar distintos compuestos, logrando un control sobre el tipo y grado de funcionalización deseado, abriendo nuevas perspectivas en la ciencia de los materiales.

10. Bibliografía

1. Rivera E, C.-C. M., Salazar R, Huerta G, Becerril C, Rivera L, Preparation and characterization of novel grafted polyethylene based azo-polymers bearing oligo(ethylene glycol) spacers. *Polymer* **2007**, *48*, 3420-3428.
2. Shalaby, R. L. C. a. S. W., En *Irradiation of Polymers: Fundamentals and Technological Applications*, American Chemical Society: Washington, 1999.
3. Bucio E, C. G., Burillo G, Ogawa T, Radiation induced grafting of functional acrylic monomers onto polyethylene and polypropylene films using acryloyl chloride. *Polymer Bulletin* **2001**, *46*, 115-121.
4. (a) Bucio E, B. G., Carreón-Castro MP, Ogawa T, Functionalization of polypropylene film by radiation grafting of acryloyl chloride and subsequent esterification with Disperse Red 1. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *93*, 172-178; (b) Aliev R, C.-C. M., Rivera M, Burillo G, Immobilization of disperse red 1 onto polydiethylenglycol-bis-allylcarbonate (CR-39) radiation grafted with poly(acryloyl chloride). *Polymer Bulletin* **2004**, *52*, 73-82; (c) Burillo G, B. E., Carreón-Castro MP, Castillo-Rojas S, Photochemical effect of azocompounds acrylates grafted in different polymeric matrices. *Polymer Bulletin* **2005**, *55*, 191-199.
5. Carreón-Castro MP, R. E., Cruz JJ, Zavaleta G, Gutiérrez M., Preparation and characterization of grafted polyethylene based azo-polymer films. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 4136-4141.
6. Peacock, A., En *Handbook of Polyethylene: Structure, Properties and Applications*, Marcel Dekker, Inc: New York, 2000.
7. Gonzalez, R. Inmovilización de Cu y Zn en dos tipos de Hidrogeles tipo peine, sintetizados mediante radiación gama. Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2012.
8. Cruz, N. C. Preparación de películas de polímeros injertadas con acrilatos funcionales. Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., 2001.
9. Bregg, R. K., En *Horizons in Polymer Research*, Bregg, R. K., Ed. Nova Science Publishers, Inc: New York, 2005.
10. Cedillo, G. Películas poliméricas de cristales líquidos por medio de injertos. Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., 1997.
11. Inagaki, N., En *Plasma surface modification and plasma polymerization*, Technomic Publishing Company, Inc.: Lancaster, Pennsylvania, 1996.
12. Tiwari, A., En *Intelligent nanomaterials*, Scrivener Publishing LLC.: New Jersey, 2012.
13. Light. <https://en.wikipedia.org/wiki/Light> (visitado 12 Ago 2015).
14. UV-Visible Spectroscopy. <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/spectro.htm#contnt> (visitado 7 Jul 2015).
15. Albani, J. R., En *Structure and Dynamics of Macromolecules: Absorption and Fluorescence Studies*, Elsevier B.V.: 2004; pp 1-4.
16. Nobel, P. S., En *Physicochemical and Environmental Plant Physiology*, Academic Press, Inc.: 2005; pp 206-208.
17. Anderson Rosaleen J., B. D. J., Groundwater Paul W., In *Organic Spectroscopic Analysis*, The Royal Society of Chemistry: 2004; p 10.
18. Scott R. Trenor, A. R. S., Brian J. Love and Timothy E. Long, Coumarins in Polymers: From Light Harvesting to Photo-Cross-Linkable Tissue Scaffolds. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 3059-3077.
19. Nizimov N, A. U. K., Ishchenko A.A., Ishchenko V.V. and Khilya V.P., Electronic structure and spectral fluorescence properties of umbelliferone and herniarin. *Journal of Applied Spectroscopy* **2007**, *74* (5), 626-634.
20. El-Taw, R. H. A.-E. a. B. A. H., The electronic absorption spectra of some coumarins. A molecular orbital treatment. *Canadian Journal of Chemistry* **1985**, *63*, 1173-1179.

21. Grzywacz J, S. T. a. J. K., Further Study on the Forms of Umbelliferone in Excited State. *Z. Naturforsch* **1978**, *33a*, 1307-1311.
22. Mohan, J., Infrared Spectroscopy. In *Organic Spectroscopy: Principles and Applications*, Second Edition ed.; Alpha Science International Ltd: India, 2004; pp 8-10.
23. FT-IR vs. Dispersive Infrared: Theory if Infrared Spectroscopy Instrumentation. http://thermo.com.cn/Resources/200802/productPDF_21615.pdf (visitado 18 Ago 2015).
24. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf> (visitado 10 Ago 2015).
25. (a) Nerz-Stormes, M. The Basics of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. http://www.brynmawr.edu/chemistry/Chem/mnerzsto/The_Basics_Nuclear_Magnetic_Resonance%20Spectroscopy_2.htm (visitado 10 Jul 2015); (b) Nuclear magnetic resonance. https://en.wikipedia.org/wiki/Nuclear_magnetic_resonance (visitado 09 Jul 2015); (c) Reusch, W. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/spectro.htm#contnt> (visitado 17 Ago 2015).
26. Differential Scanning Calorimetry. <http://pslc.ws/macrog/dsc.htm> (visitado 11 Ago 2015).
27. Thermogravimetric Analysis. http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74556GDE_TGABeginnersGuide.pdf (visitado 5 Jul 2015).
28. Ultraviolet-visible spectroscopy. https://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet%E2%80%93visible_spectroscopy (visitado 12 Ago 2015).
29. Espectroscopía ultravioleta-visible. https://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_ultravioleta-visible (visitado 19 Ago 2015).
30. Ultraviolet/visible spectroscopy. (visitado 14 Ago 2015).
31. (a) Fluorescence spectroscopy. https://en.wikipedia.org/wiki/Fluorescence_spectroscopy (visitado 8 Ago 2015); (b) Peter TC So, C. Y. D. Fluorescence Spectrophotometry. <http://web.mit.edu/solab/Documents/Assets/So-Fluorescence%20spectrophotometry.pdf> (visitado 15 07 2015).
32. (a) Mass Spectrometry Introduction. <http://www.chem.pitt.edu/facilities/mass-spectrometry/introduction> (visitado 14 Jul 2015); (b) Breci, L. Introduction to Mass Spectrometry. http://www.chem.arizona.edu/massspec/intro_html/intro.html (visitado 13 Jul 2015); (c) Reusch, W. Mass Spectrometry. <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/spectro.htm#contnt> (visitado 10 Jun 2015).
33. Oliver, M. Atomic Force Microscopy. <http://web.mit.edu/mbuehler/www/SIMS/AFM.html> (visitado 19 Ago 2015).
34. (a) Schweitzer, J. Scanning Electron Microscope. <https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm> (visitado 20 Ago 2015); (b) Swapp, S. Scanning Electron Microscopy (SEM). http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html (visitado 12 Jun 2015); (c) Microscopio electrónico de barrido. https://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido (visitado 29 Jun 2015).
35. Balinski, A. Improved synthesis of tetraethylen glycol-derived thiol for monolayer-protected gold nanoparticles. Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, 2010.
36. Gómez, R. G. Desarrollo de nuevos sistemas dendríticos con unidades de azobenceno. Universidad Nacional Autónoma de México, 2014.
37. Gelover-Santiago Adriana , F. M. A., Yip Jamie , Duhamel Jean , Burillo Guillermina and Rivera Ernesto, Unexpected Absorbance Enhancement upon Clustering Dyes in a Polymer Matrix. *The Journal of Physical Chemistry* **2012**, *116*, 6203-6214.

38. Rivera Ernesto , C.-C. M. d. P., Rodriguez L, Cedillo G, Fomine S, Morales Saavedra OG.,Amphiphilic azo-dyes (RED-PEGM). Part 2: Charge transfer complexes, preparation of Langmuir-Blodget films and optical properties. *Dye Pigments* **2007**, *74*, 396-403.