



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS FOTOLUMINISCENTES
A BASE DE POLIETILENO INJERTADO CON UNIDADES DE PIRENO Y
ESPACIADORES DE POLI(ETILENGLICOL)”**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:
I.C.M. IVÁN EZEQUIEL VALDEZ OROZCO**

**TUTOR PRINCIPAL
DR. ERNESTO RIVERA GARCÍA
*INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES***

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DRA. LIUDMILA FOMINA
*INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES***

**DRA. MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO
*INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES***

MEXICO, D.F., OCTUBRE DE 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

MIEMBROS DEL JURADO

- Presidente:** Dra. Guillermina Burillo Amezcua
- Primer Vocal:** Dr. Ernesto Rivera García
- Segundo Vocal:** Dr. José Alfredo Vázquez Martínez
- Tercer Vocal:** Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba
- Secretario:** Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado

LUGAR DONDE SE REALIZÓ EL TRABAJO:

Este trabajo de investigación se llevó a cabo en el Laboratorio E-105 perteneciente al Departamento de Reología del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) y en el Laboratorio de Macromoléculas del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN), ambos de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)

Tutor: Dr. Ernesto Rivera García

Sustentante: I.C.M. Iván Ezequiel Valdez Orozco

México, D.F., 2015

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Investigaciones en Materiales por la oportunidad que me ha brindado y por haberme facilitado sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Ernesto Rivera García por permitirme ser parte de su grupo de trabajo, por la dirección y el apoyo brindado para la realización de este proyecto.

A la Dra. Guillermina Burillo por su ayuda, consejos y disposición con el trabajo de química de radiaciones realizado.

Al CONACyT por la beca otorgada para realizar los estudios de Maestría, con número de becario: 295688, mediante el programa de becas nacionales y por el apoyo económico brindado para la realización de la tesis.

Al proyecto PAPIIT IN-100513, por el apoyo económico durante la realización de este proyecto.

A mis compañeros del laboratorio E-005 del IIM, por su gran apoyo y disposición a ayudar y compartir sus conocimientos, en especial a la Dra. Mireille Volanther y al M. en C. Efraín Rodríguez.

A mi Comité Tutorial; la Dra. Lioudmila Fomina y la Dra. María del Pilar Carreón-Castro por su tiempo y apoyo durante la maestría

Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez por su ayuda con los espectros de UV e IR, a la Q. F. B. Damaris Cabrero por las pruebas térmicas y el I. Q. Gerardo Cedillo por su ayuda en la obtención de los espectros de RMN.

A la Casa del Estudiante Duranguense por brindarme un espacio donde habitar y sentirme como en casa y por el hecho de permitirme conocer nuevas personas que hoy son algunos de mis mejores amigos.

DEDICATORIA

A mis padres, Ezequiel y Rosalina

De ustedes aprendí que siempre debes luchar hasta conseguir lo que te propones

Porque junto con mis hermanos, son lo que me motiva a superarme,

Lo que evita que me quede en el camino, sin ustedes nada de esto sería posible

Gracias.

*Queda prohibido no sonreír a los problemas,
no luchar por lo que quieres,
abandonarlo todo por tener miedo,
no convertir en realidad los sueños.*

Tabla de contenido

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
ANTECEDENTES	5
Pireno.....	5
Obtención y modificación del pireno	6
Luminiscencia.....	8
Transiciones electrónicas	10
Fluorescencia.....	13
Excímeros	15
Química de radiaciones en polímeros.....	19
Radiactividad	19
La penetración de las radiaciones nucleares en la materia y los efectos que producen	21
Fuentes de radiación (γ).....	24
Copolímeros	26
Métodos de copolimerización de injerto	28
Método directo	28
Método de pre-irradiación sin aire	28
Método de pre-irradiación en aire.....	29
Mecanismo de la copolimerización de injerto	29
Mecanismo de injerto por radicales libres.....	29
OBJETIVOS	33
PARTE EXPERIMENTAL.....	34
Condiciones generales	34
Síntesis del 1-hidroxipireno (Py-OH).....	36
Síntesis de Tetraetilenglicol monoiodado (TEG-I)	37
[2-(2-(2-(iodometoxi)etoxi)etoxi)etan-1-ol]	37
Síntesis del monómero Py-TEG	38
[2-(2-(2-(2-(piren-1-yloxy)etoxi)etoxi)etoxi)etan-1-ol]	38
Síntesis del copolímero de injerto PE-g-AC	39
Incorporación del monómero Py-TEG	40
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
Síntesis del monómero Py-TEG	42
Síntesis de los polímeros injertados con unidades Py-TEG	45
Caracterización de los polímeros injertados.....	47

Propiedades de los polímeros injertados	52
Propiedades Térmicas	52
Morfología De Los Polímeros Injertados.....	57
Propiedades Ópticas.....	59
CONCLUSIONES	62
BIBLIOGRAFÍA	64

Índice de figuras

<i>Figura 1. Estructura del pireno</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2 Estructura y posiciones en el pireno.....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 11 Fenómeno de ionización</i>	<i>23</i>
<i>Figura 22 Espectro de RMN de ¹³C de PE sin injertar.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 23 Espectro RMN ¹³C de PE-g-AC- OMe 8kGy</i>	<i>48</i>
<i>Figura 24 Espectro FTIR de polietileno sin injertar.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 25 Espectro IR de películas PE-g-AC-OMe para las distintas dosis de radiación.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 26 Espectro IR para las películas PE-g-AC-TEG-Py a distintas dosis de radiación.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 27 TGA de película de PE sin injertar</i>	<i>52</i>
<i>Figura 28 DSC de película de PE sin injertar</i>	<i>52</i>
<i>Figura 29 TGA de película PE-g-AC-TEG-Py 2kGy</i>	<i>54</i>
<i>Figura 30 TGA de película PE-g-AC-TEG-Py 4kGy</i>	<i>54</i>
<i>Figura 31 TGA de película PE-g-AC-TEG-Py 6 kGy</i>	<i>55</i>
<i>Figura 32 TGA de película PE-g-AC-TEG-Py 8kGy</i>	<i>55</i>
<i>Figura 33 DSC de las películas PE-g-AC-TEG-Py a las distintas dosis de radiación.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 34 Imágenes de AFM a 100nm A) Película PE sin injertar, B) PE-g-AC-OMe 2kGy, C) PE-g-AC-OMe 8kGy, D) PE-g-AC-TEG-Py 2kGy y E) PE-g-AC-TEG-Py 8kGy</i>	<i>57</i>
<i>Figura 35 Comparación de los espectros de absorbancia de PE-g-AC-TEG-OMe 8kGy y PE-g-AC-TEG-Py 8 kGy.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 36 Espectro de absorbancia para las películas AC-PE-TEG-Py.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 37 Espectro de fluorescencia de las películas PE-g-AC-TEG-Py a distintas dosis de radiación</i>	<i>61</i>

Índice de tablas

<i>Tabla 1. Tipos de luminiscencia</i>	<i>8</i>
<i>Tabla 2. Tiempos y dosis de radiación</i>	<i>39</i>
<i>Tabla 3 Pesos y % de injerto de las películas</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 4 Comparación de T5, T10 y Pf de las películas con y sin injerto.</i>	<i>53</i>

Índice de esquemas

<i>Esquema 1. Síntesis del pireno.....</i>	<i>7</i>
<i>Esquema 2. Síntesis del 1-hidroxipireno (PyOH)</i>	<i>36</i>
<i>Esquema 3. Síntesis del tetraetilenglicol monoiodado</i>	<i>37</i>
<i>Esquema 4. Síntesis del monómero Py-TEG.....</i>	<i>38</i>
<i>Esquema 5. Síntesis de las películas PE-g-AC-TEG-Py.....</i>	<i>40</i>
<i>Esquema 6. Síntesis de las películas AG-g-PE-OCH₃.....</i>	<i>41</i>
<i>Esquema 7. Procedimiento de síntesis general del compuesto Py-TEG</i>	<i>42</i>

RESUMEN

Se sintetizó una serie de películas fotoluminiscentes a base de polietileno (PE) injertado con cloruro de acrililo y funcionalizadas con unidades de pireno, para esto, se sintetizó 1-hidroxipireno (Py-OH) el cual se hizo reaccionar con tetraetilenglicol monoiodado (TEG-I) cuya función es la de espaciador flexible, obteniéndose el cromóforo Py-TEG. La estructura de este compuesto se confirmó por FTIR, ^{13}C RMN y ^1H RMN.

Las películas injertadas, nombradas PE-g-AC, se obtuvieron por medio de irradiación directa con rayos γ en presencia de cloruro de acrililo, con dosis de irradiación de 2, 4, 6, y 8 kGy. Posteriormente las películas injertadas (PE-g-AC) fueron sometidas a una reacción de esterificación con el cromóforo Py-TEG, obteniéndose finalmente las películas PE-g-AC-TEG-Py-X kGy, donde X representa las distintas dosis de radiación. Las películas fueron caracterizadas por medio de espectrometría FTIR, ^{13}C RMN y ^1H RMN.

Se realizó una comparación gravimétrica en donde se identificó que existe una relación lineal entre la dosis de radiación y la masa de las películas, es decir, a dosis más altas de radiación mayor la masa y a la vez un mayor grado de injerto. Para la caracterización, se analizaron las propiedades ópticas (espectroscopia UV), morfológicas (AFM) y térmicas (TGA y DSC). Los espectros de absorción de los polímeros injertados con las unidades de pireno mostraron un pico a 279 nm que corresponde a la transición $S_0 \rightarrow S_3$, típica para el pireno, en donde se notó que existe un mayor contenido de cromóforo en las películas sometidas a dosis más altas de radiación ya que estas muestran una mayor absorbancia, debido a cantidades mayores de cromóforo.

Del mismo modo, en los espectros de fluorescencia se identificó una banda que aparece a $\lambda = 380\text{-}400$ nm conocida como emisión de "monómero" Además, estos polímeros mostraron una emisión tipo hombro, desplazado hacia el rojo, que revela una emisión discreta de excímero, la cual se debe a interacciones intermoleculares pireno-pireno. La emisión de pireno en ausencia de excímeros se extingue a 440 nm, y en este caso observamos emisión a longitudes de onda mayores, lo que confirma la formación de excímeros.

De propiedades térmicas, se encontró que el injerto al que fueron sometidas las películas, no afectó de manera notable, ni el punto de fusión ni la degradación térmica del polímero injertado al compararlo con el polímero sin injertar. Así mismo con la microscopia de fuerza atómica (AFM), se encontró que en la morfología de los injertos, disminuyó de manera discreta la rugosidad de las películas en comparación con las películas de polietileno sin injertar, confirmando de esta manera que el proceso de injerto, no afecta de manera significativa la superficie de las películas.

Todo lo anterior confirma entonces que la copolimerización de injerto es un método muy recomendable para agregar nuevas propiedades a materiales como el polietileno, alterando muy poco las ya inherentes al mismo.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día existe un gran interés en el desarrollo de nuevos materiales poliméricos, así como en la modificación de los ya existentes, con el fin de conservar las propiedades intrínsecas del material y a la vez incorporar otras totalmente diferentes. Un ejemplo de estas modificaciones es la incorporación de compuestos fluorescentes que absorben en la región del UV-visible (400 a 800 nm) en materiales poliméricos tales como el polietileno (particularmente el de baja densidad), y obtener películas que mantengan las propiedades originales y obtener nuevas propiedades fluorescentes que pueden ser utilizadas en marcadores, bloqueadores y sensores de luz, láseres de colorante en estado sólido, etc.

Una manera versátil de lograr la incorporación de estas moléculas es por medio de la formación de copolímeros de injerto por medio de radiación gamma (γ),^{1 2 3} método que consiste en la formación de centros activos (radicales libres), a los cuales ahora se pueden incorporar monómeros tales como cloruro de acrilóilo o metacrilóilo y a través de éstos, unir las moléculas fluorescentes en la matriz polimérica. Algo más que vale la pena resaltar de este método, es que los cromóforos fluorescentes quedan unidos covalentemente, lo que disminuye el riesgo de desprendimiento, brindando seguridad para utilizar los nuevos materiales en aplicaciones comerciales.

Un ejemplo de una buena unidad cromófora es el pireno, que se distingue por sus propiedades únicas como su largo tiempo de vida de fluorescencia y alto rendimiento cuántico que lo han hecho uno de los cromóforos de elección en cuanto a fotoquímica se refiere.⁴ Cabe mencionar también que su amplio uso, así como el de sus derivados como marcadores fluorescentes para la caracterización de macromoléculas de diversos tamaños y arquitecturas, se debe, principalmente, a su habilidad para formar excímeros.

En el presente trabajo, nos enfocamos en la síntesis y caracterización de un polímero fotoluminiscente injertado con unidades de pireno y espaciadores flexibles que nos permitan el movimiento adecuado de los cromóforos para favorecer la formación de excímeros.

Así mismo, debido a la presencia del pireno, las películas injertadas muestran propiedades ópticas como la capacidad de absorber en diferentes longitudes de onda la luz UV, que de manera aplicada brindaría una mejor protección a la radiación solar al absorber una mayor cantidad de luz UV, además tienen la propiedad de fluorecer al ser irradiados por luz UV, lo que las hace distinguibles de películas ordinarias y son también capaces de formar excímeros (tipo hombro), que dependiendo del entorno que los rodea, son capaces de cambiar la intensidad de su fluorescencia.

En nuestro grupo de trabajo existen trabajos previos de síntesis de polímeros fotoluminiscentes a base de polietileno (PE), injertando diversos tipos de cromóforos tales como azobenceno, cumarina, algunos colorantes comerciales del tipo rojo disperso como DR-1, DR-13, DR-19, e incluso se han logrado injertar cromóforos naturales tales como la matlalina.^{5, 6, 7}

ANTECEDENTES

Pireno

El pireno o benzo[def]fenantreno (Figura 1) es un compuesto policíclico conjugado con fórmula molecular $C_{16}H_{10}$ (202.2506 g/mol), tiene un punto de fusión y ebullición de 150°C y 404°C respectivamente. El espectro de absorción del pireno en solución diluida de THF exhibe 3 bandas de absorción a 336, 273 y 241 nm (Figura

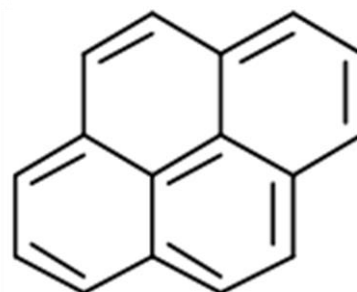


Figura 1. Estructura del pireno.

2) que corresponden a las transiciones $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_3$ y $S_0 \rightarrow S_4$. Sin embargo, la banda de absorción correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_1$ es tan poco intensa, que solo puede ser vista a altas concentraciones y aparece alrededor de 372 nm.⁸ Para el espectro de fluorescencia en cambio, la emisión de monómero del pireno ocurre entre 360 a 380 nm.⁹ y el excímero se puede observar en soluciones más concentradas a 480 nm.

El pireno es un compuesto cristalino, insoluble en agua y poco soluble en disolventes orgánicos; es blanco pero puede adoptar tonalidades amarillentas cuando está impuro.¹⁰ Su nombre proviene del griego “fuego”, que se le atribuyó debido a que se creía que podía obtenerse vía la reacción de sustancias orgánicas con fuego. Fue descubierto por primera vez en 1837 como un residuo de la destilación destructiva del alquitrán de hulla por Laurent. Desde ese momento, se reportaron diversos métodos de extracción de pireno como el de Gräbe en 1871, que lo aisló vía extracción con disulfuro de carbono.

El pireno posee propiedades fascinantes como la formación de excímeros, un largo tiempo de vida de fluorescencia (cerca de 450 ns en ciclohexano¹¹), altos rendimientos cuánticos de fluorescencia, la notable diferenciación en las bandas de monómero y excímero. Sin embargo, la propiedad más fascinante

del pireno es que su espectro de fluorescencia es muy sensible a la polaridad del medio que lo rodea.

Al modificar el medio, el pireno reflejará estos cambios en la intensidad de la fluorescencia del excímero, gracias a esto ha sido utilizado para medir parámetros del entorno como temperatura,¹² presión¹³ o pH.¹⁴ Incluso, puede ser usado para detectar moléculas huésped como gases (O₂ o NH₃),^{15,16} moléculas orgánicas,^{17, 18} metales^{19–24} y otros analitos.²⁵

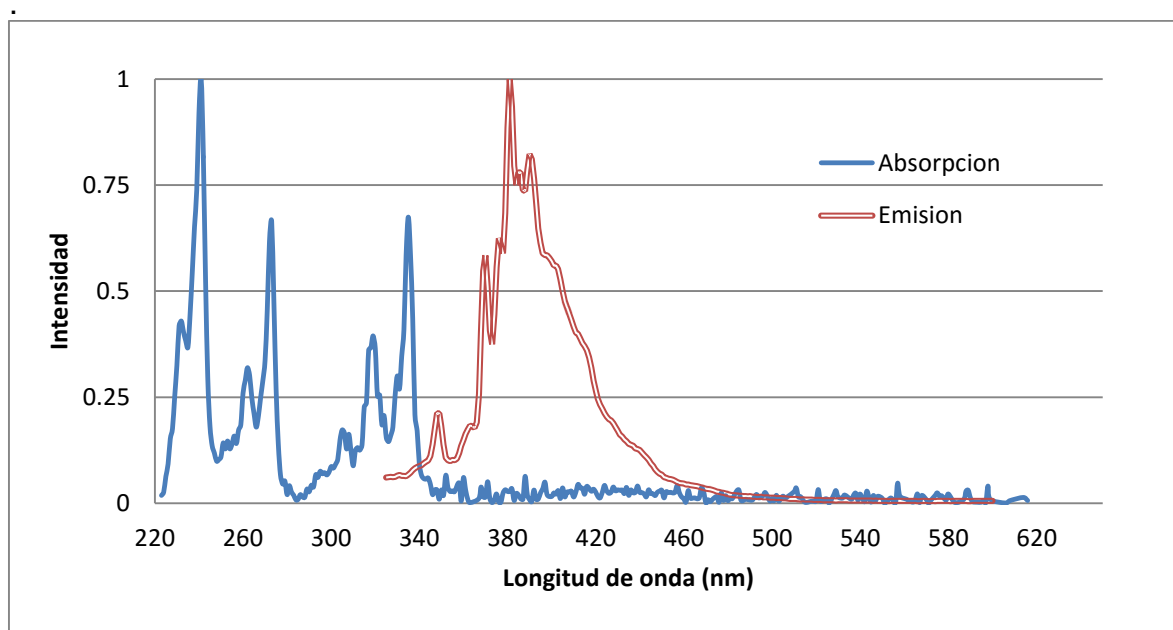


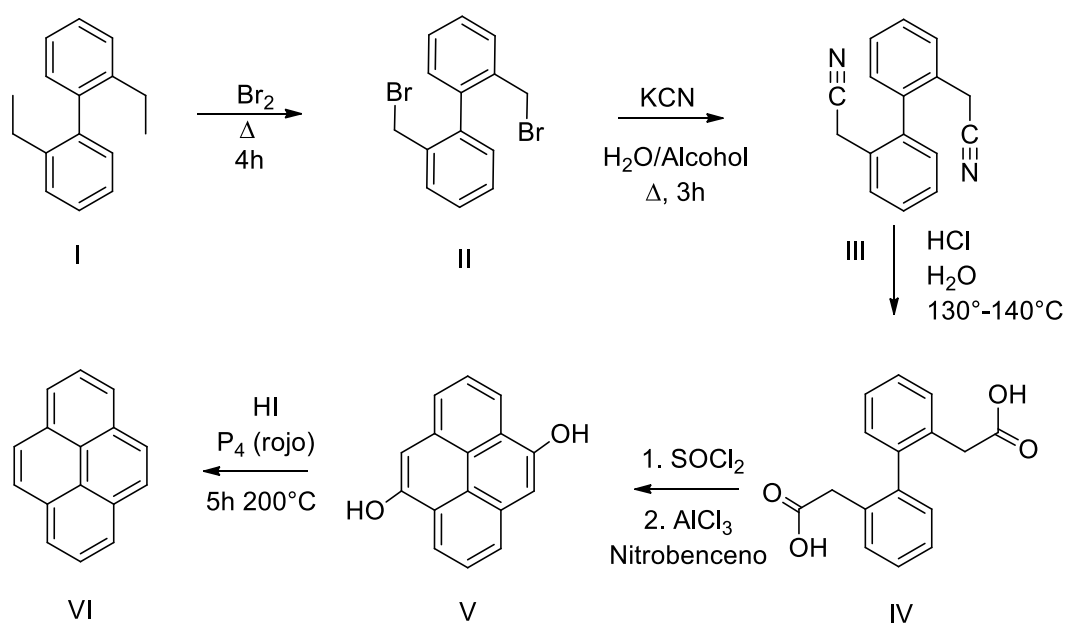
Figura 2. Espectros de absorción y emisión del pireno concentración para la absorbancia: $1.08 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y para la emisión $1.08 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

Obtención y modificación del pireno

Hasta 1936 no existía un método sintético para obtener el pireno, si no que era obtenido por medio de procesos pirolíticos, pero para 1937 Weitzenböck obtuvo por primera vez el pireno a partir de un procedimiento de síntesis (Esquema 1) partiendo del 2, 2'-dietil-1,1'-bifenilo (**I**),^{4, 26} al cual se sometía a una bromación de las cadenas laterales y después transformándolo en un dinitrilo. Posteriormente, el dinitrilo era transformado en un diácido carboxílico (**IV**); después era llevada a cabo una ciclación para obtener el 1,6-dihidroxypireno (**V**) y finalmente el pireno (**VI**) era obtenido por deshidratación de (**V**) con

fosforo rojo en HI (también era obtenido por destilación con polvo de zinc). Además de éste, hasta 1950 muchos otros métodos sintéticos fueron reportados.

Sin embargo, fue la modernización de los procesos de destilación del alquitrán de hulla, así como la deshidrogenación destructiva de la hulla, las que produjeron cantidades considerables de pireno y otros hidrocarburos policíclicos, los que lo hicieron de uso comercial.



Esquema 1. Síntesis del pireno.

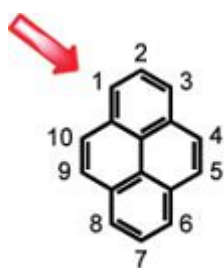


Figura 3. Estructura y posiciones en el pireno favorecidas en sustituciones electrofílicas.

Aunque la química del pireno es bastante conocida, hay algunas consideraciones en cuanto a regioselectividad en las reacciones que experimenta y purificación se refiere. En el pireno, es sabido que la sustitución electrofílica tiene lugar preferentemente en las posiciones 1, 3, 6 y 8, basándose en resultados experimentales y en cálculos de orbitales moleculares.⁴

Por consiguiente, los pirenos 1-sustituídos y 1, 3, 6, 8 sustituidos pueden ser fácilmente accesibles por sustitución electrofílica directa (Figura 3). No

obstante, la preparación selectiva de pirenos di-sustituidos es más difícil, pero crucial para obtener bloques de construcción de pireno disustituido para síntesis de oligómeros o polímeros lineales.

Luminiscencia

La luminiscencia es el fenómeno en el cual se emiten fotones, ya sean del tipo infrarrojo, visible o ultravioleta, debido a la excitación electrónica llevada a cabo sobre una molécula. Existen diversos tipos de luminiscencia que podemos catalogar de acuerdo al modo en el que la excitación se produjo (Tabla 1). Por ejemplo, cuando hablamos que la excitación se llevó a cabo por medio de luz UV el fenómeno se conoce como fotoluminiscencia, mientras que al ser promovido eléctricamente hablamos de electroluminiscencia.

Fenómeno	Método de excitación
Fotoluminiscencia <ul style="list-style-type: none"> • Fluorescencia • Fosforescencia 	Absorción de luz (fotones)
Radioluminiscencia	Radiación ionizada (Rayos X, α , β , γ)
Catodoluminiscencia	Rayos catódicos
Electroluminiscencia	Campo eléctrico
Termoluminiscencia	Calentamiento posterior a un almacenamiento de energía (Irradiación radiactiva, por ejemplo)
Quimiluminiscencia	Proceso químico (Oxidación, por ejemplo)
Bioluminiscencia	Proceso bioquímico
Triboluminiscencia	Fuerzas de fricción y electrostáticas
Sonoluminiscencia	Ultrasonido

Tabla 1. Tipos de luminiscencia

La fluorescencia y fosforescencia son 2 casos particulares de la fotoluminiscencia (Tabla 1). Para estos casos, la excitación se produce por la absorción de un fotón, el cual lleva a la especie absorbente a un estado excitado. La emisión de fotones acompañados de la relajación es llamada fotoluminiscencia (fluorescencia y fosforescencia), que es uno de todos los posibles efectos resultantes de la interacción de la materia con la luz.

Los diversos procesos moleculares que pueden ocurrir en los estados excitados entre la absorción y la emisión de la luz se ilustran generalmente por medio de un diagrama de Jablonski (Figura 4). Una vez que una molécula es excitada por la absorción de un fotón, ésta puede regresar a su estado basal con emisión de fluorescencia, pero existen muchas otras vías de relajación como conversiones internas y relajación vibracional (regreso directo al estado basal sin emisión de fluorescencia), cruce intersistema, emisión de fosforescencia (después del cruce intersistema) desde el estado triplete, que es una emisión de menor energía, y mayor tiempo de vida, transferencia intramolecular de carga y cambios conformacionales (Figura 4).

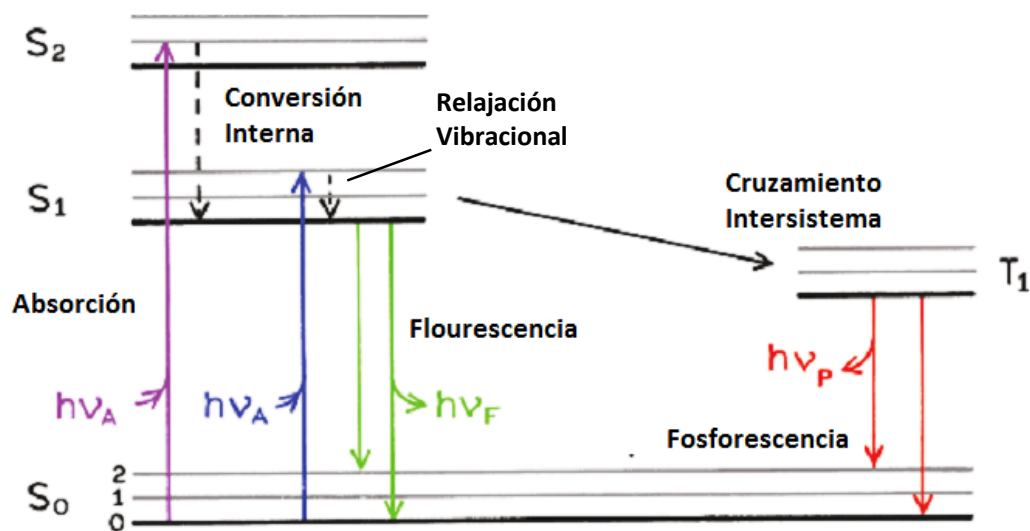


Figura 4. Diagrama de Jablonski de los distintos procesos de desexcitación.

Estas vías de desexcitación pueden competir con la emisión de fluorescencia si éstas tienen lugar en una escala de tiempo comparable a la del tiempo promedio (vida media) que la molécula permanece en estado excitado. Este tiempo promedio representa la ventana de tiempo experimental para la observación de procesos dinámicos. Las características de la fluorescencia (espectro, rendimiento cuántico, tiempo de vida media), que se ven afectadas por cualquier proceso de excitación de estado que implica interacciones de la molécula excitada con su entorno cercano, pueden proveer información de tal microambiente.

Transiciones electrónicas^{27,28}

En un átomo podemos encontrar que los electrones se organizan ocupando diferentes orbitales, esto es, regiones en el espacio en torno al núcleo donde existe una cierta probabilidad de encontrarlos. Existen orbitales de baja energía y orbitales de alta energía. Los electrones darán preferencia a ocupar los de menor energía, siempre y cuando éstos se encuentren desocupados. Sin embargo, esto no significa que no puedan ocupar transitoriamente orbitales de mayor energía.

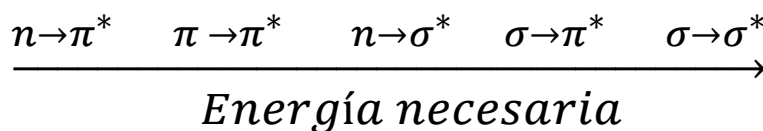
Hablamos de transiciones electrónicas cuando un electrón es promovido (debido a la absorción de energía) de su estado fundamental a un orbital desocupado de mayor energía. Cuando esta promoción es llevada a cabo se dice que la molécula se encuentra en estado excitado.

Un orbital molecular σ puede ser formado ya sea a partir de 2 orbitales atómicos s , de la combinación de un s y uno p , ó de 2 orbitales p que posean un eje de simetría co-lineal. El enlace formado de esta manera es un enlace de tipo σ . En cambio un orbital molecular que está formado a partir de 2 orbitales atómicos p que se encuentran traslapados lateralmente, da lugar a un enlace llamado π ,

La absorción de un fotón de energía apropiada puede promover uno de los electrones π hacia un orbital de antienlace denotado π^* . Esta transición es llamada $\pi \rightarrow \pi^*$. Por otro lado, la energía necesaria para promover la transición $\sigma \rightarrow \sigma^*$ es muy alta, por lo que solo ocurrirá cuando la luz provenga del intervalo del UV lejano.

Existe también la posibilidad, de que una molécula posea electrones de no enlace presentes en heteroátomos como el oxígeno y nitrógeno, en este caso corresponden a los orbitales n . La promoción de un electrón desde un orbital tipo n es posible y se denota como $n \rightarrow \pi^*$.

Así, cuando observamos un pico de absorción en el UV-vis, se debe a dichas transiciones y normalmente la cantidad de energía necesaria para llevarlas a cabo depende en su mayoría de los orbitales involucrados y no del resto de la molécula. Por lo que un grupo funcional como el C=C absorbe siempre en la misma área. El orden energético de estas transiciones es el siguiente:



Existen 2 tipos de orbitales que también es importante tomar en consideración, ya que estos se refieren al estado fundamental de las moléculas. Éstos son el orbital molecular ocupado de mayor energía HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y el orbital molecular desocupado de menor energía LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Para ejemplificar a que se refieren estos términos, en la Figura 5 se muestran los niveles de energía de los orbitales en el formaldehído, así como sus posibles transiciones electrónicas.

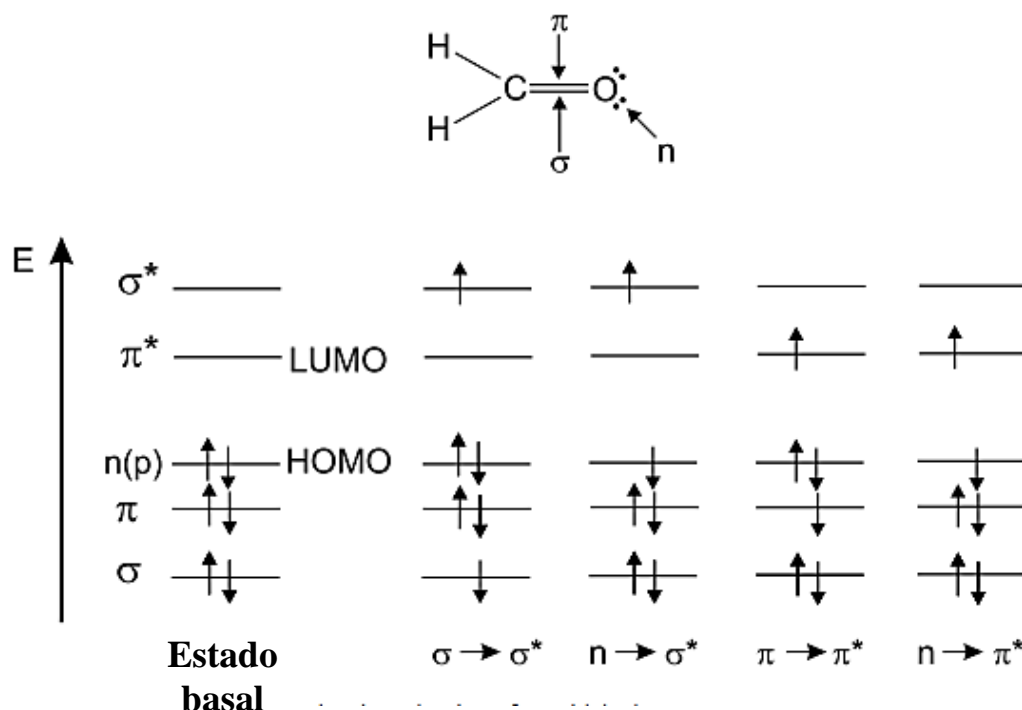


Figura 5. Niveles energéticos de los orbitales moleculares en el formaldehído y sus posibles transiciones electrónicas.

Cuando uno de los electrones con espines opuestos (pertenecientes a un orbital molecular de una molécula en estado fundamental o basal) es promovido a un orbital molecular de mayor energía, en principio, su spin no cambia por lo que el número cuántico de spin ($S = \sum s_i$, con $s = +\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$) sigue siendo igual a cero.

Debido a que la multiplicidad tanto en estado basal como del estado excitado ($M = 2S + 1$) es igual a 1, ambos son llamados estados singulete (generalmente denotado S_0 para el estado basal y S_1, S_2, \dots para los estados excitados) (Figura 6). En este caso, la transición correspondiente se conoce como transición singulete-singulete. Cabe mencionar que existen casos en los que el estado fundamental no es un estado singulete.²⁸

Una molécula en un estado excitado singulete puede experimentar una conversión a un estado donde el electrón promovido ha cambiado su spin; debido a que ahora se tienen dos electrones con espines paralelos, el número total cuántico de spin es 1 y la multiplicidad es 3. Dicho estado es llamado estado triplete debido a que posee una multiplicidad de 3. Esta conversión se conoce como cruce intersistema.

De acuerdo con la regla de Hund, el estado triplete tiene una energía menor que aquella del estado singulete de la misma configuración.

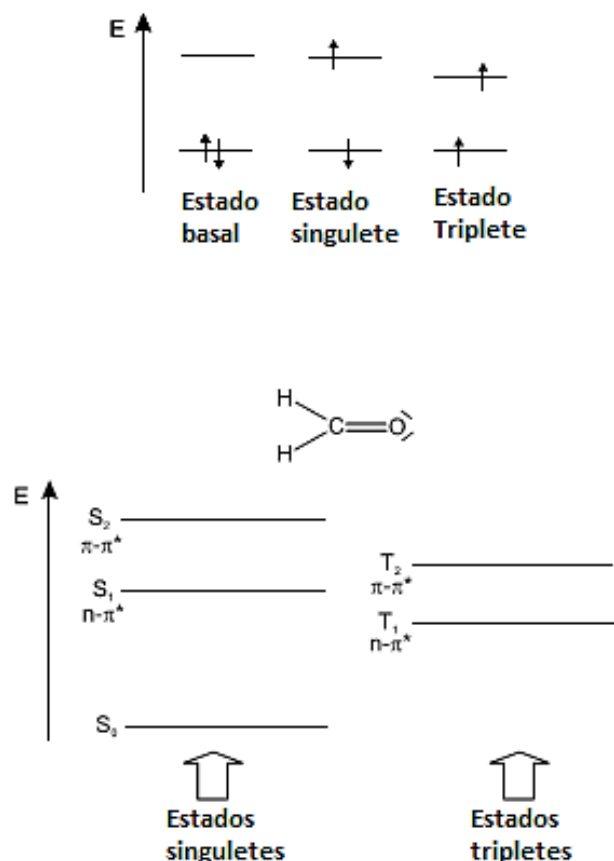


Figura 6. Distinción entre estados singulete y triplete, usando el formaldehído como ejemplo.

Fluorescencia

Se denomina fluorescencia al proceso en el cual ocurre una relajación del estado $S_1 \rightarrow S_0$ acompañada de una emisión de fotones. Tras la absorción de un fotón por una molécula en su estado fundamental y la consiguiente ocupación de estados electrónicos excitados, la emisión radiactiva, tanto fluorescencia como fosforescencia, se llevan a cabo desde el estado excitado de menor energía de dicha molécula (S_1 para fluorescencia y T_1 para la fosforescencia, Figura 4). Lo anterior se conoce como regla de Kasha.²⁹ Tras la excitación a niveles electrónicos y vibracionales más altos, el exceso de energía es rápidamente disipado, dejando al fluoróforo en el estado vibracional más bajo de S_1 . Esta relajación ocurre en aproximadamente 10^{-12} s. Debido a esta rápida relajación, los espectros de emisión son usualmente independientes de la longitud de onda de excitación. Existen algunas excepciones, tales como fluoróforos que existen en dos estados de ionización, que exhiben distintos espectros de

absorción y de emisión. También son conocidas algunas moléculas que emiten desde el nivel S_2 , sin embargo, dicha emisión es rara y generalmente no se observa en moléculas biológicas.²⁷

Otra característica mostrada por la mayoría de los fluoróforos, es la llamada “regla del espejo” (Figura 7) ya que el espectro de emisión es la imagen especular del espectro de la absorción $S_0 \rightarrow S_1$, más no del espectro de absorción completo. La naturaleza generalmente simétrica de estos espectros es un resultado de las mismas transiciones que se ven involucradas tanto en la absorción como en la emisión, y los similares niveles de energía vibracionales de S_0 y S_1

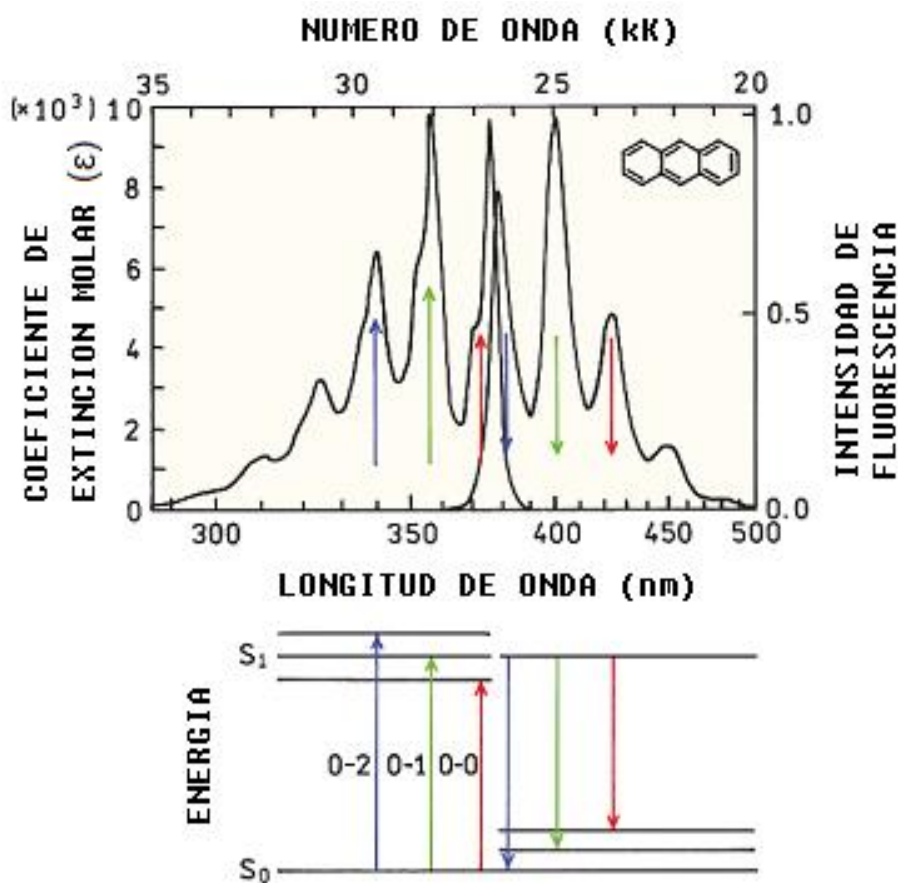


Figura 7. Regla del espejo. Espectros de emisión y fluorescencia del antraceno. Los números 0, 1, 2 se refieren a niveles energéticos vibracionales.²⁷

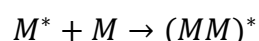
De acuerdo con la regla de Stokes, la longitud de onda de la emisión de fluorescencia debería ser siempre mayor que aquella de la absorción. Sin embargo, en la mayoría de los casos, el espectro de absorción se

encuentra parcialmente traslapado por el espectro de fluorescencia, es decir, una fracción de luz es emitida a longitudes de onda más cortas que la luz absorbida. A la distancia existente (expresada en número de onda) entre el máximo de la primera banda de absorción y el máximo de fluorescencia se le denomina desplazamiento de Stokes o "Stokes shift". Este valor esencialmente determina cuán bueno un cromóforo es para estudios de fluorescencia. Después de todo, es imperativo que la luz producida por la emisión pueda ser distinguida de la luz usada para la excitación.

Es importante señalar que la emisión de un fotón ocurre tan rápido como la absorción de un fotón ($\approx 10^{-15}$ s). No obstante, las moléculas excitadas permanecen en el estado S_1 durante cierto tiempo (desde algunas decenas de picosegundos hasta algunos cientos de nanosegundos, dependiendo del tipo de molécula y del medio) antes de emitir un fotón o someterse a otro proceso de desactivación, este tiempo es conocido como tiempo de vida media.

Excímeros^{28,30,27}

Los excímeros son dímeros en estado excitado (el término viene de la contracción **excited dimer**). Estos son formados por la colisión entre una molécula excitada y otra idéntica sin excitación:



La representación simbólica $(MM)^*$ muestra que la energía de excitación está deslocalizada sobre 2 fracciones. Si las moléculas en contacto son diferentes entre ellas, entonces el complejo excitado generado se denomina exciplejo (de la contracción de las palabras inglesas **excited complex**). Muchos hidrocarburos conjugados pueden formar excímeros y de estos el pireno llega a formarlos de manera sobresaliente.

Cabe señalar que la formación de excímeros y exciplejos son procesos de difusión controlada. Por lo tanto, para que los efectos fotofísicos de éstas sean detectados las concentraciones de las especies tendrán que ser relativamente altas para que puedan ocurrir un número de colisiones suficiente durante el

estado excitado. Así, también la banda de fluorescencia que corresponde a un excímero se localiza a longitudes de onda mayores que las del monómero y es dependiente de la concentración (Figuras 8 y 9)

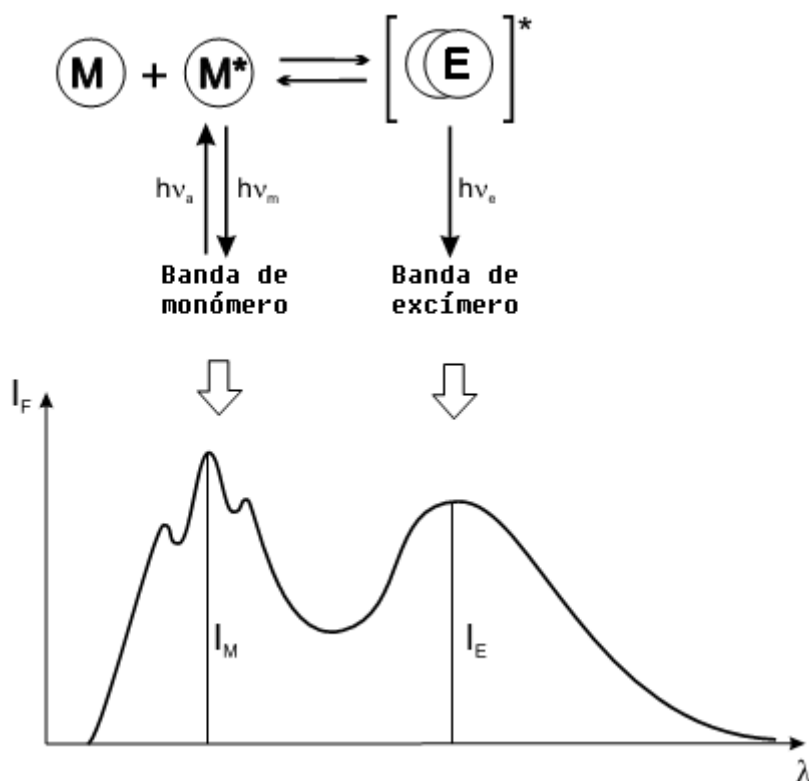


Figura 8. Representación de las bandas de monómero y excímero.²⁸

Para que pueda llevarse a cabo la formación de un excímero, es necesario que las moléculas se encuentren distanciadas lo suficiente en el momento en que la absorción de luz se lleve a cabo, así la energía de excitación se encontrará localizada en una de ellas. Esta molécula excitada da lugar a una emisión de “monómero”. Si es observada una emisión de excímero, esto indica que se ha llevado a cabo un encuentro por difusión entre ambos fluoróforos y el dímero excitado es denominado “excímero dinámico”.

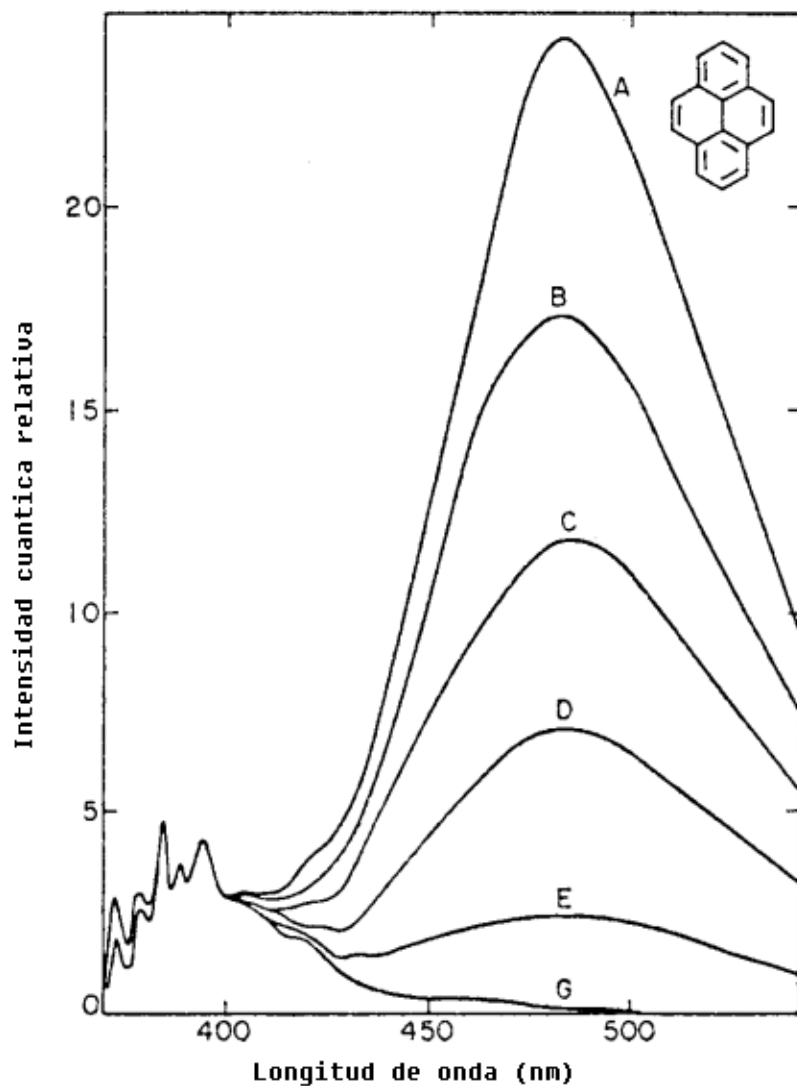


Figura 9. Espectro de emisión del pireno a distintas concentraciones en ciclohexano A: 10^{-2} mol L $^{-1}$; B: 7.75×10^{-3} mol L $^{-1}$; C: 5.5×10^{-3} mol L $^{-1}$; D: 3.25×10^{-3} mol L $^{-1}$; E: 10^{-3} mol L $^{-1}$; G: 10^{-4} mol L $^{-1}$.²⁸

Existen ocasiones en que se observa una emisión similar a la emisión de excímero, pero no existe evidencia que los fluoróforos se encuentren separados cuando se llevó a cabo la absorción de luz. Esto es, dos fluoróforos se encontraban previamente asociados en el estado basal. Estas especies se conocen como “excímeros estáticos”. Ambas emisiones pueden parecer idénticas, no obstante, si se realiza un experimento de resolución temporal, se puede distinguir entre ambas emisiones, ya que se observa el crecimiento de la emisión correspondiente a los excímeros dinámicos, pero no hay aumento en la emisión de excímero estático³¹

En la Figura 10 se representan las diferentes especies de pireno excitado donde Py^*_{free} es un pireno excitado que emite con un tiempo de vida en el estado excitado (τ_M) y nunca forma un excímero; Py^*_{diff} es el pireno excitado que forma un excímero dinámico mediante difusión con otro pireno en el estado basal; $E0^*$ representa un excímero de pireno constituido por dos unidades de pireno correctamente agregadas. D^* representa un excímero estático dado que las especies se encontraban previamente asociadas en estado basal.

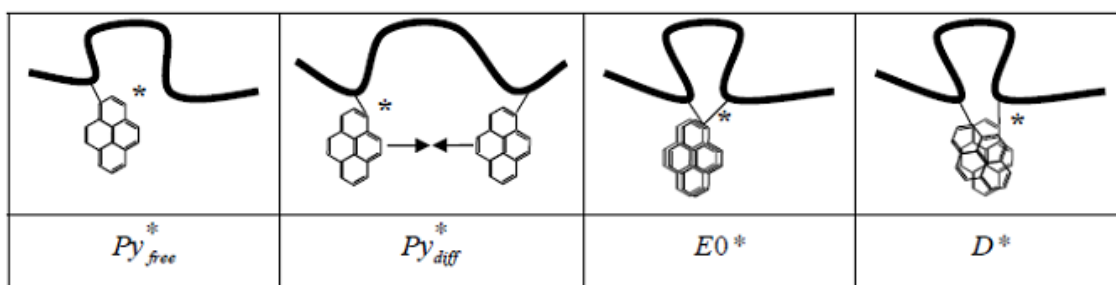


Figura 10. Representación de las distintas especies de pireno en estado excitado.³²

Cuando dos monómeros se encuentran unidos por una cadena flexible, pueden formarse excímeros intramoleculares. Este proceso requiere de una aproximación estrecha entre las dos moléculas vía rotaciones internas durante el tiempo de vida del estado excitado. Fue en 1954 que Förster y Kasper³³ reportaron la primera observación de excímeros intramoleculares en una disolución de pireno. Debido a que la formación de excímeros requiere que dos fluoróforos entren en contacto, la magnitud y velocidad de la formación de excímeros refleja la dinámica interna de la macromolécula a la que se encuentran unidos covalentemente los fluoróforos.

Química de radiaciones en polímeros

En la ingeniería química e ingeniería de materiales es muy común que se empleen altas temperaturas y/o elevadas presiones para los procesos de síntesis y modificación de materiales. Además, es muy común utilizar catalizadores para aumentar la rapidez de la reacción.

Sin embargo, cuando hablamos de un proceso radioquímico, todos estos factores pasan a segundo plano. Al utilizar la radiación como fuente de energía, es posible iniciar una reacción química a cualquier temperatura, incluso a temperatura ambiente, en distintos rangos de presión y sin preocuparse si la muestra está en estado sólido, líquido o gaseoso y sobre todo sin el uso de un catalizador³⁴.

Radiactividad ³⁵

En 1896, en París, Becquerel descubrió accidentalmente, mientras estudiaba materiales fluorescentes, 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 los 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 del 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 actual: 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 contiene 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; 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.

Cuando se hacía pasar un haz de la radiación a través de un campo magnético, los científicos encontraron que una parte, los rayos alfa, se desviaba ligeramente en un sentido; otra parte, los rayos beta, se desviaba fuertemente en el sentido contrario, y finalmente una tercera parte, los rayos gamma, no se desviaba.

Rutherford fue el primero en detectar los rayos alfa, y descubrió que en presencia de campos magnéticos, se desvían en forma opuesta a la de los electrones. De aquí se concluyó que los rayos alfa tenían que estar cargados positivamente. Como además resultaban desviados sólo muy ligeramente, calcularon que debían de tener una masa muy grande. En efecto, resultó que tenían cuatro veces la masa del hidrógeno. Rutherford los identificó más tarde como átomos de helio cargados positivamente.

Becquerel demostró que los rayos beta consisten en partículas cargadas negativamente, ya que se desvían en el mismo sentido y en la misma proporción que los electrones.

Finalmente, Rutherford y Audiade, otro colaborador suyo, descubrieron que los penetrantes rayos gamma son en realidad radiaciones electromagnéticas parecidas a los rayos X y a la luz visible, pero de diferente energía.

Decaimiento gamma (γ)

Los rayos gamma, en la mayoría de los casos, acompañan a la emisión de partículas alfa o beta y acarrean el exceso de energía que tiene el núcleo después de su decaimiento. Cuando un átomo emite un rayo gamma (sin carga), se altera su contenido energético pero no cambia el número de partículas, de modo que continúa siendo el mismo elemento.

Los rayos γ son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con mucho menor longitud de onda y en consecuencia mucho mayor energía. Estos 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.

La penetración de las radiaciones nucleares en la materia y los efectos que producen

Las radiaciones nucleares alfa, beta y gamma se caracterizan por el diferente poder de penetración en la materia que posee cada una de ellas. Mientras que las partículas alfa son frenadas por una hoja de papel, que no les permite continuar su trayectoria, esa misma hoja sí permite pasar a las partículas beta y a la radiación gamma; una hoja delgada de aluminio como 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 11)

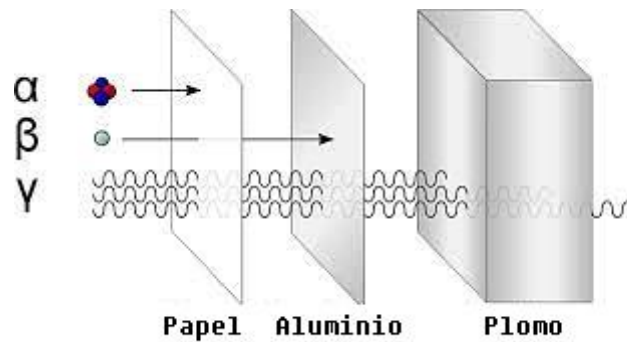


Figura 11. Representación gráfica de la penetración de la radiación nuclear.

La poca penetración que tienen en la materia las radiaciones alfa y beta 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 llama iones (Figura 12). En este proceso también se liberan electrones que tienen cargas negativas. 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 13). El átomo queda así con un exceso de energía y puede volver a su estado original básico, emitiendo la energía sobrante en forma de luz.

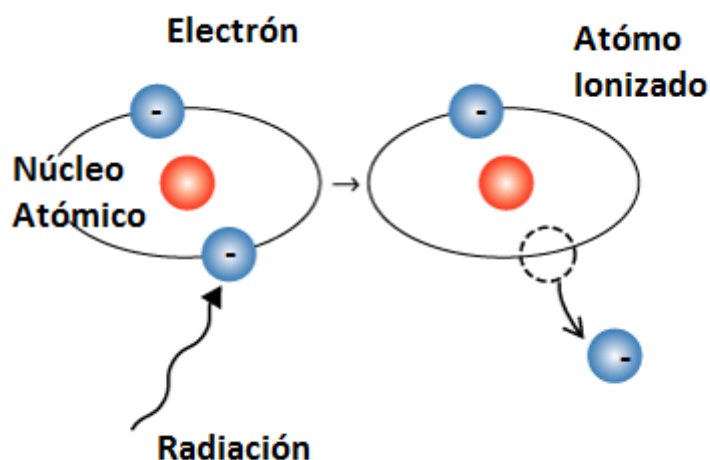


Figura 12. Fenómeno de ionización.

Figura 3 Fenómeno de ionización

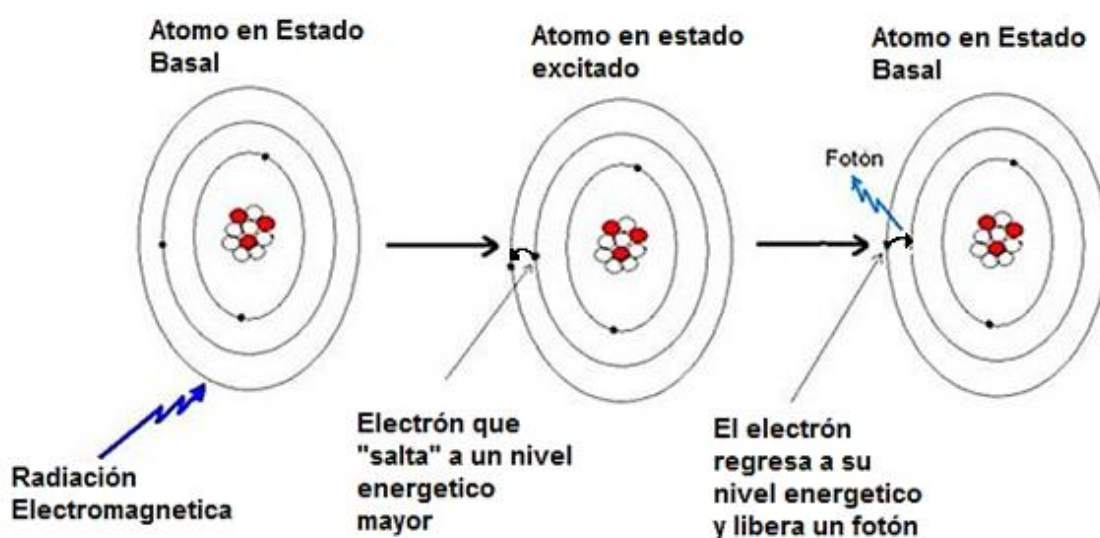


Figura 13. Fenómeno de excitación.

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. A pesar de que 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 14).

El efecto Compton ocurre cuando la radiación no es absorbida totalmente al chocar con un electrón el rayo se desvía ampliando su longitud de onda y aumentando su probabilidad de choques con otros electrones, a los cuales se puede transmitir su energía. El rayo dispersado puede sufrir varias colisiones debido a su efecto fotoeléctrico, aquí también puede haber emisión de rayos X o la producción de un electrón Auger si un electrón cercano al núcleo es lanzado. El efecto fotoeléctrico se lleva a cabo cuando la radiación electromagnética es de baja energía y ésta es totalmente absorbida por la materia, como resultado un electrón es lanzado fuera del átomo (fotoelectrón) desde una órbita exterior del núcleo, el fotón pierde energía causando la producción de pares iónicos y la vacante del

orbital es ocupada por un electrón cercano al núcleo que es expulsado y se conoce como electrón Auger.

Y por último, la creación de pares cuando la energía del rayo es muy alta, al ser absorbido por la materia se transforma en masa produciendo dos partículas β , una positiva y la otra negativa. 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.

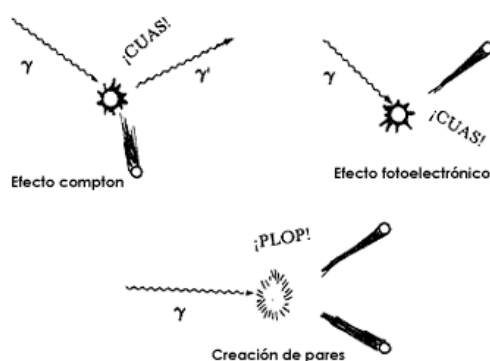


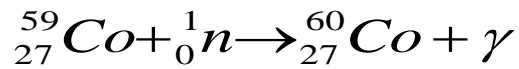
Figura 14. Tres fenómenos provocados por la radiación gamma.

Fuentes de radiación (γ)

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.

El ^{60}Co y menos frecuentemente el ^{137}Cs son usados como radionúclidos en química de radiaciones como fuentes de radiación γ . La vida media del ^{60}Co es de 5.3 años y presenta energías fotónicas de 1.33 – 1.17 MeV. La vida media del ^{137}Cs es de 30 años y presenta una energía fotónica de 0.66 MeV. La

formación del radionúclido ^{60}Co a partir del isótopo natural ^{59}Co toma lugar en los canales de un reactor nuclear del acuerdo con la siguiente reacción:



Estas fuentes presentan bajas intensidades de radiación, pero alta profundidad de penetración en el material a irradiar. Los rayos γ pueden penetrar más de 300 mm.

GAMMABEAM 651PT.

En la Figura 15 se muestra un diagrama de equipo gammabeam 651pt encontrado en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM y se enumeran las distintas partes que lo conforman.

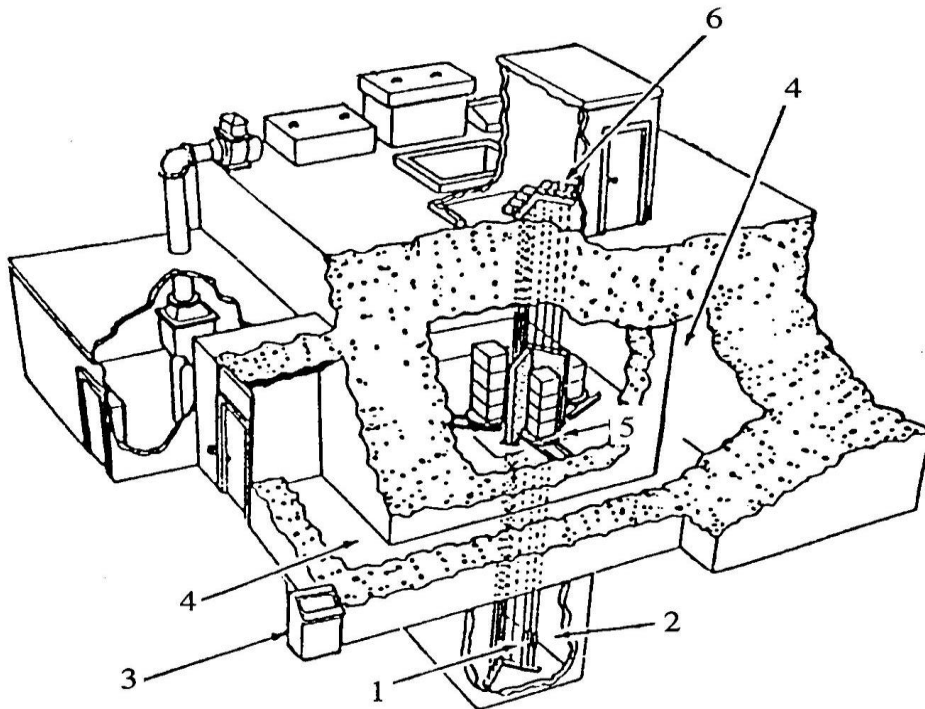


Figura 15. Sección de corte del diagrama del edificio especial de irradiación Gammabeam 651PT

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 2.10m de espesor y piso falso de seguridad*
5. *Ubicación de la cámara de irradiación y sitios de los productos y muestras para irradiarse*
6. *Control del sistema neumático del movimiento de las fuentes radiactivas.*

Copolímeros

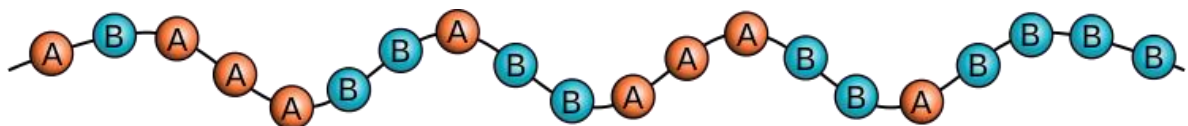
Cuando un polímero es formado por la unión de moléculas o monómeros de un mismo tipo hablamos de un homopolímero. En cambio, si esta polimerización se da entre 2 diferentes tipos de moléculas o monómeros hablamos de un copolímero.

La copolimerización permite que los diversos monómeros se combinen de tal forma que es posible obtener materiales con propiedades físicas y químicas diferentes a las de los monómeros de forma aislada. Por ejemplo, el polietileno lineal y el polipropileno isotáctico son ambos polímeros semicristalinos, mientras que al copolimerizarlos forman un elastómero.

Los copolímeros pueden ser de diversos tipos, y se les nombra de acuerdo con la distribución de unidades en la cadena, éstos pueden ser: estadísticos (al azar), alternante, de bloque y de injerto.

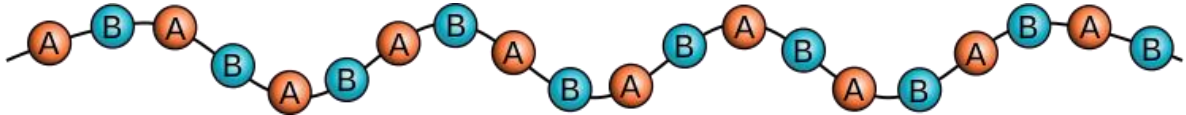
Estadísticos (Al azar).-

Tienen secuencia indefinida de los monómeros que lo forman. Comúnmente se obtiene de los procesos de polimerización vía radicales libres, teniendo propiedades muy diferentes a los homopolímeros que generan.



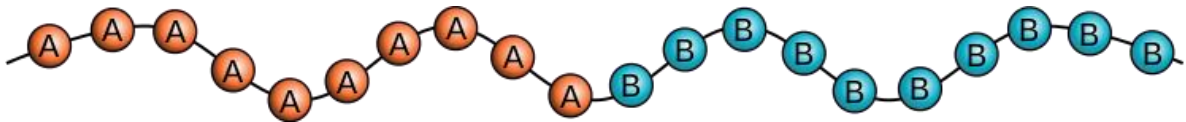
Alternantes.-

Son secuenciales en cuanto a su ordenamiento. Proviene principalmente de la síntesis por vía iónica y también los copolímeros resultantes tienen propiedades que difieren de las que presentan sus homopolímeros.



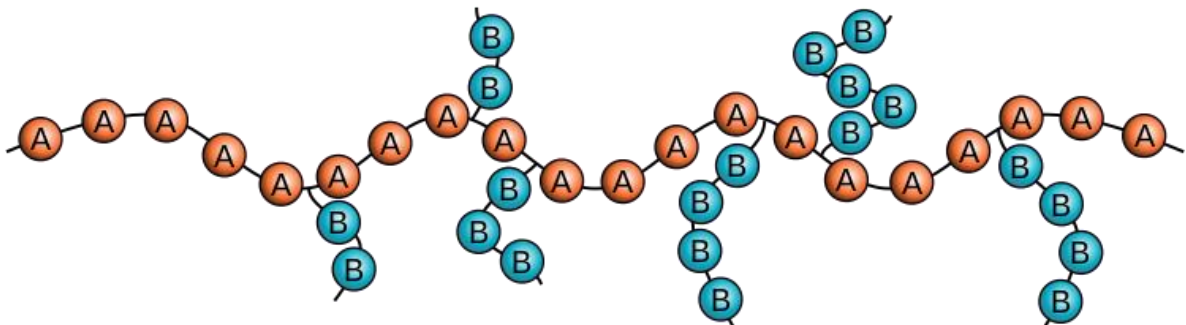
Bloque.-

Simplemente son uniones de cadenas de diferentes monómeros, por lo que no presentan propiedades diferentes a los homopolímeros.



Injerto.-

Son agregados de cadenas poliméricas unidas que aún conservan las propiedades de los homopolímeros, mientras que uno de ellos funciona como soporte o sustrato.



Métodos de copolimerización de injerto^{36 37}

Método directo

En esta técnica, el monómero se mezcla con el polímero y se irradia en presencia de aire, o mejor aún en una atmósfera inerte o vacío. El polímero es generalmente irradiado conjuntamente con el monómero en exceso. En la polimerización de injerto vía radicales libres, la irradiación produce macroradicales en el polímero P_A y estos inician la polimerización del monómero B para dar un polímero injertado P_A-P_B . La irradiación puede generar también radicales B del monómero, iniciando la polimerización que da lugar al homopolímero $-BBBBB-$. Los radicales de bajo peso molecular formados por radiólisis del polímero también pueden iniciar la homopolimerización. Ésta es una de las principales desventajas del método directo y como el homopolímero generalmente es un producto indeseable varias técnicas son usadas para reducir o eliminar su formación.

El injerto puede favorecerse si el polímero se trata antes de la irradiación, hinchándolo con una solución de monómero, haciendo su estructura más libre y favoreciendo así la penetración del monómero a los centros activos de las macromoléculas en la parte interna del polímero.

La formación de homopolímero durante el injerto se puede disminuir agregando un inhibidor para el monómero, escogiendo un compuesto que sea soluble en el monómero pero que no pueda penetrar en el polímero.

Método de pre-irradiación sin aire

En esta técnica el polímero se irradia en ausencia de aire, es decir, a vacío o bajo una atmósfera de gas inerte, y el monómero desgasificado se pone en contacto con el polímero irradiado. El injerto se lleva a cabo vía macroradicales atrapados en el polímero irradiado y la homopolimerización casi no ocurre. Aunque la ausencia de homopolímero es una ventaja, las desventajas de este método son la posible degradación del polímero y un bajo grado de injerto.

Método de pre-irradiación en aire

Esta técnica también involucra la pre-irradiación del polímero, pero en presencia de aire u oxígeno, convirtiéndose de esa manera los macrorradicales en peróxidos e hidroperóxidos. Cuando el polímero irradiado se calienta posteriormente en presencia de monómero (en ausencia de aire), los peróxidos (POOP) e hidroperóxidos (POOH) se descomponen para dar macrorradicales (PO[•]) que sirven de sitios activos para la polimerización de injerto. Los peróxidos e hidroperóxidos pueden iniciar el injerto cuando se descomponen por exposición a la luz UV. Una ventaja de este método es la posibilidad de almacenar el polímero irradiado por un considerable tiempo antes de injertarlo. La desventaja de esta técnica es que los hidroxil-radicales (OH[•]) inducen la homopolimerización del monómero.

Mecanismo de la copolimerización de injerto

Aunque en principio la copolimerización de injerto puede proceder por el mecanismo iónico y de radicales libres, bajo las condiciones adecuadas para el injerto, el mecanismo que opera comúnmente es el de radicales libres.

Mecanismo de injerto por radicales libres

En el caso del método directo, el injerto procede de acuerdo a la siguiente secuencia (Figura 16):

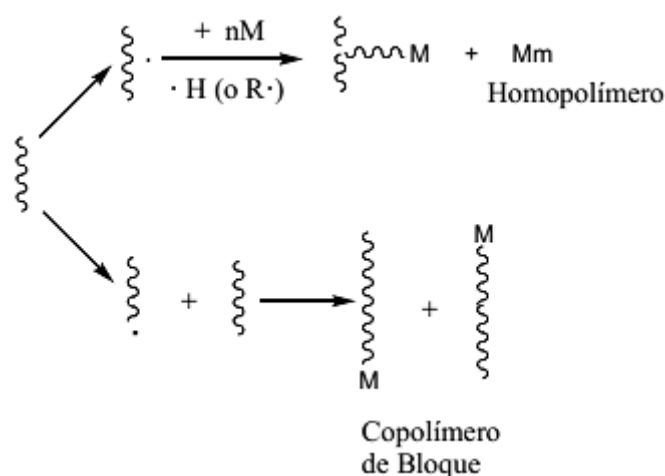


Figura 16. Mecanismo de injerto vía radicales libres.

a) Iniciación

Los radicales libres se producen de dos formas: una por métodos químicos utilizando peróxidos o compuestos azo, y otra por radiación utilizando rayos γ , ultravioleta o rayos X, y en algunas ocasiones partículas α o β .

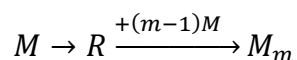
b) Propagación

La propagación de la cadena consiste en la adición de los radicales libres a una doble ligadura del monómero. La adición más común es llamada cabeza a cola. La cabeza es el carbono más sustituido o con el sustituyente de mayor peso atómico y la cola es el carbono con menos sustituyentes o con el sustituyente de menor peso atómico.

c) Terminación

Existen dos tipos: la combinación de radicales, donde dos radicales poliméricos se encuentran y forman un enlace. El otro es de desproporción donde hay una transferencia de un átomo, generalmente de hidrógeno y la formación de un doble enlace en la molécula que cede el átomo.

Generalmente, es fácil evitar que la reacción conduzca a copolímeros bloque ya que se necesitan dosis más altas de radiación para la degradación que para la extracción de hidrógenos de la cadena principal y se emplean pequeñas dosis de absorción para injertar. De manera simultánea, el monómero M sufre radiólisis y se forma el homopolímero M_m



Si el injerto se lleva a cabo por el método de pre-irradiación en un medio inerte o bajo vacío, los radicales del polímero son estabilizados e injertados. El monómero se debe adicionar al sustrato polimérico tan pronto como sea posible después del proceso de irradiación para garantizar un máximo de retención de radicales acumulados en el curso de la irradiación.

Si el sustrato sufre irradiación previa en presencia de aire, el injerto procede sobre los radicales generados durante la irradiación del polímero (Figura 17). En este caso, la homopolimerización virtualmente no ocurre, excepto en el caso de transferencia de cadena al monómero o iniciación térmica.

Dependiendo de la solubilidad del polímero, la difusión del monómero dentro del polímero, y la intensidad de dosis de radiación absorbida, el injerto puede ocurrir en la superficie del polímero o en toda la parte interna de éste. De aquí que el injerto en la superficie y en el volumen del polímero se pueden distinguir.

Como se muestra en la Figura 16a, la película de polímero se hincha en una solución de monómero. Después de la difusión completa del monómero y su distribución uniforme en todo el volumen de la película, el sistema se expone al proceso de radiación. Las cadenas se injertan del monómero sobre el polímero dando el copolímero de injerto. No obstante, simultáneamente se forma un homopolímero en la solución.

La Figura 17b muestra el injerto en la superficie, para lo cual la película del polímero se coloca en el monómero o una solución de éste y se hincha parcialmente antes de ser irradiado. El copolímero de injerto se forma sólo en la capa superficial mientras que la parte interior permanece intacta. El espesor de la capa injertada se puede controlar mediante el tiempo de hinchamiento preliminar o la intensidad de dosis.

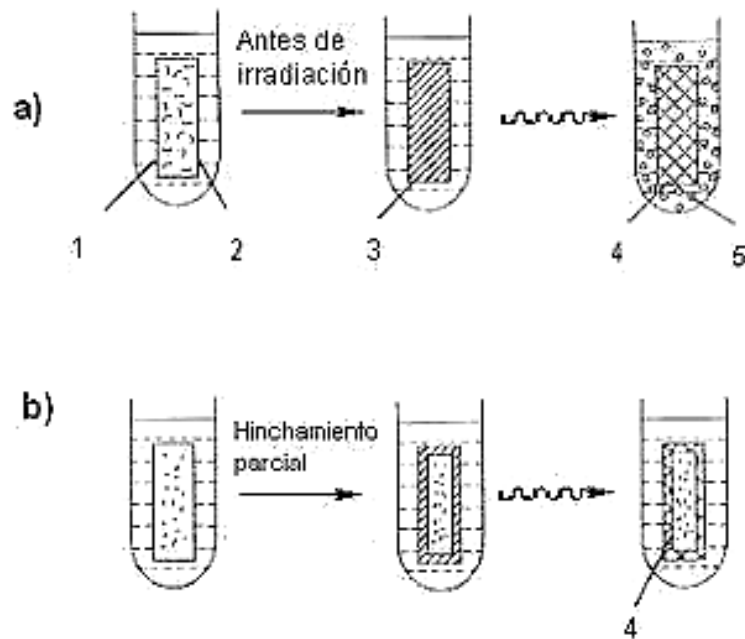


Figura 17. Injerto en el volumen (a) e injerto en la superficie (b) de un monómero en una película polimérica en solución de monómero.

1. Solución de monómero
2. Película polimérica
3. Difusión completa del monómero dentro de la película
4. Copolímero de injerto
5. Homopolímero

Es necesario evitar la formación de puentes entre los homopolímeros por entrecruzamiento directo o vía unidades de cadenas de monómero, ya que las propiedades de un polímero reticulado son muy distintas a las de un injertado. Esto se puede lograr usando bajas intensidades de irradiación, lo cual favorece la polimerización comparada con el entrecruzamiento.

OBJETIVOS

Realizar la síntesis y caracterización de nuevos polímeros fotolumiscentes a base de polietileno (PE), que serán injertados con unidades de pireno unidas a través de tetraetilenglicol como espaciador flexible.

Objetivos particulares.

- Realizar la síntesis y caracterización de hidroxipireno que permita una fácil funcionalización con el tetraetilenglicol: Py-(OCH₂CH₂)₄OH.
- Copolimerizar las películas poliméricas en presencia de cloruro de acrililo usando diferentes dosis de radiación gamma.
- Esterificar las películas obtenidas PE-AC, una con el Py-(OCH₂CH₂)₄OH y otra con MeOH.
- Sintetizar y caracterizar el polímero injertado a partir del derivado de pireno previamente mencionado y una película de polietileno de baja densidad.
- Caracterizar las películas obtenidas mediante FTIR, TGA, DSC y microscopia AFM.

PARTE EXPERIMENTAL

Condiciones generales

Los siguientes reactivos utilizados en la síntesis fueron comprados a la compañía Sigma-Aldrich y se emplearon directamente sin tratamiento previo.

- Tetraetilenglicol ($C_8H_{18}O_6$)
- Acido *m*-cloroperbenzoico ($C_7H_5ClO_3$)
- 1-pirencarboxaldehído ($C_{17}H_{10}O$)
- Bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$)
- Yodo (I_2)
- Trifenilfosfina ($C_{18}H_{15}P$)
- Imidazol ($C_3H_4N_2$)
- Sulfato de magnesio ($MgSO_4$)
- Carbonato de potasio (K_2CO_3)
- Éter 18-corona-6 ($C_{12}H_{24}O_6$)
- Trietilamina (NC_6H_{15})

Los disolventes utilizados fueron:

- Diclorometano anhidro
- Acetona
- Tolueno
- Metanol

Los cuales fueron adquiridos en Sigma-Aldrich y T.J Backer. El metanol, la acetona y el tolueno se secaron previamente con Magnesio, $MgSO_4$ y $CaSO_4$ respectivamente. Posteriormente se sometieron a una destilación simple. Además, se utilizaron benceno y éter para extracciones, y cloroformo, hexano y acetato de etilo como eluyentes en cromatografía.

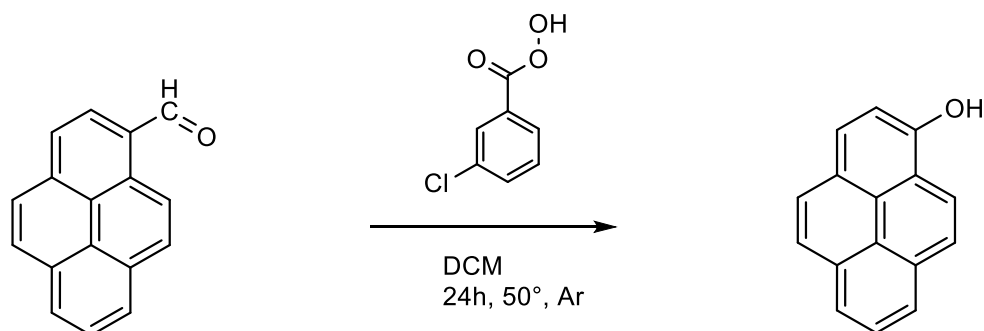
Las películas de polietileno de baja densidad (PE) con un espesor promedio de 0.08 mm, 62 % de cristalinidad se compraron a Goodfellow. Estas se cortaron en fragmentos con dimensiones de 1 cm de ancho por 5 cm de largo; previo a su uso se lavaron con metanol y secaron al vacío.

El monómero utilizado fue el cloruro de acrilóilo (AC), el cual se secó y destiló a presión reducida para eliminar inhibidores, impurezas y principalmente humedad. El proveedor de este monómero es Aldrich Chemical.

Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C en solución de todos los compuestos se obtuvieron en disolución de CDCl_3 a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro Bruker Avance operando a 400 y 100 MHz, respectivamente. Los espectros de FTIR se obtuvieron en un espectrómetro Nicolet modelo 6700 con base de diamante y detector ATR Modelo Smart Orbit. Los estudios correspondientes a la espectroscopia UV-vis se registraron en un equipo espectrofotométrico UNICAM UV-300. Se registraron los espectros de absorción a temperatura ambiente, utilizando un soporte para fijar las películas. Para los estudios de fluorescencia se utilizó un fluorímetro Horiba Flouolog FL3C-11 con un soporte para fijar las películas. El ancho de obturador utilizado para la adquisición de los espectros de emisión fue de 5 nm para la excitación y 5 nm para la emisión.

Los copolímeros de injerto, se realizaron empleando el método directo, variando la dosis de radiación absorbida, esto se realizó usando una fuente de rayos gamma de ^{60}Co (Gammabeam 651PT), ubicada en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

Síntesis del 1-hidroxipireno (Py-OH)



Esquema 2. Síntesis del 1-hidroxipireno (PyOH)

En un matraz de bola equipado con agitador magnético, se colocaron 1-pirencarboxaldehído (8 g, 34.6 mmol) y ácido *m*-cloroperbenzoico (8.97 g, 52 mmol) en DCM (160 mL) como disolvente. La mezcla se agitó y se calentó a reflujo a 50°C por 24 horas bajo atmosfera de argón. Posteriormente, la mezcla de reacción se evaporó a presión reducida y se adicionó lentamente una solución de NaHCO₃ al 10% (100 mL) al producto hasta que cesó la efervescencia producida. Se obtuvo una solución oscura color púrpura y un precipitado.

El precipitado se colectó por filtración, lavado con agua y secado para obtener un sólido café. Este se disolvió con una mezcla de THF (15 mL) y MeOH (15 mL), a cuya mezcla se adicionaron 12 mL de NaOH al 15%. La mezcla se concentró a presión reducida y el remanente se diluyó con 100 mL de KOH al 2%.

El aldehído sin reaccionar y otras impurezas fueron extraídas con benceno-éter 1:1. La fase acuosa fue colectada y puesta en baño de hielo para llevarla a pH = 2 mediante la adición de HCl concentrado. El sólido resultante se colectó mediante filtración, se lavó con agua y después con una solución de NaOH al 10%, obteniéndose un sólido de color gris, el cual se secó a vacío.

El sólido se purificó por cromatografía en columna de silica gel, usando como eluyente una mezcla de hexano:CHCl₃ 80:20 y se cambió el gradiente de

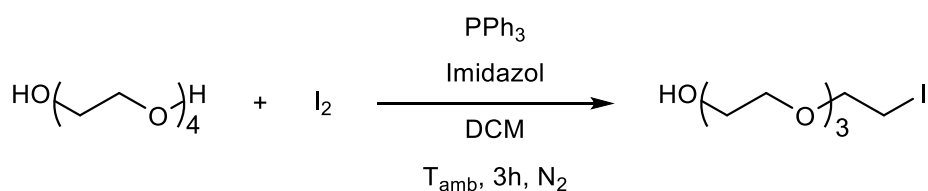
polaridad hasta llegar a CHCl_3 : AcOEt 90:10. Se obtuvo el 1-hidroxipireno **Py-OH** como un sólido amarillo brillante (4.17 g, 19.28 mmol) que posee un punto de fusión de 176-178°C³⁸ y con un rendimiento de 55%

Síntesis de Tetraetilenglicol monoiodado (TEG-I)

[2-(2-(2-(iodometoxi)etoxi)etoxi)etan-1-ol]

A un matraz de bola equipado con agitación magnética y conectado a vacío se agregaron trifenilfosfina (3 g, 11.81 mmol), imidazol (0.8 g, 11.81mmol) y se agregaron 150 mL de DCM anhidro como disolvente con agitación constante. Después de 15 minutos se agregó al matraz I_2 (2.9 g, 11.81 mmol) y se dejó con agitación durante otros 15 minutos. Inmediatamente después, se agregó tetraetilenglicol (1.53 g, 7.8 mmol) y se dejó con agitación a temperatura ambiente durante 3 horas.

Al producto obtenido, se le hicieron 3 extracciones con DCM- H_2O para eliminar el exceso de yodo, después a la fase orgánica se le agregó carbón activado y MgSO_4 para eliminar impurezas y secar respectivamente. La fase orgánica se evaporó y se pesó. Se obtuvo el tetraetilenglicol yodado (**TEG-I**) como un sólido amarillo (2.185 g, 7.53 mmol) con un rendimiento del 91%, que se utilizó inmediatamente en la siguiente reacción.



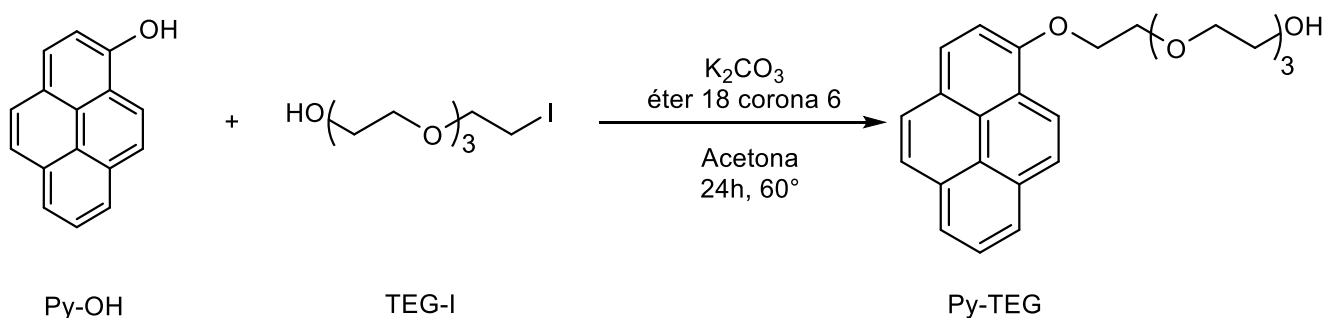
Esquema 3. Síntesis del tetraetilenglicol monoiodado

Síntesis del monómero Py-TEG

[2-(2-(2-(2-(piren-1-yloxy)etoxi)etoxi)etoxi)etan-1-ol]

En un matraz de fondo redondo con agitación magnética se agregaron **TEG-I** (1.52 g, 5 mmol), **Py-OH** (1 g, 4.5 mmol), K_2CO_3 (4.35 g, 31.5 mmol), éter 18 corona 6 como catalizador y 150 mL de acetona previamente secada con $MgSO_4$ como disolvente. La mezcla resultante se dejó reaccionar con agitación y bajo reflujo a una temperatura de $60^\circ C$ durante 24 horas.

Posteriormente, el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna de silica gel utilizando como eluyente una mezcla de hexano: DCM (60:40). Se cambió el gradiente de polaridad hasta finalizar con una mezcla DCM: AcOEt (99:1), para obtener el intermediario **Py-TEG** como un líquido viscoso de color amarillo (0.8 g, 2.02 mmol) con un rendimiento de 45%.



Esquema 4. Síntesis del monómero Py-TEG

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ 8.48 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H, CH Ar), 8.16 – 8.01 (m, 5H, CH Ar), 7.95 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, CH Ar), 7.89 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, CH Ar), 7.48 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, CH Ar), 4.49 – 4.38 (m, 2H, CH_2), 4.07 – 3.97 (m, 2H, CH_2), 3.86 – 3.78 (m, 2H, CH_2), 3.66 (ddd, $J = 13.5, 10.5, 5.9$ Hz, 10H, CH_2).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ 152.9, 131.7, 127.3, 126.4, 126.2, 125.5, 125.2, 124.4, 124.3, 121.4, 109.6, 72, 70.7, 70, 68.7.

Síntesis del copolímero de injerto PE-g-AC

De trabajos anteriores se encontró que el mejor método para obtener copolímeros de injerto con acrilatos funcionales es el método directo.^{39 40}

Para llevar a cabo la síntesis del copolímero, las películas de polietileno **PE** se lavaron con metanol y después se secaron a vacío hasta que éstas tuvieron un peso constante. Posteriormente, se colocaron dentro de ampollas de vidrio pyrex, a las cuales se les añadió una solución de cloruro de acrilóilo **AC** en tolueno (1:1). Para evitar la formación de peróxidos y/o hidroperóxidos, las ampollas fueron desgasificadas al vacío mediante ciclos repetitivos de congelamiento y descongelamiento con nitrógeno líquido. Las ampollas fueron selladas y posteriormente irradiadas con una fuente de ⁶⁰Co Gamma Beam a una razón de 6.103 kGy/h para obtener dosis de 2, 4, 6 y 8 kGy como se puede observar en la tabla 2.

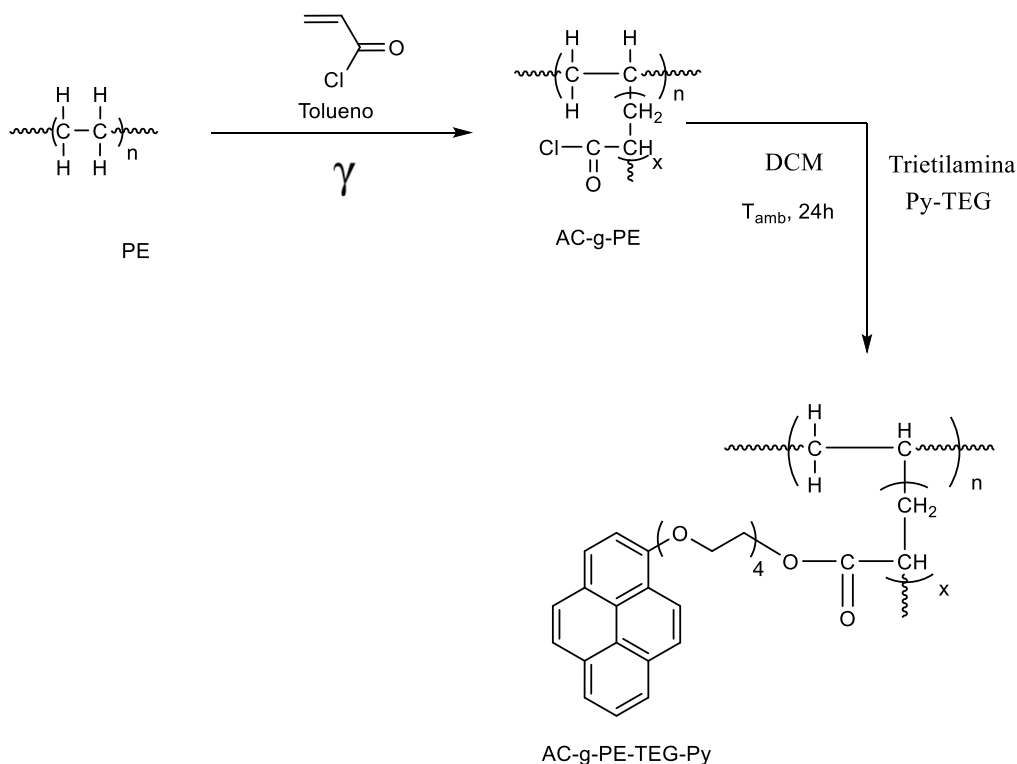
No. De película	Dosis (kGy)	Tiempo (min)
1	2	20
2	2	20
3	4	40
4	4	40
5	6	59
6	6	59
7	8	79
8	8	79

Tabla 2. Tiempos y dosis de radiación

Después de la irradiación, las películas injertadas (**PE-g-AC**) se lavaron con DCM por 24 horas en un matraz cerrado, esto para remover el monómero remanente y el policloruro de acrilóilo formado como producto.

Incorporación del monómero Py-TEG

El método sintético de incorporación del monómero Py-TEG en las películas de copolímero de injerto PE-g-AC se llevó a cabo por medio de una esterificación del cloruro de acrililo con el alcohol del monómero Py-TEG (Esquema 5). Donde inmediatamente después de haber lavado las películas (PE-g-AC) 2, 4, 6 y 8 con DCM, cada una se colocó en un recipiente distinto, al cual se añadió una solución (0.003 M) de **Py-TEG** en DCM en presencia de trietilamina (0.053 mL) como catalizador. Las mezclas se agitaron por 24h, y al cabo de este tiempo se lavaron con MeOH en presencia de trietilamina para remover el **Py-TEG** que no reaccionó y a la vez convertir los grupos de cloruro de ácido que no reaccionaron en ésteres metílicos. Las muestras se secaron en vacío hasta que llegaron a un peso constante.

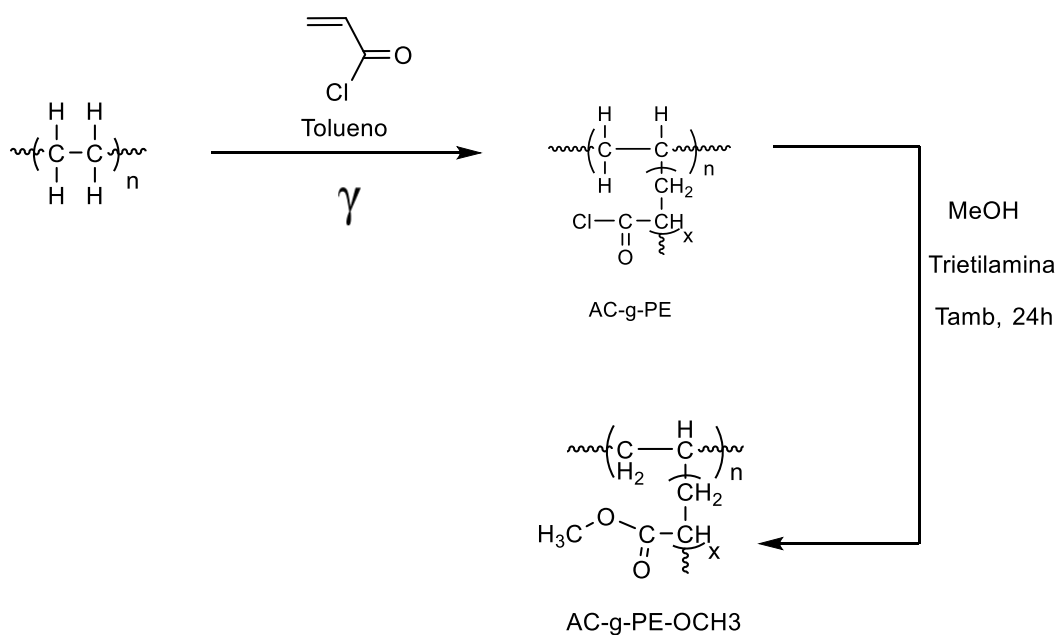


Esquema 5. Síntesis de las películas PE-g-AC-TEG-Py

Esterificación con MeOH

Del mismo modo que con Py-TEG, las películas 1, 3, 5 y 7 fueron esterificadas de acuerdo al Esquema 6. Estas películas se lavaron y colocaron en recipientes, a los cuales se les agregó MeOH y trietilamina (0.053 mL) como

catalizador. Las mezclas fueron agitadas por 24h e inmediatamente después secadas en vacío hasta que llegaron a un peso constante.



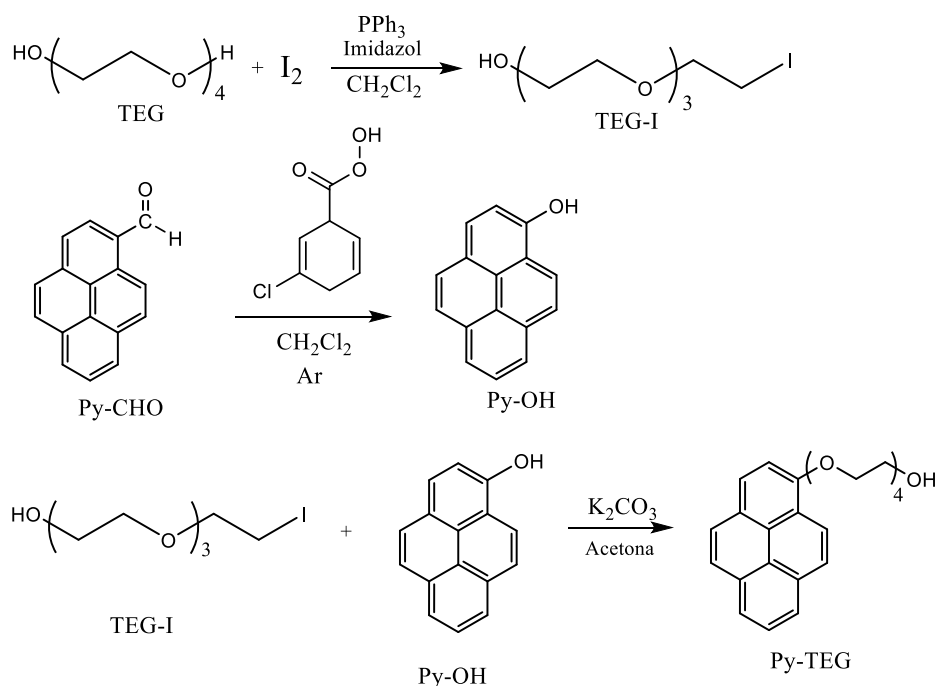
Esquema 6. Síntesis de las películas AG-g-PE-OCH₃

Las películas esterificadas con metanol solo se usaron como referencia para calcular el grado de injerto del AC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis del monómero Py-TEG

Para la preparación del intermediario **Py-TEG**, se inició primeramente con la síntesis del **TEG-I**, que se obtuvo de acuerdo al esquema 7. En trabajos reportados^{41, 42, 43} se ha observado que un buen método para la de halogenación de alcoholes, en este caso con espaciadores de cadena flexible de TEG, consiste en hacer reaccionar el alcohol con yodo, PPh₃ e imidazol. La función de la halogenación del alcohol es la de tener un mejor grupo saliente que facilite la reacción con el hidroxipireno. El rendimiento de la reacción fue del 91% y el compuesto fue utilizado inmediatamente en la siguiente reacción.



Esquema 7. Procedimiento de síntesis general del compuesto Py-TEG

El compuesto 1-hidroxipireno (Py-OH) se preparó de acuerdo a la metodología descrita por *Sehgal y Kumar*,⁴⁴ donde el 1-pirencarboxaldehído (Py-CHO) es sometido a una oxidación de Baeyer-Villiger con ácido *m*-cloroperoxibenzoico en exceso, seguido de una hidrólisis del formiato resultante para obtener el 1-hidroxipireno. La purificación de este compuesto se llevó a cabo mediante cromatografía en columna en sílica gel con un rendimiento del 55.5%. El compuesto se caracterizó por medio de espectroscopia de FTIR; se identificó

una banda a 3290 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del enlace O-H, además la banda en 3034 cm^{-1} revelan la presencia de estiramiento de un grupo C=C-H y las bandas en 1600 cm^{-1} y 1507 cm^{-1} indican el estiramiento de los enlaces C=C aromáticos (Figura 18).

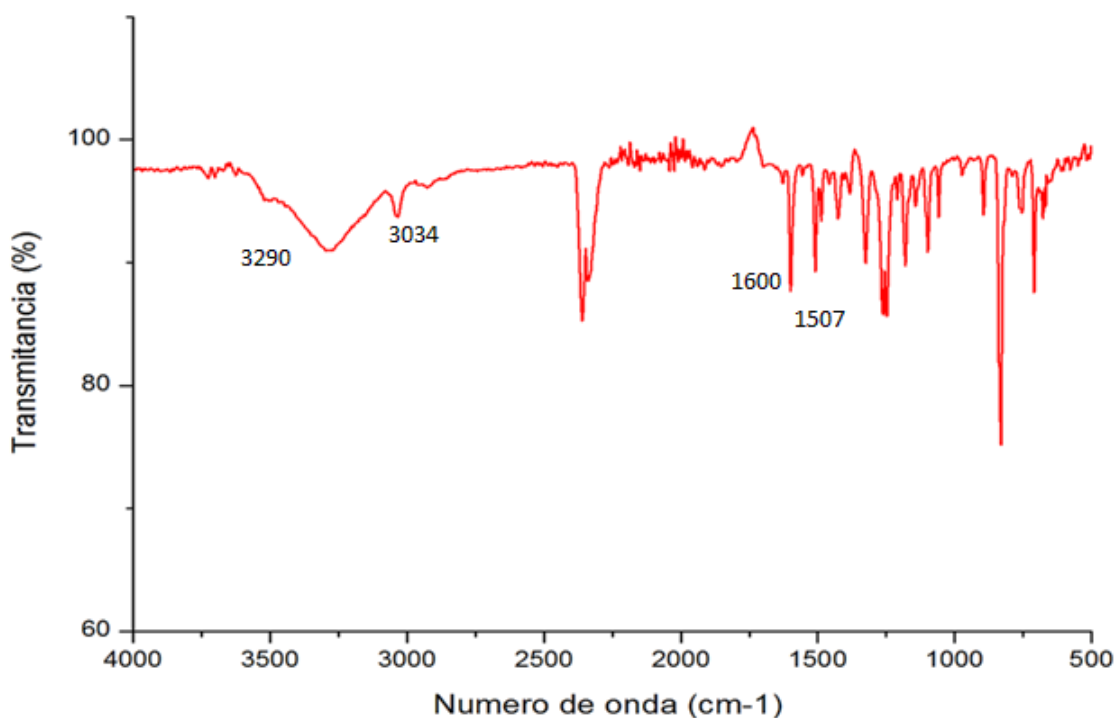


Figura 18. Espectro de FTIR del 1-hidroxipireno

Posteriormente, el pireno (**Py-OH**) se sometió a una reacción de eterificación con **TEG-I** en presencia de una base (K_2CO_3) y DCM como solvente a reflujo. La purificación de este compuesto se llevó a cabo mediante cromatografía en columna en sílica gel, obteniéndose el intermediario de pireno **Py-TEG** con un rendimiento de 45%.

La estructura de **Py-TEG** se corroboró por espectroscopia RMN ^1H y ^{13}C . En la Figura 19 se ilustra el espectro de RMN ^1H , donde las señales de la región que comprende de 7.5 a 8.5 ppm son debidos a los protones aromáticos de las unidades de pireno H_{1-9} , mientras que a 4.24 ppm se observa un triplete correspondiente a 2 átomos de hidrógeno H_{10} , De igual forma en 4 y 3.8 ppm observamos tripletes correspondientes a 2 átomos de hidrogeno H_{11} y 2 de H_{17} ;

además, se observa otro triplete de mayor intensidad a 3.7ppm que corresponde a los protones H₁₂₋₁₆

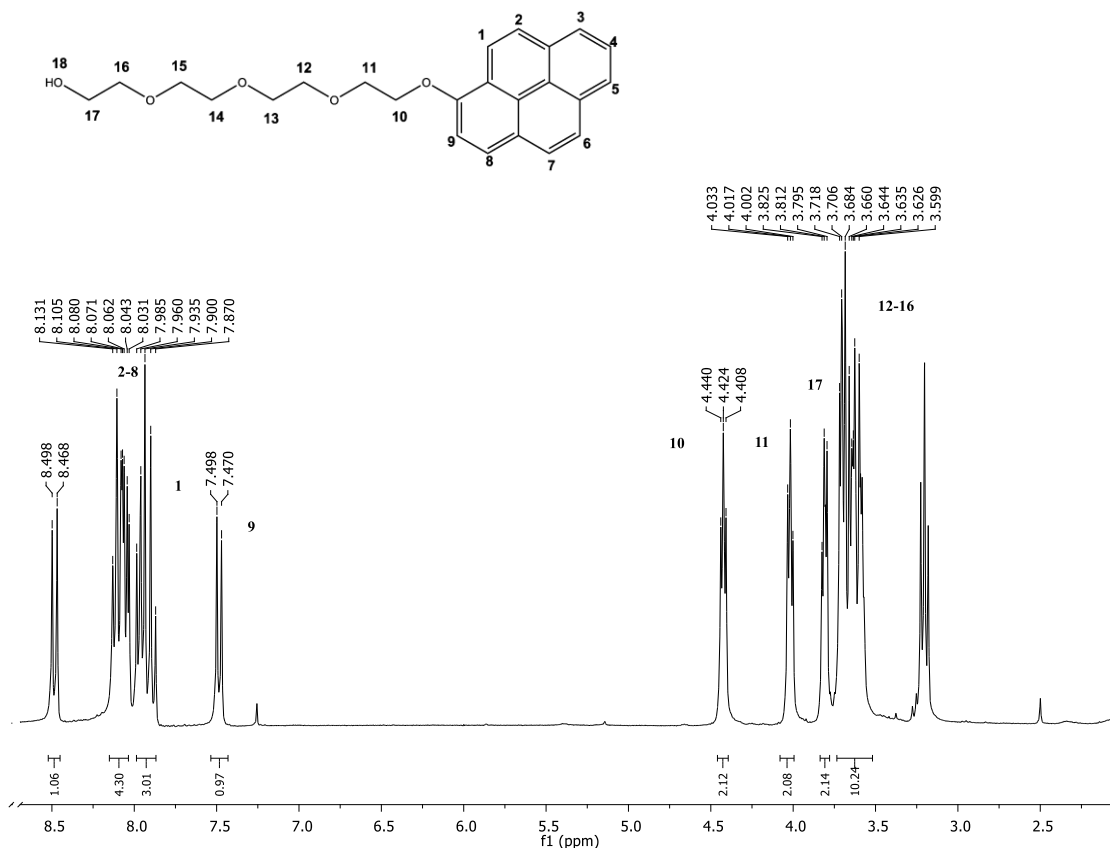


Figura 19. Espectro RMN ¹H y asignación de señales del compuesto Py-TEG

Para el espectro de ¹³C RMN (Figura 20) se observa una señal a 152.9 ppm que corresponde al carbono aromático que forma el éter con la cadena flexible C₁₆, después encontramos un pico a 131.8 ppm que corresponde al carbono aromático terciario C₄, de 127.4 a 124.2 ppm se observan las señales que corresponden a los carbonos aromáticos C₁₋₁₄ del pireno, en 121.5 ppm es posible también notar una señal que corresponde al carbono aromático C₁₃ y en 109.6ppm otra señal para el carbono C₁₅ del pireno. Después al continuar con la revisión de las señales encontramos una señal en 72 ppm que corresponde a C₂₃ de la cadena del etilenglicol y un pico a 70.7 ppm distinguible por su mayor intensidad que corresponde a los 4 carbonos equivalentes C₁₉₋₂₂ de la cadena de etilenglicol, más adelante se encuentra otra señal a 70.1 ppm que corresponde a los carbonos C₁₇₋₁₈ y por ultimo una señal a 68.8 ppm que corresponde al carbono C₂₄ que está unido al grupo hidroxilo.

None

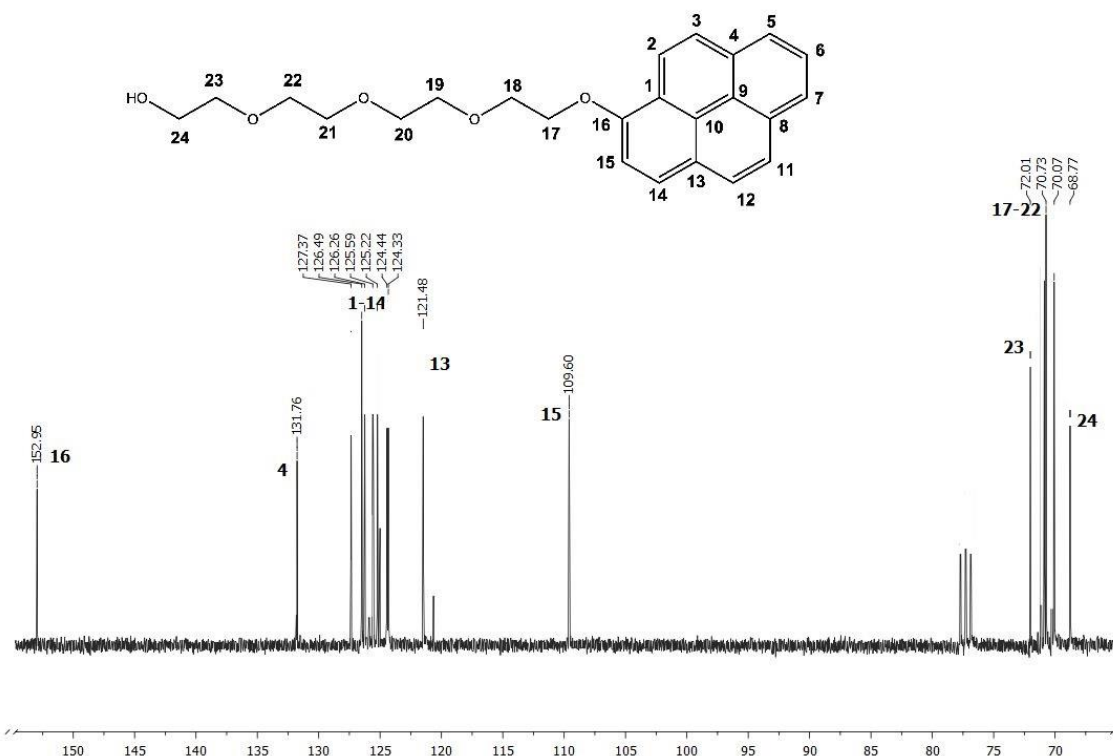


Figura 20. Espectro RMN ^{13}C y asignación de señales del compuesto Py-TEG

Síntesis de los polímeros injertados con unidades Py-TEG

Las películas de copolímero de injerto PE-g-AC, fueron preparadas a partir de películas de PE de baja densidad, irradiadas a diferentes dosis en presencia de AC, de acuerdo al procedimiento mencionado en la parte experimental, y finalmente fueron sometidas a una reacción de esterificación con el compuesto Py-TEG y MeOH respectivamente. Para esto, se utilizó trietilamina como catalizador y DCM como disolvente. En el caso de las películas esterificadas con Py-OH, se hizo una segunda esterificación con MeOH para remover el exceso de **Py-TEG** que no reaccionó y a la vez convertir todos los grupos de cloruro de ácido residuales en ésteres metílicos. Terminadas las esterificaciones, las películas fueron secadas al vacío hasta obtener pesos constantes, los resultados de los pesos se pueden ver en la tabla 3.

En la Tabla 3, además se puede apreciar como a iguales dosis de radiación las películas esterificadas con Py-TEG poseen un mayor peso en relación a las

esterificadas únicamente con MeOH. Esta variación de masa es un indicio de que efectivamente, las películas incorporaron una unidad diferente que las hace variar su peso. Asimismo, en base a los pesos se calculó el porcentaje de injerto de acuerdo a la siguiente formula:

$$\% \text{ de injerto} = 100 * \frac{W_f - W_i}{W_i}$$

W_i es el peso inicial de la película de PE antes de irradiar

W_f es el peso final de la película irradiada y esterificada

No.		W_i (gr)	W_f (gr)	$W_f - W_i$ (gr)	% injerto
1	PE-g-AC-OMe 2kGy	45.1	52.8	7.7	17.073
2	PE-g-AC-TEG-PY 2kGY	46.3	54.3	8.0	17.278
3	PE-g-AC- OMe 4kGY	45.6	64.3	18.7	41.008
4	PE-g-AC-TEG-PY 4kGY	43.8	66.2	22.4	51.141
5	PE-g-AC- OMe 6kGY	45.2	74.8	29.6	65.486
6	PE-g-AC-TEG-PY 6kGY	44.8	77.5	32.7	72.991
7	PE-g-AC- OMe 8kGY	44.2	90.7	46.5	105.203
8	PE-g-AC-TEG-PY 8kGY	44.5	97.4	52.9	118.876

Tabla 3 Pesos y % de injerto de las películas

De manera similar, de la Figura 21 observamos que, como era de esperarse, la cantidad de cloruro de acrilóilo (AC) injertada en la película de PE aumenta de manera proporcional al aumentar la dosis de irradiación empleada.

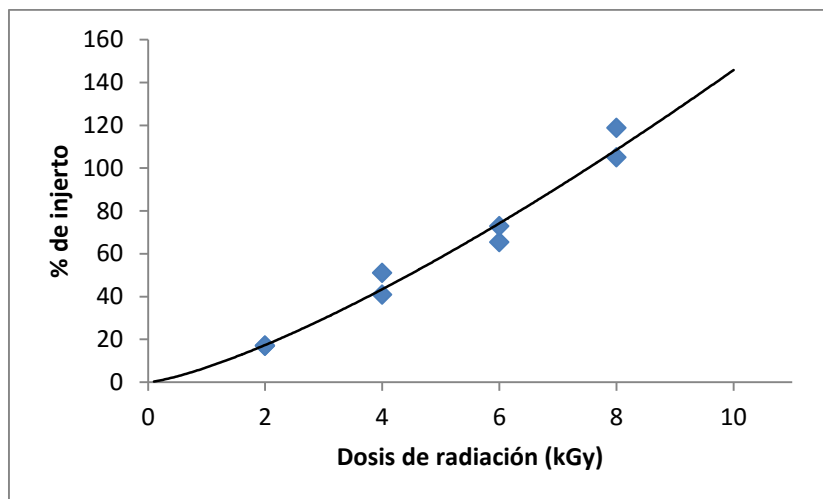


Figura 21. Porcentaje de injerto en función de la dosis de radiación

Caracterización de los polímeros injertados

Las películas de polímero injertadas se caracterizaron por medio de espectroscopia ^{13}C RMN en estado sólido. En la Figura 22 observamos el espectro del PE sin injertar, donde se observa una señal intensa y bien definida a 31.8 ppm que corresponde a los grupos $-\text{CH}_2-$ (C secundarios) presentes de las cadenas del polietileno usado como matriz.

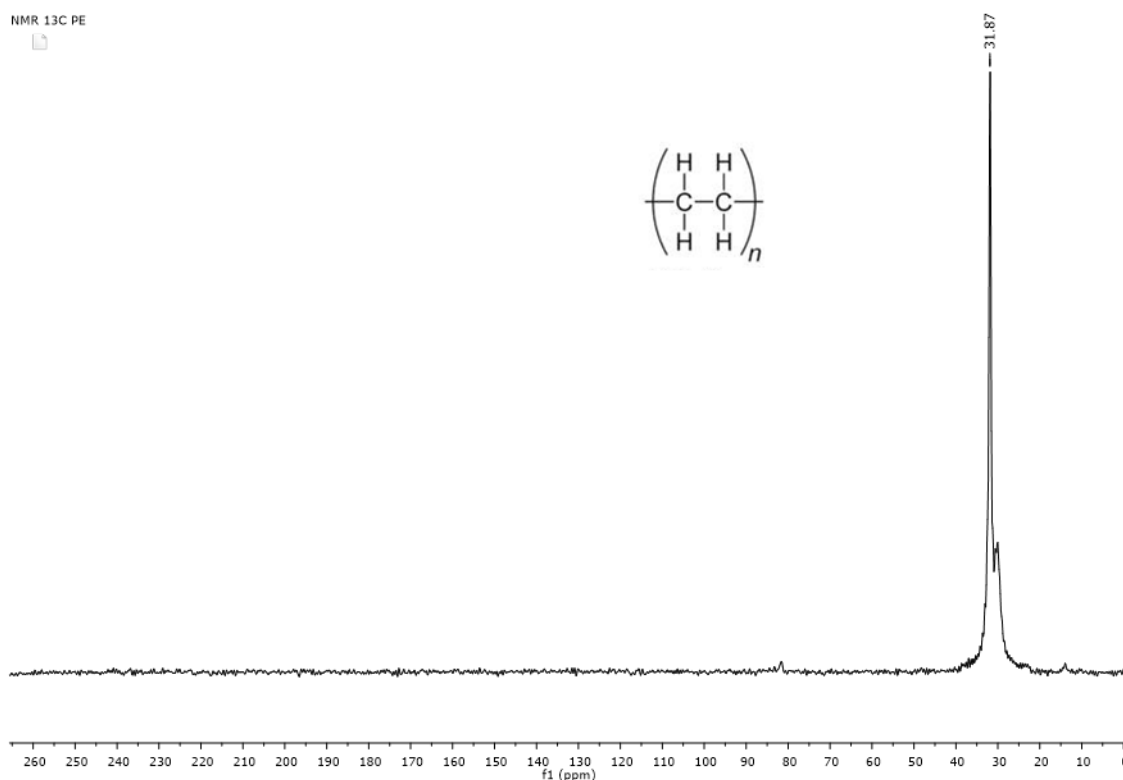


Figura 4 Espectro de RMN de ^{13}C de PE sin injertar

Asimismo, el espectro de ^{13}C RMN de las películas injertadas con AC y esterificadas con MeOH, PE-g-AC-OMe 8kGY se muestra en la Figura 23, en el cual es posible observar de nuevo a 31.8 ppm la señal correspondiente a los carbonos CH_2 del polietileno, también un pico a 174 ppm que nos indica la presencia de grupos carbonilo $\text{C}=\text{O}$. En este caso de los ésteres generados con la esterificación con MeOH. También se observa un pico a 51 ppm que indica la presencia de carbono del grupo $\text{CH}_3\text{-O}$ y otro alrededor de 40 ppm para los carbonos CH terciarios, derivados de la incorporación de cadenas de policloruro de acrililo, resultado del injerto.

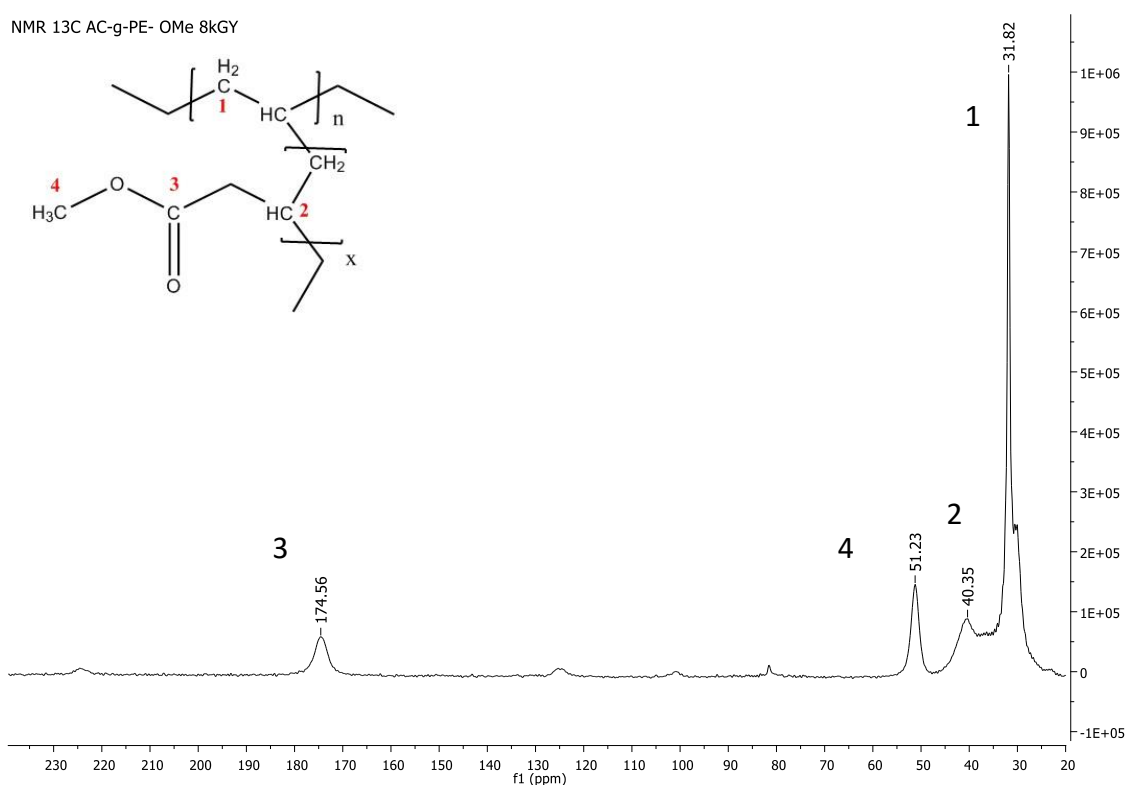


Figura 5 Espectro RMN ^{13}C de PE-g-AC- OMe 8kGy

De los estudios de ^{13}C RMN de las películas injertadas con Py-TEG, dada la baja proporción de grupos pireno injertados en comparación con la matriz de PE, no fue posible observar en los espectros la presencia de pireno, debido a esto se buscó su identificación por medio de otras técnicas.

Se empleó la técnica de espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) para poder identificar los principales grupos funcionales que conforman las películas y comprobar si se había o no esterificado el copolímero de injerto con el Py-OH y MeOH. Primero, se tomó como referencia el espectro FTIR de una película de PE sin injertar, el cual se muestra en la Figura 24. En este espectro observamos bandas a 2913 y 2846 cm^{-1} que corresponden a estiramientos de los los grupos $-\text{CH}_2-$, así como otra banda a 1463 cm^{-1} debida a la vibración y a 719 cm^{-1} que se genera por los hidrógenos del grupo $-\text{CH}_2-$.

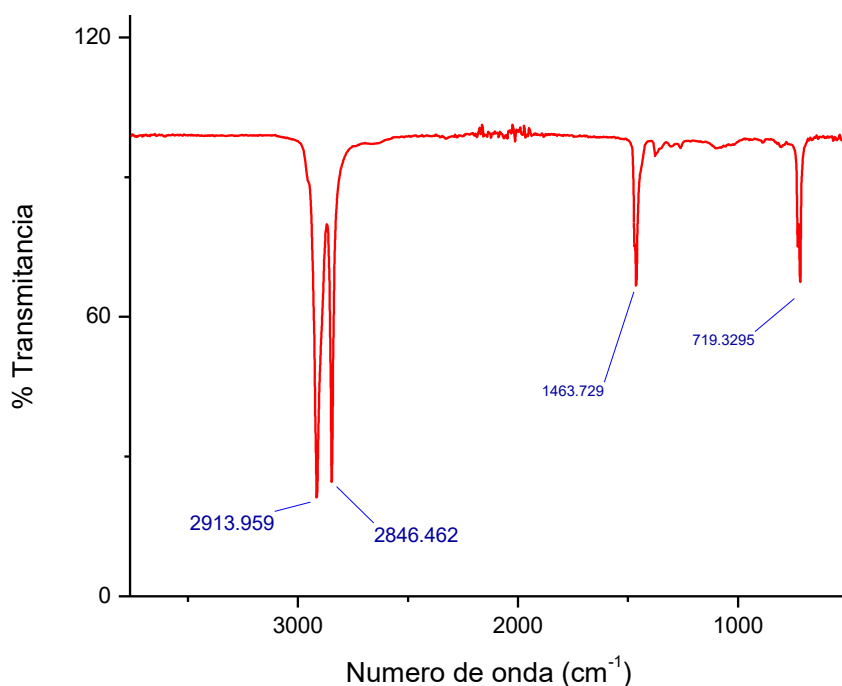


Figura 6 Espectro FTIR de polietileno sin injertar

Para el caso de las películas esterificadas con MeOH (PE-g-AC-OMe), el espectro de infrarrojo mostrado en la Figura 25, además de las bandas típicas del polietileno muestra una banda en 1729 cm^{-1} debida al grupo carbonilo del éster formado con por copolímero de injerto PE-g-AC, además de 2 bandas una a 1238 y otra a 1154 cm^{-1} que corresponden a los grupos CO-O-R de los ésteres

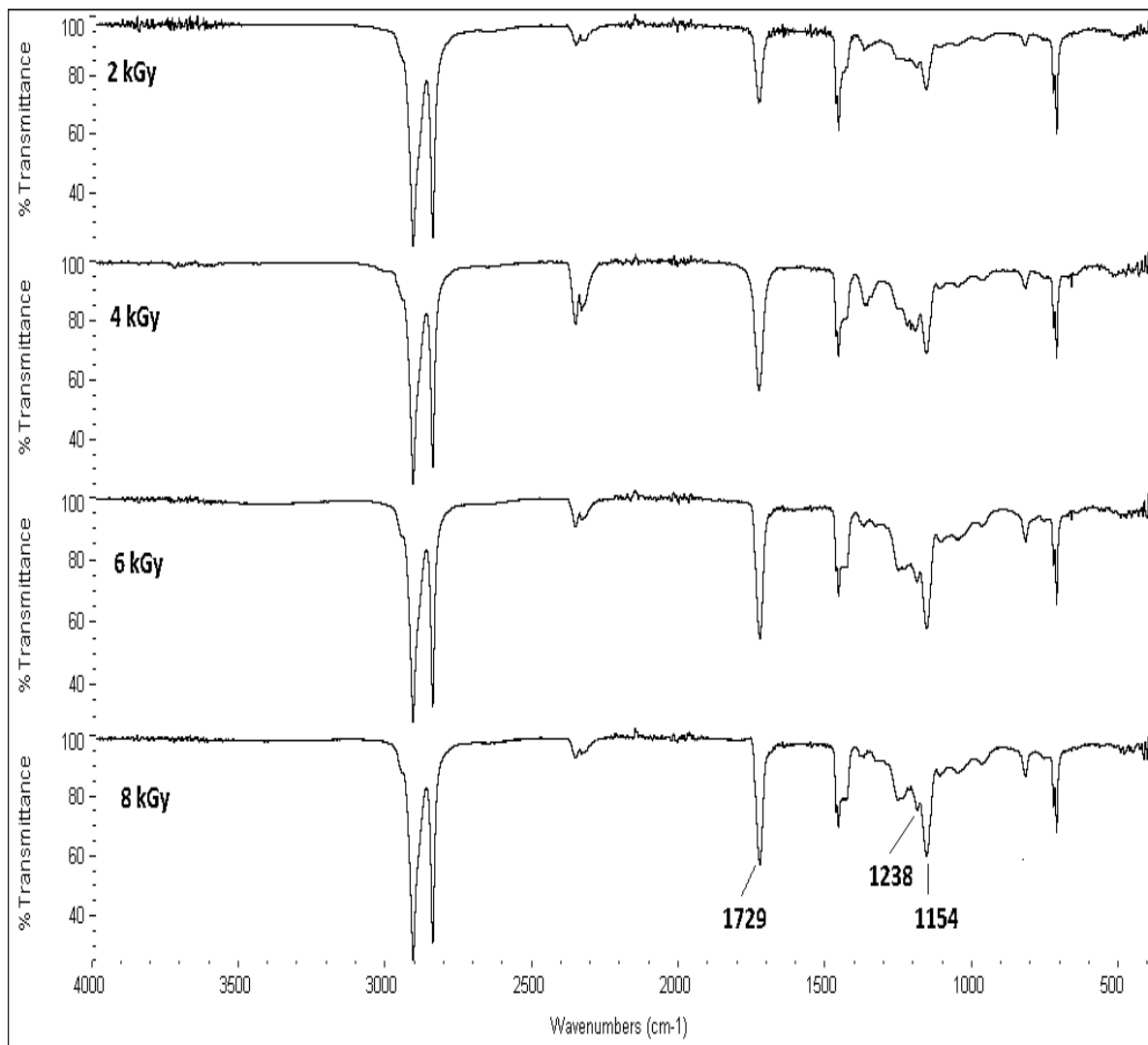


Figura 7 Espectro IR de películas PE-g-AC-OMe para las distintas dosis de radiación

Para el caso de las películas esterificadas con PyOH (PE-g-AC-TEG-Py) el espectro de IR mostrado en la Figura 26 podemos ver una señal en 1716 cm^{-1} que corresponde al grupo carbonilo del éster formado en el copolímero de injerto PE-g-AC. Otras bandas en 1243 y 1151 cm^{-1} son las correspondientes a los estiramientos del grupo C-O- del éster y finalmente observamos una banda a 812 cm^{-1} que corresponde a un enlace C=C-H fuera del plano de un grupo aromático.

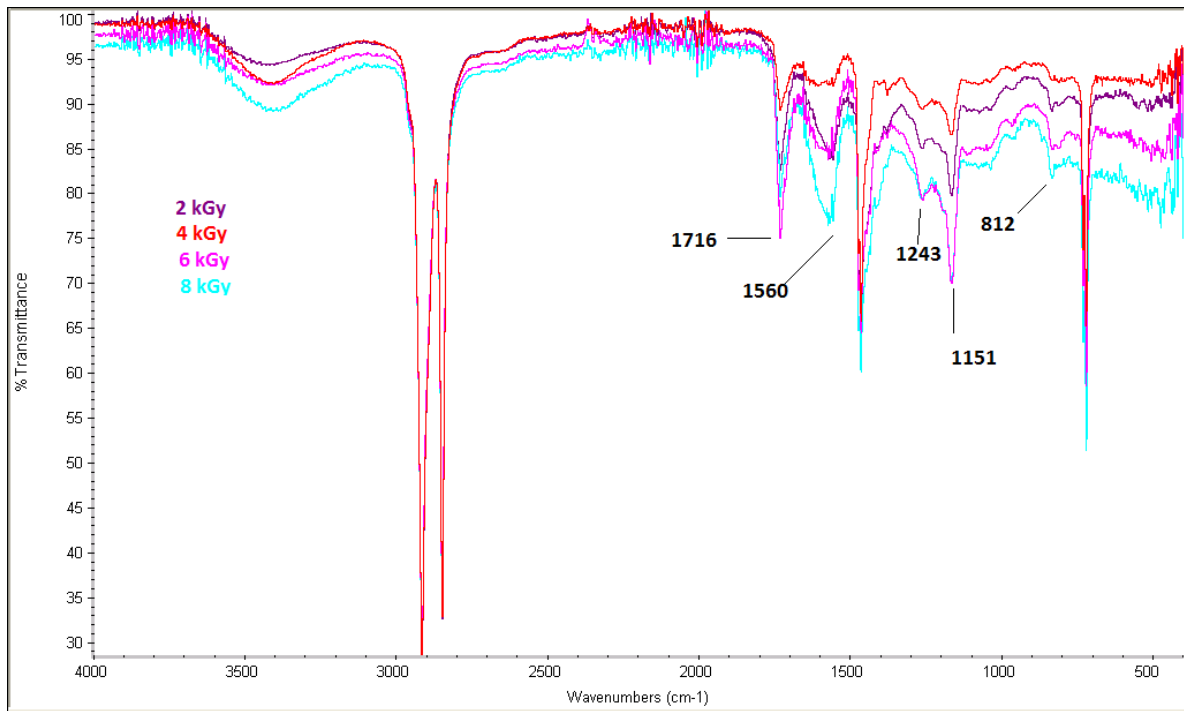


Figura 8 Espectro IR para las películas PE-g-AC-TEG-Py a distintas dosis de radiación

Propiedades de los polímeros injertados

Propiedades Térmicas

Se estudiaron las propiedades térmicas de las películas injertadas obtenidas mediante análisis termogravimétrico (TGA) de 20 a 700°C y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de 20 a 200° C, ambas a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y bajo atmósfera inerte para evitar la combustión.

Se tomaron como punto de referencia el TGA y el DSC de las películas de PE sin injertar, cuyos resultados se muestran en las Figuras 27 y 28. En el TGA para el PE sin injertar la temperatura a la que el polímero pierde 5 % de su peso, $T_5 = 413^\circ\text{C}$, mientras que $T_{10} = 427^\circ\text{C}$. De acuerdo al DSC se aprecia que el punto de fusión a $T_f = 107^\circ\text{C}$, lo cual indica la presencia de dominios cristalinos en el polímero.

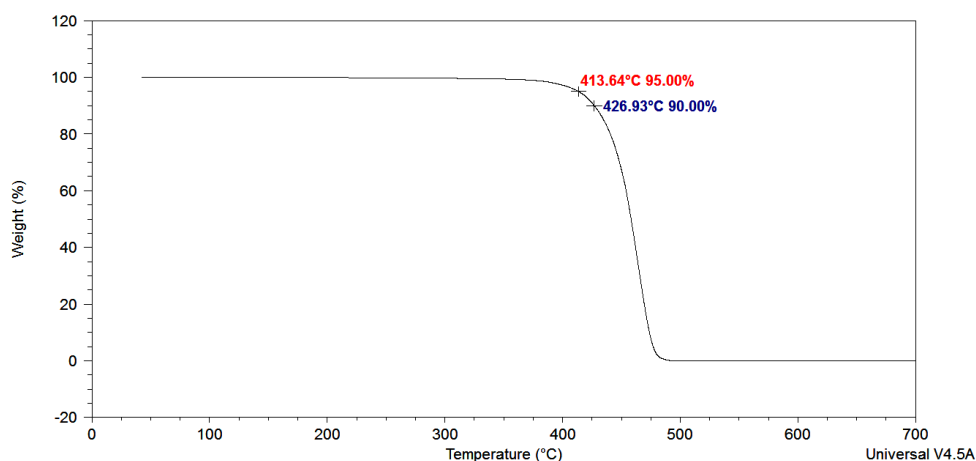


Figura 9 TGA de película de PE sin injertar

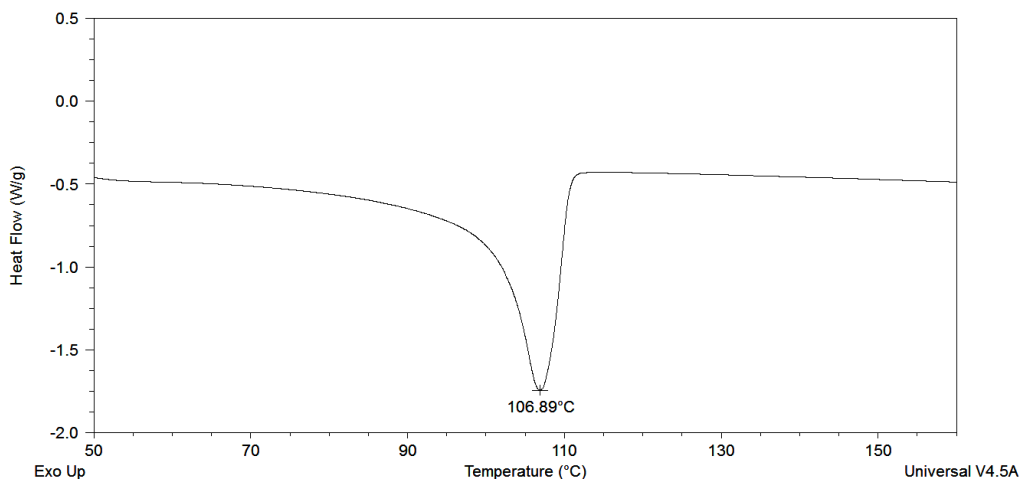


Figura 10 DSC de película de PE sin injertar

Sin embargo, para las películas injertadas PE-g-AC-TEG-Py (Fig. 29 - 32) se observó que éstas poseen menor estabilidad térmica que la de las películas sin injertar, mostrando valores de T_{10} entre 387 y 281°C. Se encontró que la estabilidad térmica disminuye conforme aumenta el contenido del derivado de pireno injertado, por lo que la presencia del pireno y la cadena de tetraetilenglicol que es muy susceptible a la fragmentación, son los responsables de esta disminución en estabilidad térmica, dando un valor de $T_{10} = 190^{\circ}\text{C}$.⁷

Para el caso del DSC (Figura 33) se encontró que los valores de los puntos de fusión de las películas injertadas presentan un valor coincidente de 106°C, que es muy similar al del PE sin injertar (107°C), por lo tanto se puede concluir que el proceso de injerto no afecta significativamente la naturaleza de los dominios cristalinos de la matriz de PE.

	T_5 (°C)	T_{10} (°C)	T_f (°C)
PE	413.64	426.93	106.89
PE-g-AC-TEG-Py 2 kGy	315.61	387.79	106.21
PE-g-AC-TEG-Py 4 kGy	263.75	333.87	106.27
PE-g-AC-TEG-Py 6 kGy	228.63	313.09	105.89
PE-g-AC-TEG-Py 8 kGy	177.12	281.61	105.91

Tabla 4 Comparación de T_5 , T_{10} y P_f de las películas con y sin injerto.

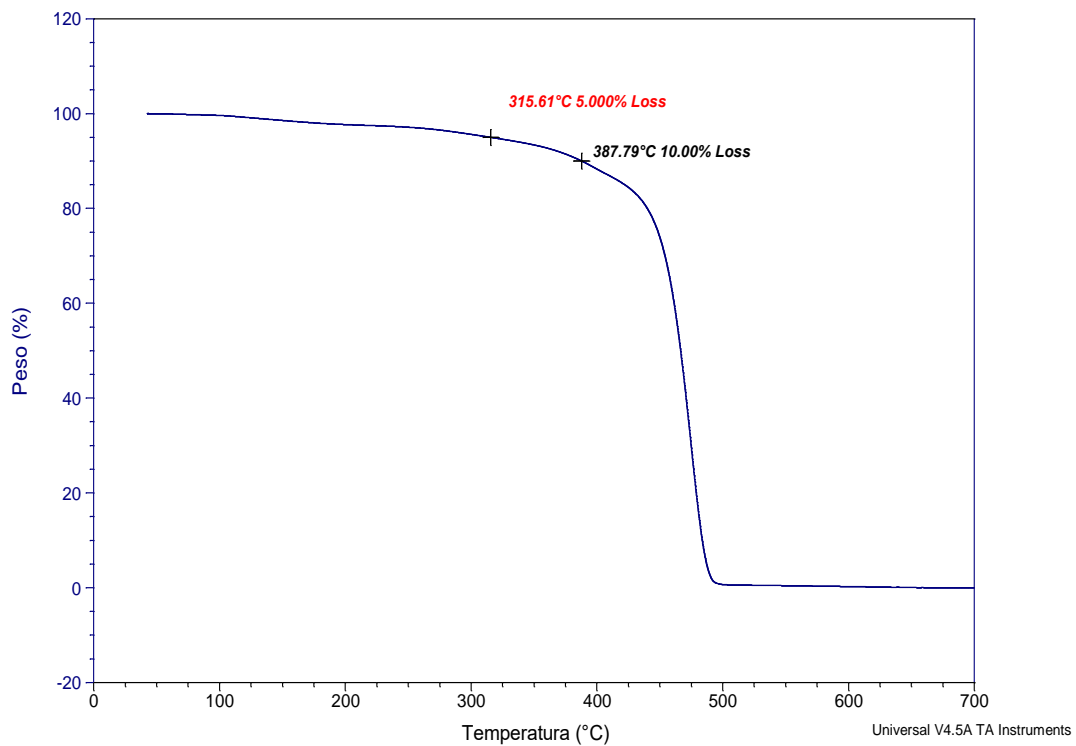


Figura 11 TGA de película PE-g-AC-TEG-Py 2kGy

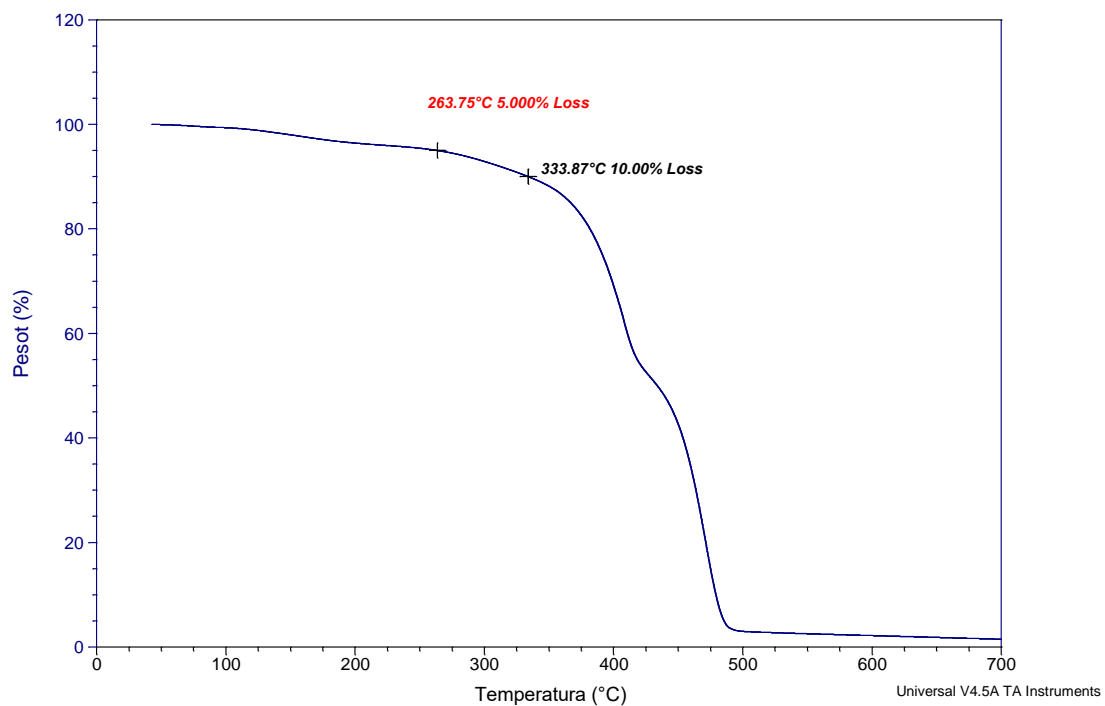


Figura 12 TGA de película PE-g-AC-TEG-Py 4kGy

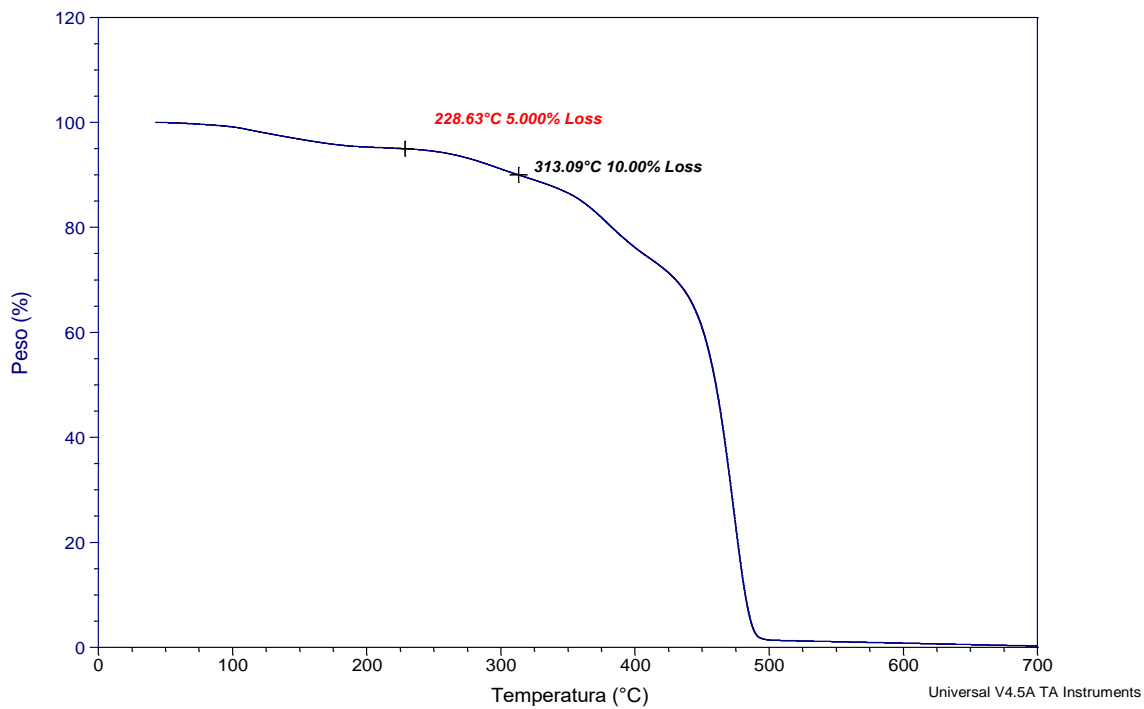


Figura 13 TGA de película PE-g-AC-TEG-Py 6 kGy

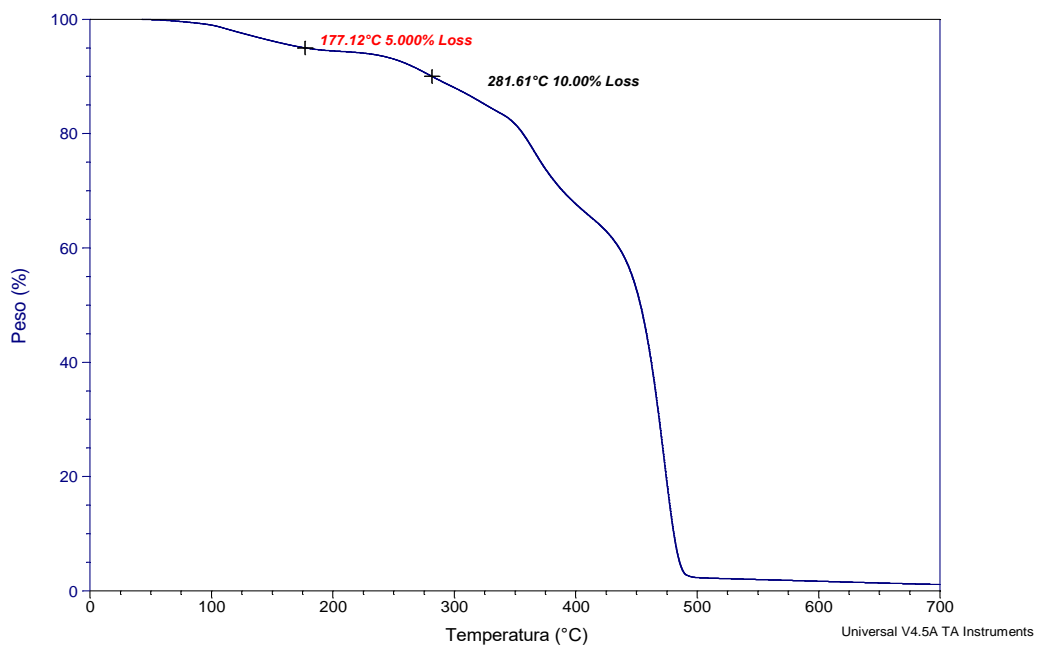


Figura 14 TGA de película PE-g-AC-TEG-Py 8kGy

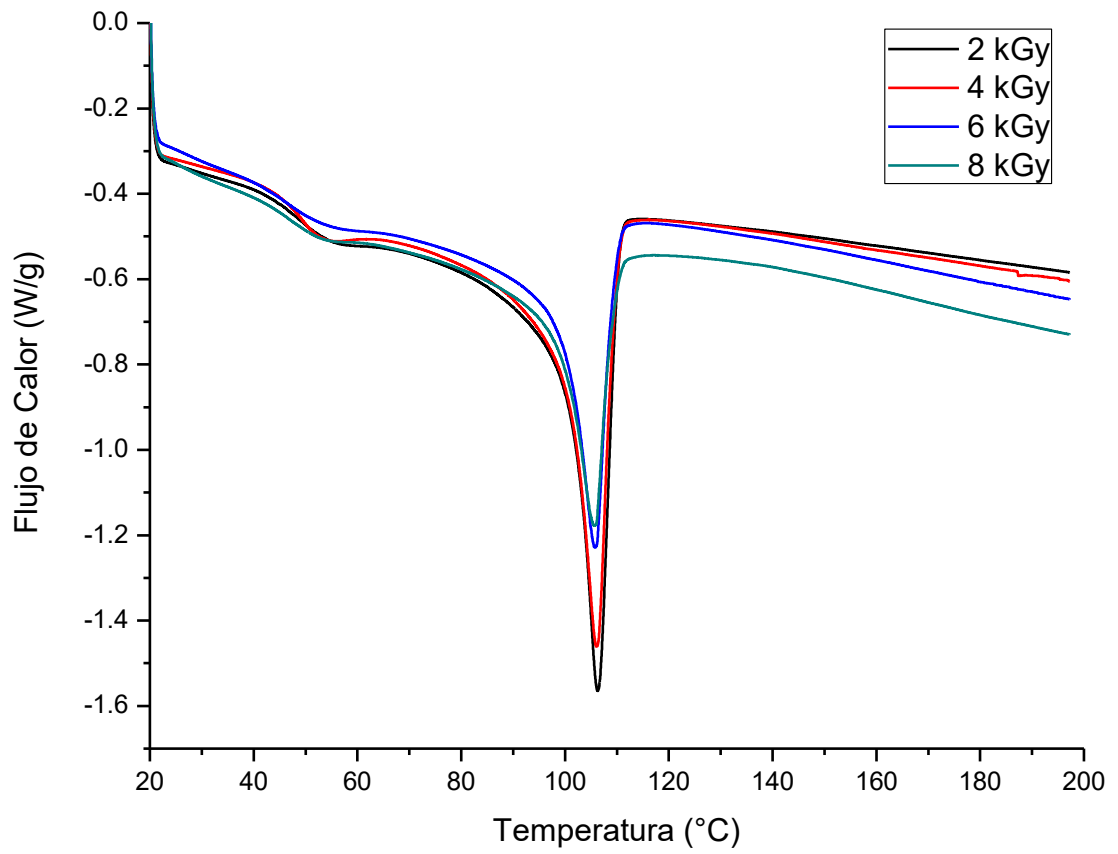


Figura 15 DSC de las películas PE-g-AC-TEG-Py a las distintas dosis de radiación

Morfología De Los Polímeros Injertados

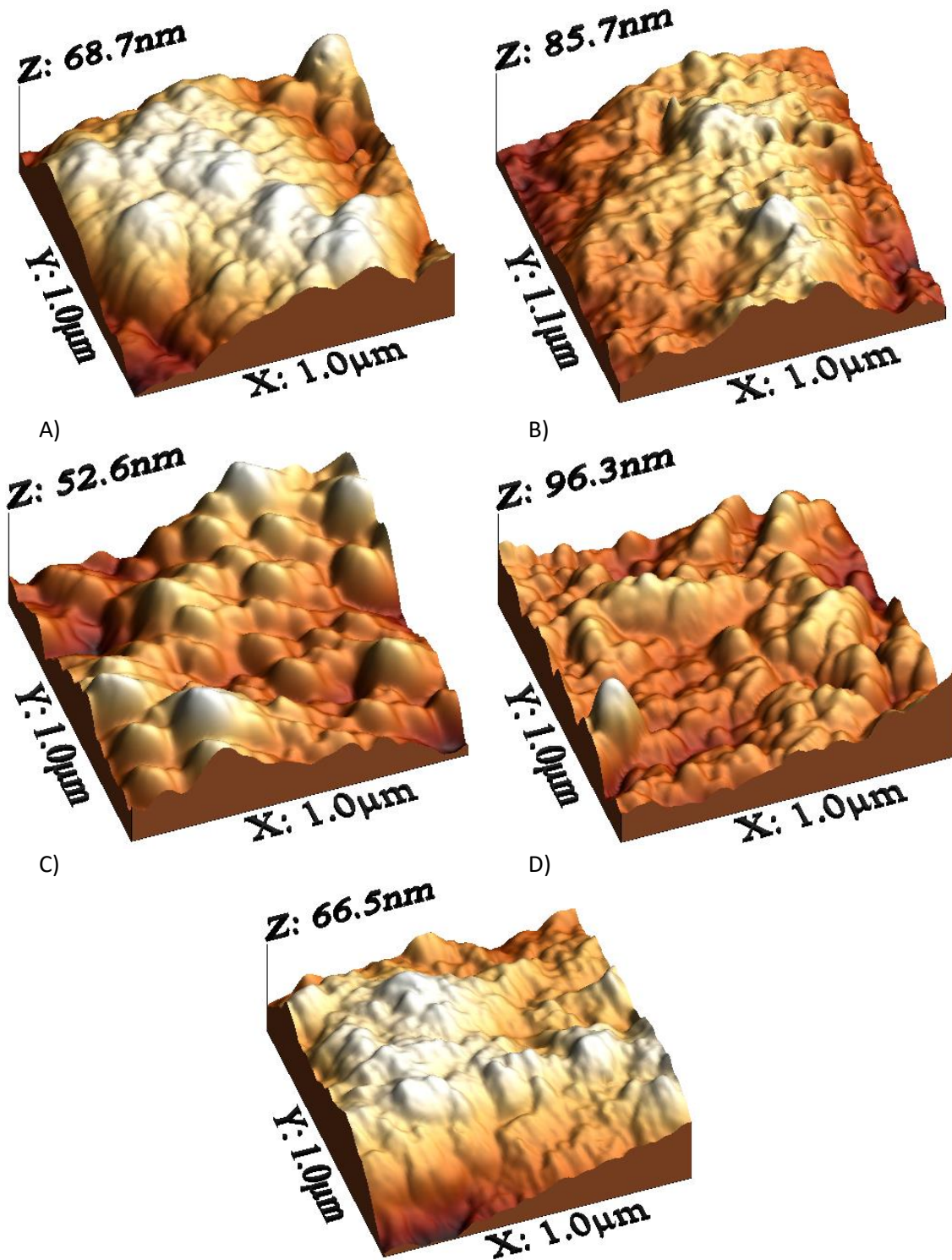


Figura 16 Imágenes de AFM a 100nm A) Película PE sin injertar, B) PE-g-AC-OMe 2kGy, C) PE-g-AC-OMe 8kGy, D) PE-g-AC-TEG-Py 2kGy y E) PE-g-AC-TEG-Py 8kGy

La morfología de la superficie de las películas injertadas se estudió mediante microscopia de fuerza atómica (AFM). En la figura 34 se presentan las topografías de PE sin injertar, además de las que presentan injerto con las unidades TEG-Py y MeOH, a las dosis de 2 y 8 kGy.

A partir de las imágenes es posible observar un cambio en la topografía de las películas de PE sin injertar, las cuales presentan una superficie muy irregular con una rugosidad rms de 15.10 (a mayor valor mayor la rugosidad), mientras que las películas PE-g-AC-OMe2kGy y PE-g-AC-TEG-Py2kGy, ambas irradiadas a mismos tiempos y dosis, presentan una superficie relativamente más regular al tener valores de rugosidad rms de 13.14 y 12.61, respectivamente. El hecho de que la rugosidad sea menor en PE-g-AC-TEG-Py2kGy es atribuible a que los injertos de pireno son de un tamaño mayor y a cantidades pequeñas de injerto cubren de manera más eficiente las imperfecciones (cavidades y grietas) en la matriz de PE.

En el caso de las películas irradiadas con 8 kGy, la película PE-g-AC-OMe8kGy mostró una rugosidad rms de 9, mientras que la PE-g-AC-TEG-Py8kGy mostró una de 11.58. En este caso, al contrario que con las películas irradiadas a 2 kGy, el valor más bajo de rugosidad lo tiene PE-g-AC-OMe8kGy, el cual se debe a un recubrimiento más homogéneo de la película. Este es muy notorio en la forma de las aglomeraciones en la topografía de la Figura 34c. En base a los datos obtenidos, es posible predecir que a mayores dosis de radiación se obtendrá una mayor homogeneidad en la superficie de la película, y esto a un mayor porcentaje de injerto.

Propiedades Ópticas

Las propiedades ópticas de los polímeros injertados se estudiaron mediante espectroscopia de absorción y emisión, en el rango del UV-vis en estado sólido. En la Figura 35 se comparan PE-g-AC-TEG-OMe 8kGy con PE-g-AC-TEG-Py 8 kGy, donde se observa como el injerto con el grupo cromóforo en PE-g-AC-TEG-Py8kGy causa un aumento en la absorbancia de la película en comparación de la esterificada con metanol PE-g-AC-TEG-OMe 8kGy. El pireno exhibe 3 bandas de absorción a 336, 273 y 241 nm que corresponden a las transiciones a los estados excitados $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_3$ y $S_0 \rightarrow S_4$. Sin embargo, en las películas PE-g-AC-TEG-Py solo fue posible identificar una pequeña banda de baja intensidad a 279 nm que corresponde a la transición $S_0 \rightarrow S_3$.

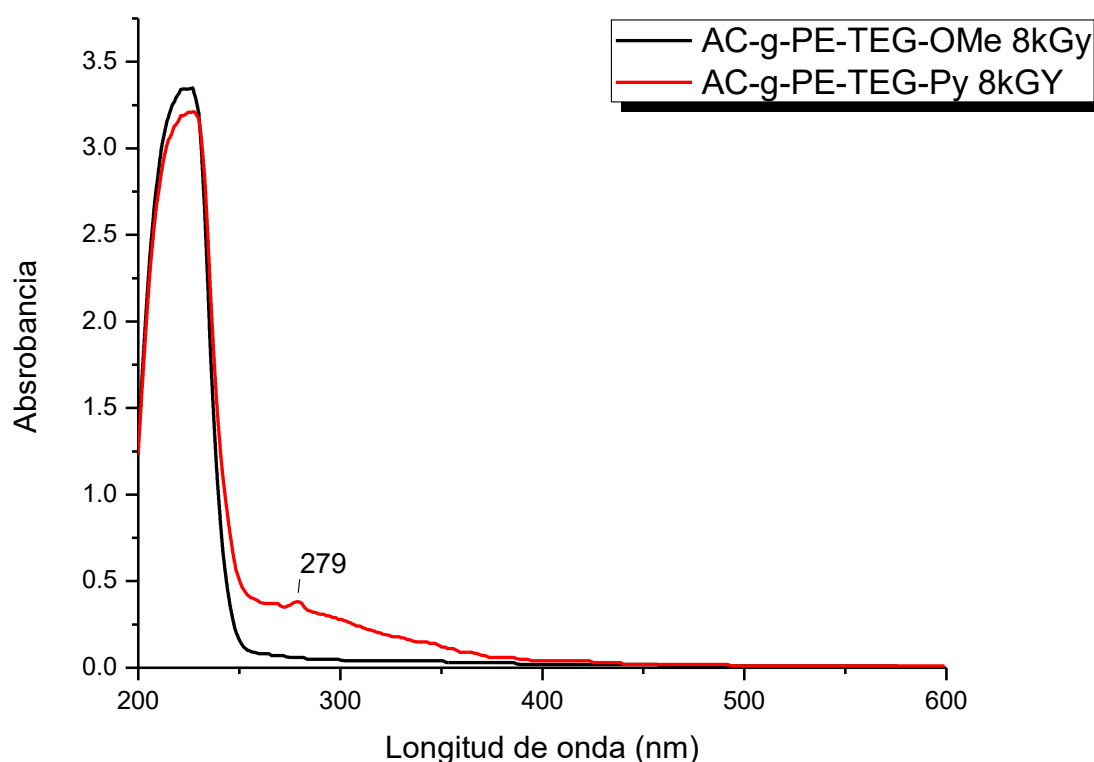


Figura 17 Comparación de los espectros de absorción de PE-g-AC-TEG-OMe 8kGy y PE-g-AC-TEG-Py 8 kGy

Asimismo, en la Figura 36 observamos los espectros de absorción de PE-g-AC-TEG-Py a las distintas dosis utilizadas, donde de nueva cuenta se aprecia que a mayores dosis de irradiación, mayor será el porcentaje de injerto y a su vez se observan valores más elevados de absorbancia, debido al mayor contenido del cromóforo pireno.

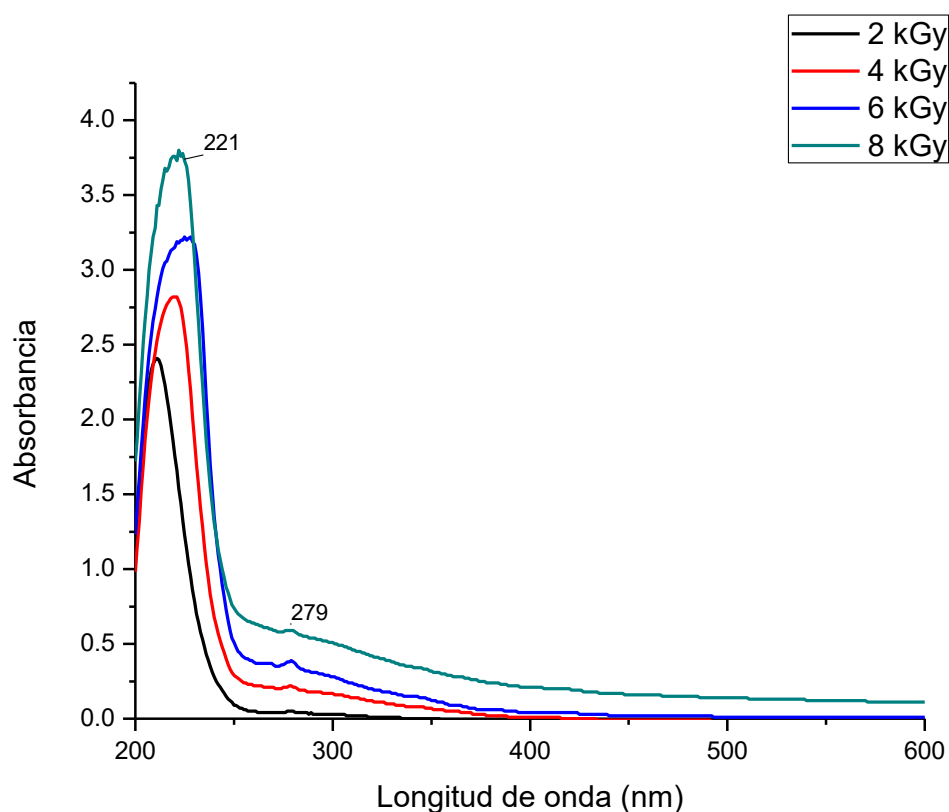


Figura 18 Espectro de absorción para las películas AC-PE-TEG-Py

Los espectros de emisión o fluorescencia de las películas PE-g-AC-TEG-Py se obtuvieron en estado sólido, excitando a $\lambda = 345$ nm y se muestran en la Figura 37. Como se puede apreciar, los espectros muestran una emisión de pireno en el estado no asociado, conocida como emisión de “monómero” que aparece a $\lambda = 380-400$ nm. Además, estos polímeros mostraron una emisión tipo hombro, desplazado hacia el rojo, que revela una emisión discreta de excímero, la cual se debe a interacciones intermoleculares pireno-pireno. La emisión de pireno en ausencia de excímeros se extingue a 440 nm, y en este caso observamos emisión a longitudes de onda mayores, lo que confirma la

formación de excímeros. La distancia requerida entre dos grupos pireno para que se dé la formación de excímeros es de 3.5 Å de acuerdo a F.M. Winnik.³¹

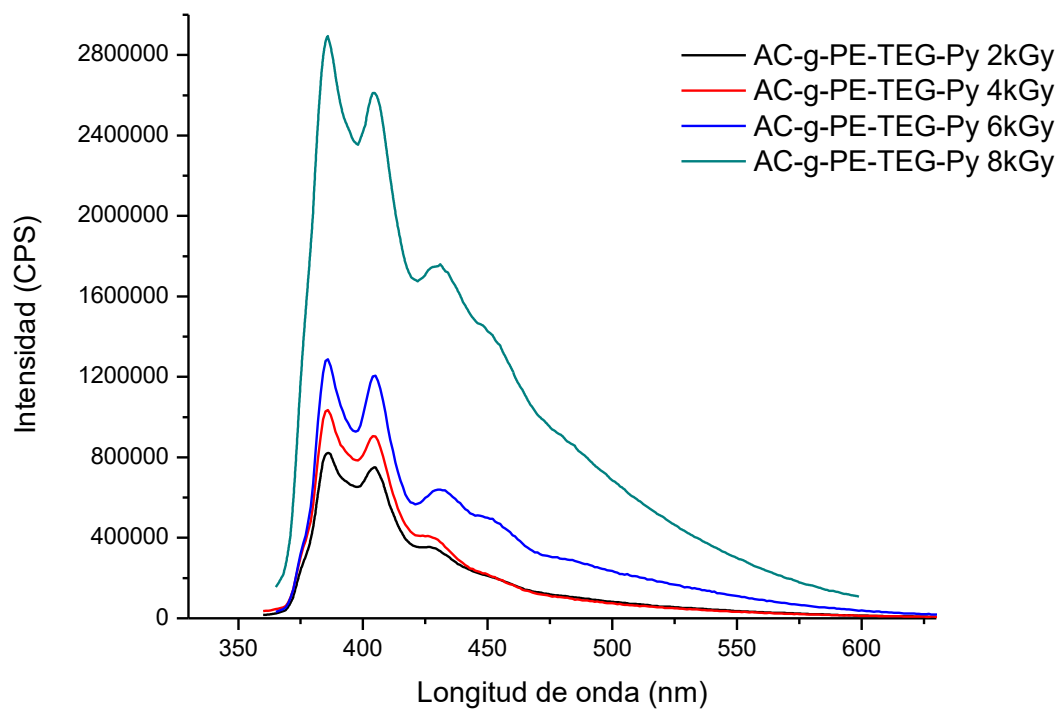


Figura 19 Espectro de fluorescencia de las películas PE-g-AC-TEG-Py a distintas dosis de radiación


CONCLUSIONES

1. Se sintetizó y caracterizó el monómero Py-TEG mediante espectroscopia de infrarrojo FTIR y de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C .
2. Se sintetizaron y caracterizaron exitosamente nuevos polímeros de injerto que contienen unidades de pireno (PE-g-AC-TEG-Py) empleando diferentes dosis de radiación 2, 4, 6 y 8kGy.
3. Se comprobó que al aumentar la dosis de radiación empleada, el porcentaje de injerto de cloruro de acrilóilo en el polietileno aumentó mostrando una relación de crecimiento lineal de la dosis de radiación con respecto al porcentaje de injerto, inclusive observándose que a mayor dosis de radiación el porcentaje de injerto es mayor al 100%. Así mismo, el tamaño y el peso de las películas aumenta; sin embargo, a dosis altas algunas características inherentes al PE como la flexibilidad disminuye.
4. De acuerdo con los resultados de TGA, los polímeros injertados presentaron una T_{10} menor que el PE inicial; esta pérdida de peso se relaciona con la cantidad de injerto presente en el polietileno a las diferentes dosis de radiación. Además, los DSC mostraron que el punto de fusión del polietileno prácticamente no varía al ser injertado, puesto que la cristalinidad proviene principalmente de la matriz de polietileno inicial.
5. Al comparar la topografía de las películas de PE, se puede observar que el PE inicial muestra mayor irregularidad en la superficie que las películas injertadas independientemente del compuesto injertado. Se observó también, que la rugosidad para las películas injertadas con metanol es mayor que las películas injertadas con pireno en las dosis de 2, 4 y 6 kGy, mientras que en 8 kGy cambió y los injertos de pireno mostraron mayor rugosidad; esto se puede atribuir a un rearrreglo estructural en la superficie de la matriz del PE.

6. Del espectro de absorbanza UV-*vis*, se identificó una de las bandas características del pireno a $\lambda=279$ nm, además se nota un incremento en el rango del espectro donde absorben las películas, quedando como un material con una mejor respuesta ante los rayos UV e inclusive puede dar lugar a usar las películas como bloqueadores de luz UV en longitudes de onda específicas.

7. Del espectro de fluorescencia se identificaron las bandas típicas de “monómero” en el rango de $\lambda=380$ a 400 nm, así como una emisión discreta del tipo hombro de excímero notoria partir de $\lambda=440$ nm, que podría estudiarse como posible aplicación como sensor del entorno, donde sea aplicada la película debido a la capacidad de cambiar la intensidad del excímero dependiendo el entorno en donde se encuentra.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Desai, S.; Singh, R. P. In *Long Term Properties of Polyolefins SE - 9*; Albertsson, A.-C., Ed.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg, 2004; Vol. 169, pp 231–294.
- (2) Gupta, B.; Anjum, N. In *Radiation Effects on Polymers for Biological Use*; Kausch, H., Anjum, N., Chevotot, Y., Gupta, B., Léonard, D., Mathieu, H. J., Pruitt, L. A., Ruiz-Taylor, L., Scholz, M., Eds.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg, 2003; Vol. 162, pp 35–61.
- (3) Chapiro, A. *Radiation chemistry of polymeric systems high polymers, ed., interscience, New York, 1962*; John Wiley & Sons, Inc., 1963; Vol. 1.
- (4) Figueira-Duarte, T. M.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (11), 7260–7314.
- (5) Rivera, E.; Carreón-Castro, M. del P.; Salazar, R.; Huerta, G.; Becerril, C.; Rivera, L. *Polymer (Guildf)*. **2007**, *48* (12), 3420–3428.
- (6) Del Pilar Carreón-Castro, M.; Rivera, E.; de Jesús Cruz, J.; Zavaleta, G.; Gutiérrez-Nava, M. *Thin Solid Films* **2010**, *518* (15), 4136–4141.
- (7) Gelover-Santiago, A.; Fowler, M. a.; Yip, J.; Duhamel, J.; Burillo, G.; Rivera, E. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 6203–6214.
- (8) V. B.  nau, G. *J. B. Birks: Photophysics of Aromatic Molecules*; 1970; Vol. 74.
- (9) Wang, B. C.; Chang, J. C.; Tso, H. C.; Hsu, H. F.; Cheng, C. Y. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2003**, *629*, 11–20.
- (10) Flores Rojas, R. F. Síntesis, caracterización, propiedades ópticas y electroquímicas de nuevos derivados del pireno, UNAM, 2004.
- (11) Birks, J. B.; Dyson, D. J.; Munro, I. H. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1963**, *275*, 575–588.
- (12) Birks, J. B.; Lumb, M. D.; Munro, I. H. *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.* **1964**, *280* (1381), 289–297.
- (13) Templer, R. H.; Castle, S. J.; Curran, a R.; Rumbles, G.; Klug, D. R. *Faraday Discuss.* **1998**, No. 111, 41–53; discussion 69–78.
- (14) Pokhrel, M. R.; Bossmann, S. H. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (10), 2215–2223.
- (15) Fujiwara, Y.; Amao, Y. *Sensors Actuators B Chem.* **2003**, *89* (1-2), 58–61.
- (16) Lee, E. D.; Werner, T. C.; Seitz, W. R. *Anal. Chem.* **1987**, *59* (2), 279–283.
- (17) Ueno, A.; Suzuki, I.; Osa, T. *Chem. Lett.* **1989**, No. 6, 1059–1062.

- (18) Aoyagi, T.; Ikeda, H.; Ueno, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, 74 (1), 157–164.
- (19) Valeur, B. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 205 (1), 3–40.
- (20) Yang, J. S.; Lin, C. S.; Hwang, C. Y. *Org. Lett.* **2001**, 3 (6), 889–892.
- (21) Strauss, J.; Daub, J. *Org. Lett.* **2002**, 4 (5), 683–686.
- (22) Yang, R.-H.; Chan, W.-H.; Lee, A. W. M.; Xia, P.-F.; Zhang, H.-K.; Li, K. J. *Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (10), 2884–2885.
- (23) Ludwig, R.; Dzung, N. T. K. *Sensors* **2002**, 2 (10), 397–416.
- (24) Suzuki, Y.; Morozumi, T.; Nakamura, H.; Shimomura, M.; Hayashita, T.; Bartsh, R. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102 (40), 7910–7917.
- (25) Lee, M.; Moon, J. H.; Swamy, K. M. K.; Jeong, Y.; Kim, G.; Choi, J.; Lee, J. Y.; Yoon, J. *Sensors Actuators B Chem.* **2014**, 199, 369–376.
- (26) E., C. *Polycyclic Hydrocarbons*; Academic Press Inc: London and New York, 1964.
- (27) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy Principles of Fluorescence Spectroscopy*; 2006.
- (28) Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence*; 2012.
- (29) Kasha, M. *Discussions of the Faraday Society*. 1950, p 14.
- (30) Duhamel, J. *Langmuir* **2012**, 28 (16), 6527–6538.
- (31) Winnik, F. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 587–614.
- (32) Morales, E. G. Síntesis y caracterización de nuevos politiofenos con grupos pireno, UNAM, 2015.
- (33) Forster, T.; Kasper, K. *Elektrochemie* **1955**, 59, 976–980.
- (34) Montero, C. Síntesis y caracterización de nuevos azopolímeros de injerto que contienen unidades de rojo disperso – 1, UNAM, 2007.
- (35) Navarrete, M.; Cabrera, L.; Mazari, M. *Introducción al estudio de los radioisótopos*, Segunda Ed.; México, 1993.
- (36) Ivanov, V. S. *Radiation chemistry of polymers*; 1992.
- (37) Clough, R. L.; Shalaby, S. W. *Irradiation of Polymers: Fundamentals and Technological Applications*; American Chemical Society: USA, 1996.

- (38) Rodríguez-Alba, E.; Ortíz-Palacios, J.; Morales-Espinoza, E. G.; Vonlanthen, M.; Valderrama, B. X.; Rivera, E. *Synth. Met.* **2015**, *206*, 92–105.
- (39) Salazar Morales, R. Síntesis y caracterización de nuevos azo-polímeros de injerto con espaciadores flexibles de tri y tetraetilenglicol, UNAM, 2005.
- (40) Lee Flores, G. Síntesis y caracterización de nuevos azopolímeros de injerto que contienen unidades de rojo disperso - 19, UNAM, 2007.
- (41) Smith, M. B. *Compendium of Organic Synthetic Methods, Volume 1*; 2009; Vol. 12.
- (42) Aguilar-Ortíz, E.; Zaragoza-Galán, G.; Solladié, N.; Rein, R.; Aguilar-Martínez, M.; Macías-Ruvalcaba, N.; Rivera, E. *Synth. Met.* **2012**, *162* (11-12), 1000–1009.
- (43) Schaumann, E. *Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations Category 5 Volume 35*; 2006.
- (44) Sehgal, R. K.; Kumar, S. *Org. Prep. Proced. Int.* **1989**, *21* (2), 223–225.