



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Nuevas películas de polietileno fotoluminiscentes injertadas con un derivado de fluoresceína mediante radiación gamma.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

SUSANA ITZEL CRUZ VALVERDE



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2021



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor:** CABALLERO ARROYO YOLANDA
VOCAL: **Profesor:** MENDEZ STIVALET JOSE MANUEL
SECRETARIO: **Profesor:** RIVERA GARCIA ERNESTO
1er. SUPLENTE: **Profesor:** CRUZ GOMEZ MODESTO JAVIER
2º SUPLENTE: **Profesor:** GUTIERREZ FLORES SELENA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: El presente trabajo se realizó en el laboratorio E-105 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Ernesto Rivera García

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. Ricardo Daniel Martínez Serrano

SUSTENTANTE:

Susana Itzel Cruz Valverde

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y Facultad de Química por posibilitar mi formación académica y darme las herramientas necesarias para la vida laboral.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por hacer posible el desarrollo de este proyecto de investigación.

Al Dr. Ernesto Rivera García por la oportunidad, y la confianza para realizar este trabajo.

A mí asesor técnico M. en C. Ricardo Daniel Martínez Serrano por su asesoramiento, apoyo y sus consejos en la realización de este proyecto.

A los integrantes del jurado Dra. Yolanda Caballero Arroyo y al M. José Manuel Méndez Estivalet, por su disposición para ser mis asesores, así como su amabilidad y observaciones realizadas a este trabajo.

A mis profesores, familiares y amigos que me dieron aliento para seguir adelante durante mi formación académica.

DEDICATORIA

A mi madre

Gracias por todo el apoyo brindado,
gracias por las noches de desvelo,
gracias por darme aliento,
gracias por tu ejemplo,
gracias por la enseñanzas,
gracias por tu paciencia,
gracias por tu inmenso amor,
pero sobre todo gracias por ser la mejor madre.

Un abrazo hasta el cielo, que todos mis logros siempre te los dedicare con mucho amor.

A mi familia

Gracias por estar para mí en los buenos y malos momentos, sin duda son un pilar importante en todas las etapas de mi vida, y el apoyo brindado para concluir esta etapa es algo que valoro mucho, sobre todo a mi abuela Mercedes Valverde que siempre ha estado en cada momento importante de mi vida, apoyándome y dándome su consejo, gracias familia por todo su amor y comprensión, los amo.

CONTENIDO

Abreviaturas y acrónimos	7
Resumen	9
1 Introducción	10
2 Antecedentes	12
2.1 Luminiscencia	12
2.1.1 Fluorescencia	13
2.2 Fluoresceína	15
2.2.1 Propiedades ópticas	16
2.2.2 Polímeros con fluoresceína	19
2.3. Polietileno	20
2.3.1 Polietileno de baja densidad	21
2.4 Polimerización	22
2.5 Radiación	25
2.5.1 Partículas alfa	25
2.5.2 Partículas beta	26
2.5.3 Partículas gamma	28
2.5.4 Interacción de la radiación con la materia	29
2.6 Química de radiaciones en polímeros	30
2.6.1 Polimerización por radiación gamma	31
2.7 Métodos de copolimerización de injerto	32
2.7.1 Irradiación directa	33
2.7.2 Irradiación directa en fase vapor	34
2.7.3 Pre-irradiación	34

2.7.4 Pre-irradiación oxidativa	35
3 Hipótesis	36
4 Objetivos	37
4.1 General	37
4.2 particulares	37
5 Resultados y discusión	38
5.1 Síntesis general	38
5.2 Síntesis del derivado de Fluoresceína FluorTEG	38
5.3 Espectro de ¹ H RMN	40
5.4 Espectro de ¹³ C RMN	41
5.5 Preparación de los polímeros injertados	43
5.6 Calculo del porcentaje en peso	47
5.7 Caracterización de los polímeros injertados.....	48
5.8 Propiedades ópticas de los polímeros injertados	49
5.9 Propiedades térmicas de los polímeros injertados	50
6 Sección experimental	52
6.1 Reactivos e instrumentación	52
6.2 Síntesis del compuesto 1	53
6.3 Síntesis del compuesto 2	54
6.4 Síntesis de FluorTEG.....	54
6.5 Síntesis de PE-g-AC	55
6.6 Síntesis de PE-g-AC-MeO	56
6.7 Síntesis de PE-g-AC-FluorTEG.....	57
7 Conclusiones	59
8 Referencias bibliográficas	60

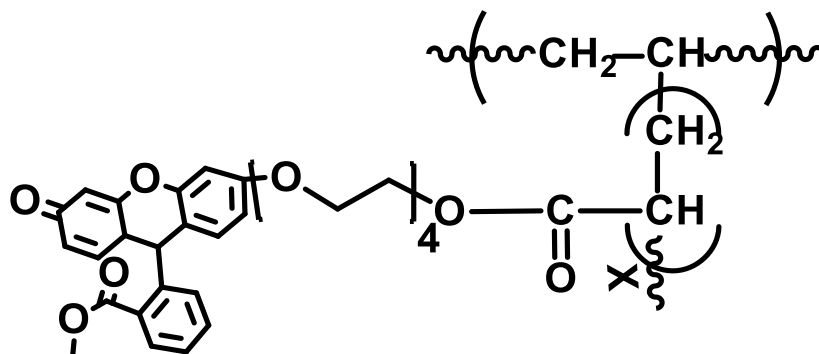
ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

AcOEt	Acetato de Etilo
°C	Grados Celsius
¹³ C	Carbono 13
CA	Cloruro de Acriloilo
CBr ₄	Tetra Bromuro de Carbono
cm ⁻¹	Numero de onda
DCM	Diclorometano
DMF	N,N-dimetilformamida
DSC	Caloría diferencial de barrido
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
¹ H	Protón
h	Horas
kGy	kiloGray
MeOH	Metanol
min	Minutos
mg	Miligramo
mm	Milímetros
mm Hg	Milímetros de Mercurio
mL	Mililitro
nm	Nanómetro
PE	Polietileno

PEBD	Polietileno de baja densidad
PPH ₃	Trifenilfosfina
RMN	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear
T	Temperatura
TEG	Tetraetilenglicol
TGA	Análisis termogravimétrico.
UV	Ultravioleta
UV-vis.	Espectroscopia de UV-visible
W	Peso

RESUMEN

El presente trabajo describe la síntesis y caracterización de una serie de nuevos polímeros con unidades de fluoresceína, injertadas en una película comercial de polietileno de baja densidad (PEBD). Se utilizó radiación gamma para formar polímeros precursores, utilizando una película de PEBD y cloruro de acrililo (CA). Se emplearon varias dosis de irradiación para obtener una serie de polímeros con diferentes cantidades de grupos de CA injertados en la superficie de la película de PEBD. Posteriormente, se obtuvieron los polímeros injertados deseados mediante la esterificación de los polímeros precursores con un derivado de la fluoresceína que contiene una cadena lateral de tetraetilenglicol. Los nuevos polímeros injertados que contienen unidades de fluoresceína se caracterizaron mediante espectroscopia FTIR. Sus propiedades térmicas se determinaron mediante TGA y DSC, y sus propiedades ópticas se estudiaron mediante espectroscopias UV-vis y de fluorescencia.



PE-g-AC-FluorTEG

1 INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el estudio de materiales fluorescentes ha contribuido en la mejora de la vida cotidiana, ya que presentan una amplia variedad de aplicaciones en diferentes campos tales como medicina¹, diseño de OLED's², biomarcadores³, por mencionar algunas. No obstante, la gran mayoría de aplicaciones de los materiales luminiscentes requiere que se encuentren como películas y agregados en estado sólido.

Para obtener compuestos con actividad luminiscente se han estudiado distintos sistemas, desde sólidos inorgánicos⁴, basando su mecanismo de emisión en las transiciones entre niveles de energía a nivel iónico, por ejemplo, en las transiciones f-f en los lantánidos, hasta el uso de compuestos orgánicos altamente conjugados⁵, ya que el desarrollo de estructuras con una conjugación π extendida ha permitido obtener estructuras con altos rendimientos cuánticos de fluorescencia.

En la naturaleza podemos encontrar múltiples compuestos con actividad fluorescente, entre los que destaca la xantina fluoresceína y sus derivados, por ser un colorante orgánico muy común, ya que presenta excelentes propiedades ópticas y luminiscentes que pueden ser moduladas cambiando su entorno. La fluoresceína, ha despertado un gran interés por muchos años gracias a su amplia gama de aplicaciones debido a su biocompatibilidad⁶, su excelente rendimiento cuántico de fluorescencia⁷, buena fotoestabilidad, alta solubilidad en agua y absorción molar⁸. Esto nos ha permitido incorporar estas ideas a diferentes tipos de polímeros para obtener materiales fotoluminiscentes, cuyas propiedades fluorescentes dependen de la morfología y la estructura polimérica.

El polietileno de baja densidad (PEBD) ha sido ampliamente utilizado en la síntesis de polímeros fluorescentes, dado que aporta diversas características a los materiales, tales como una buena polidispersidad y una estructura molecular ramificada, la cual confiere flexibilidad y transparencia a los materiales finales. El PEBD puede ser modificado utilizando radiación gamma, dando lugar a la

formación de un polímero injertado. Dicha estrategia es común para el injerto superficial de películas de PEBD⁹.

Los monómeros luminiscentes pueden injertarse covalentemente a una matriz polimérica que contenga radicales libres y que haya sido previamente tratada con radiación gamma y CA. En nuestro grupo de investigación, hemos reportado previamente la síntesis de varios polímeros injertados que contienen cromóforos luminiscentes tales como pireno⁹, porfirina¹⁰ y cumarina¹¹. Estos polímeros mostraron una excelente flexibilidad y diferencias de coloración en función de la dosis y el tiempo de radiación, mostrando las mismas propiedades ópticas y luminiscentes que el cromóforo incorporado.

En este trabajo, se empleó un procedimiento que requiere una cantidad mínima de cromóforo derivado de la fluoresceína para conferir actividad óptica a la película polimérica de PEBD injertada¹². Este procedimiento es ventajoso, ya que reduce los costos, evita la contaminación y proporciona un control sobre el espesor de las películas injertadas obtenidas. La molécula fotoactiva sintetizada (FluorTEG) consiste en un derivado del éster metílico de la fluoresceína que contiene una cadena lateral de tetraetilenglicol (TEG). Este derivado de la fluoresceína y todos los intermedios de reacción implicados en la síntesis se caracterizaron mediante espectroscopia de RMN. Las películas obtenidas también se caracterizaron mediante espectroscopia FTIR y sus propiedades térmicas se determinaron mediante TGA y DSC. Además, las propiedades ópticas de los polímeros injertados fotoluminiscentes obtenidos (PE-g-CA-FluorTEG) se estudiaron mediante espectroscopias de absorción y fluorescencia.

2. ANTECEDENTES

2.1 Luminiscencia

La luminiscencia es un proceso de emisión de luz que se produce cuando un compuesto recibe energía de una radiación incidente. El origen de la luminiscencia no depende del uso de altas temperaturas, al contrario, se le conoce también como luz fría y ésta se puede observar bajo condiciones de temperatura ambiente. Un material luminiscente, es un sólido que convierte ciertos tipos de energía en radiación electromagnética por encima de la radiación térmica¹³.

La luminiscencia puede ser provocada por distintos mecanismos. La fotoluminiscencia es promovida por radiación electromagnética (a menudo luz ultravioleta), la cátodo-luminiscencia por un haz de electrones energéticos, la electroluminiscencia por un voltaje eléctrico, la triboluminiscencia por energía mecánica (por ejemplo, molienda), la luminiscencia de rayos X por acción de rayos X, quimioluminiscencia por la energía de una reacción química, etc.¹⁴ La emisión de fotones acompañada de una relajación se conoce como fotoluminiscencia (fluorescencia o fosforescencia), la cual es uno de los efectos físicos que resultan de la interacción de la luz con la materia.

Una vez que una molécula es excitada por la absorción de un fotón, ésta puede regresar a su estado basal mediante emisión de fluorescencia, pero existen muchas otras vías de relajación. Estas vías de relajación pueden competir con la emisión de fluorescencia, si éstas tienen lugar en una escala de tiempo durante el cual las moléculas se encuentran en el estado excitado¹⁵.

2.1.1 Fluorescencia.

La fluorescencia es un tipo particular de emisión de luz. Es un fenómeno que dota a algunas moléculas con la capacidad de emitir luz propia al ser expuestas a una fuente de energía. Salvo unas pocas excepciones, la emisión de fluorescencia ocurre del estado singulete S_1 al estado basal singulete S_0 y, por tanto, sus características (excepto polarización) no dependen de la longitud de onda de excitación, siempre y cuando solo una especie exista en el estado basal¹⁶. Uno de los ejemplos más llamativos de fluorescencia ocurre cuando un material resplandece al ser irradiado con luz ultravioleta (UV) de onda larga o corta (**Figura 1**).

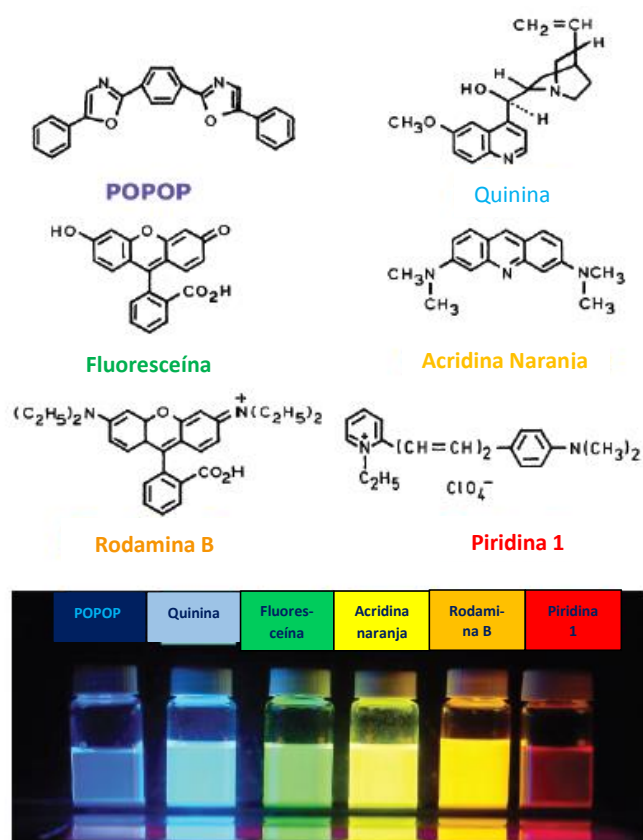


Figura 1. Estructuras típicas de sustancias fluorescentes.

Los procesos que ocurren entre la absorción y la emisión de luz se ilustran con el diagrama de Jablonski¹⁷ (**Figura 2**). Este diagrama se utiliza a menudo como punto de partida para discutir la absorción y emisión de luz. A su vez se utiliza para ilustrar varios procesos moleculares que pueden ocurrir en estados excitados.

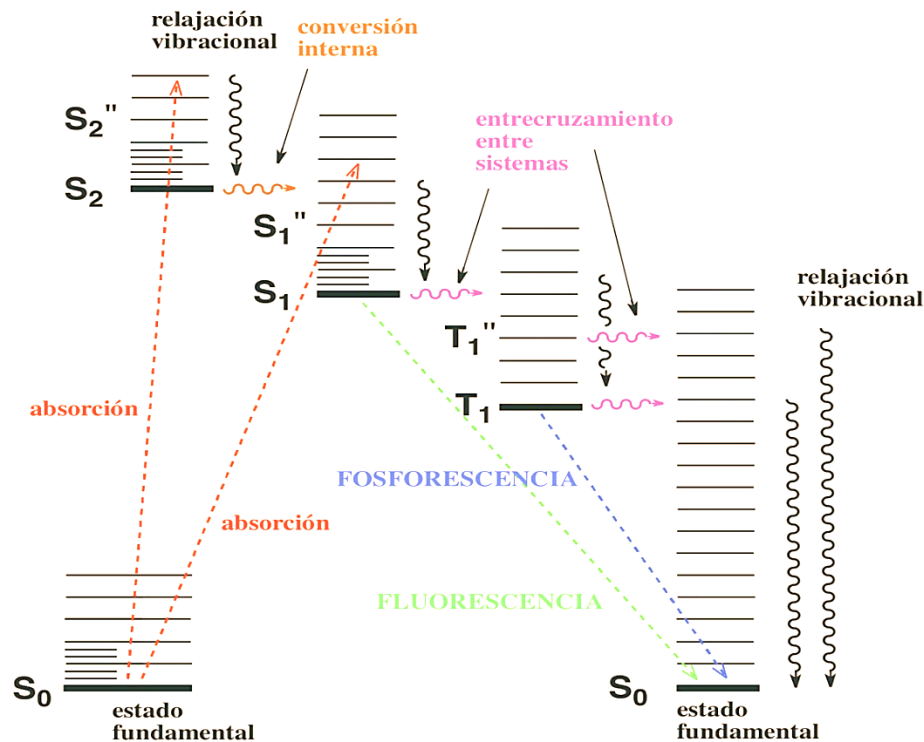


Figura 2. Diagrama de Jablonski.

En el diagrama se observa como al irradiar un compuesto en el estado fundamental S₀ ocurre el fenómeno de absorción, para pasar a un estado excitado S₁ o S₂^{16,18}, después ocurre un fenómeno de relajación para regresar a un nuevo estado fundamental S₀. Las moléculas excitadas permanecen cierto tiempo en el estado S₁ antes de regresar al estado basal. Debe hacerse notar que la emisión de un fotón es tan rápida como su absorción ($\approx 10^{-15}$ s).

2.2 Fluoresceína

Su nombre según la IUPAC es 3',6'-dihidroxispiro [isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanten]-3-ona (**Figura 3**). Es una xantina con actividad fluorescente, como su nombre lo indica, por esta razón ha sido una molécula que ha despertado el interés de la comunidad científica desde hace algunos años¹⁹.

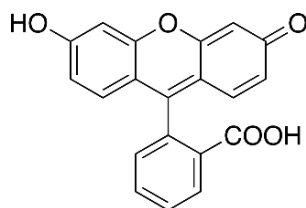


Figura 3. Estructura general de la fluoresceína

Su actividad óptica puede ser estudiada bajo luz UV-vis en soluciones acuosas a concentraciones muy bajas, aproximadamente 0.02 ppm. Esta actividad depende de su forma iónica en disolución y principalmente del pH de la molécula²⁰, por esta razón es uno de los indicadores acido-base más utilizados. La fluoresceína por sí misma sólo es ligeramente fluorescente en disoluciones de alcohol, en contraste, la sal básica obtenida por adición de base exhibe la conocida fluorescencia amarillo-verdosa.

Las moléculas de fluoresceína por sí solas no emiten ninguna luminiscencia en el estado sólido, pero hoy en día se conocen compuestos sólidos con fluoresceína que presentan luminiscencia en estado sólido⁷, gracias a agregados moleculares que se producen en el espacio interlamilar, dando lugar a la actividad luminiscente.

La fluoresceína fue sintetizada por primera vez por Adolf von Baeyer en 1871 (**Figura 4**)²¹, cuando realizó la condensación resorcinol con una molécula de anhídrido ftálico en presencia de ácido sulfúrico concentrado. Dependiendo de

las condiciones de reacción, el producto puede ser aislado tanto en la forma lactoide A, como en la forma quinoidea B.

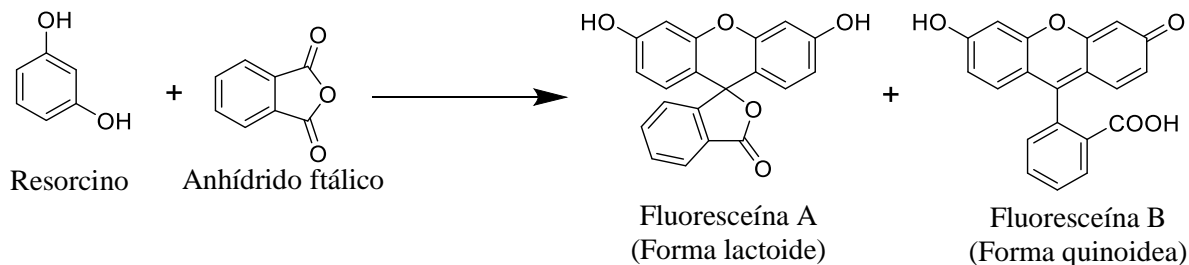


Figura 4. Reacción general para la obtención de fluoresceína

2.2.1 Propiedades ópticas de la fluoresceína

La fluoresceína es una sal insoluble, se vuelve soluble en agua gracias a la sal sódica añadida en su composición. Es un polvo de color rojizo que debe ser manipulado con sumo cuidado. Una cantidad muy pequeña de esta sal puede convertir una gran superficie fluorescente, siempre y cuando esté humedecida. Cuando se encuentra solubilizada en agua alcalina (pH mayor a 7) colorea de verde, y es altamente fluorescente. A concentraciones de fluoresceína más altas, un fenómeno de apagado parece reducir su emisión de luz y el sólido no presenta ninguna luminiscencia²². Su intensidad de emisión y de absorción están correlacionadas con el equilibrio de disociación protica en disoluciones acuosas y por eso es altamente dependiente del pH, donde el dianión presenta una fluorescencia más intensa (**Figura 5**).

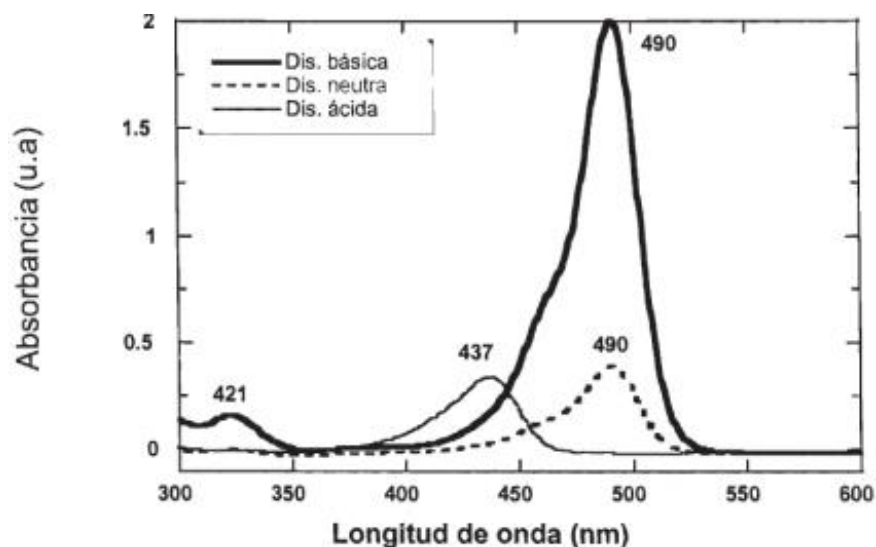


Figura 5. Espectro UV-Vis de la fluoresceína en solución básica, neutra y ácida.

Las constantes protolíticas que relacionan las actividades químicas del catión, la forma neutra, el anión y el dianión son $pK_1 = 2,08$, $pK_2 = 4,31$ y $pK_3 = 6,43$, respectivamente²⁰.

El dianión tiene su banda de absorción máxima a 490 nm ($76900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), con un hombro alrededor de 475 nm. Tiene una absorción muy débil en la región de 350-440 nm y bandas de absorción distintas en la región UV en 322 nm ($9500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 283nm ($14400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y 239 nm ($43\ 000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

El anión tiene una absorción algo más débil en la región visible con picos a 490 y 453 nm de aproximadamente la misma absorptividad molar ($29000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Absorbe débilmente en la región UV cercana y tiene bandas a 310 nm ($7000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y 273 nm ($17000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

La especie neutra presenta mucho más baja absorción en la región visible, con un máximo a 490 nm ($11\ 000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Su absorción por debajo de 400 nm es muy pequeña.

El catión muestra una absorción máxima a 437 nm ($53\ 000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y dos bandas a 297 ($7100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y 250 ($33\ 000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) nm.

Por lo tanto en solución, el colorante puede adoptar varias formas prototrópicas²³ (**Figura 6**) en función del pH. La forma dianiónica es la más luminiscente, y su contribución a la emisión total del colorante supera a las demás. Un hombro en el borde de la banda principal (emisión de la forma dianiónica), indica la presencia de la forma monoaniónica. De hecho, la forma monoaniónica también exhibe propiedades luminiscentes pero su emisión es mucho más débil, y los espectros de emisión global están desplazados hacia el azul con un ensanchamiento de la banda de emisión en comparación con la de la forma dianiónica.

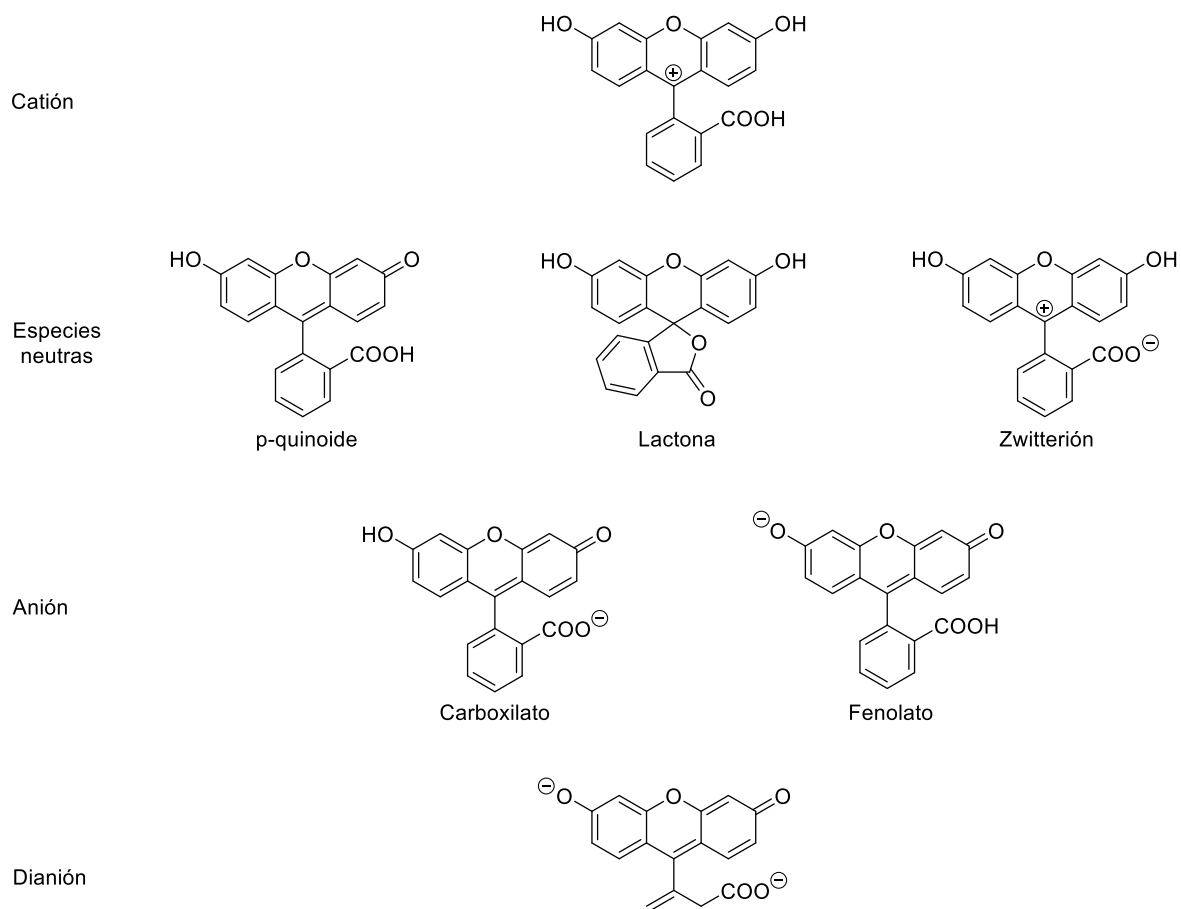


Figura 6. Formas prototrópicas de la molécula fluoresceína

2.2.3 Polímeros con fluoresceína

Hoy en día el uso de polímeros con actividad luminiscente ha incrementado, debido a que se busca sintetizar compuestos con mayor eficiencia de emisión, de bajo costo y con el menor impacto ambiental posible²⁴.

Uno de los primeros autores en presentar polímeros con actividad luminiscente y específicamente con fluoresceína como cromóforo, fue Kamogawa²⁵. Esta síntesis fue llevada a cabo mediante la reacción entre fluoresceína y polímeros preformados a partir de cloruro de acrililo. (**Figura 7**)

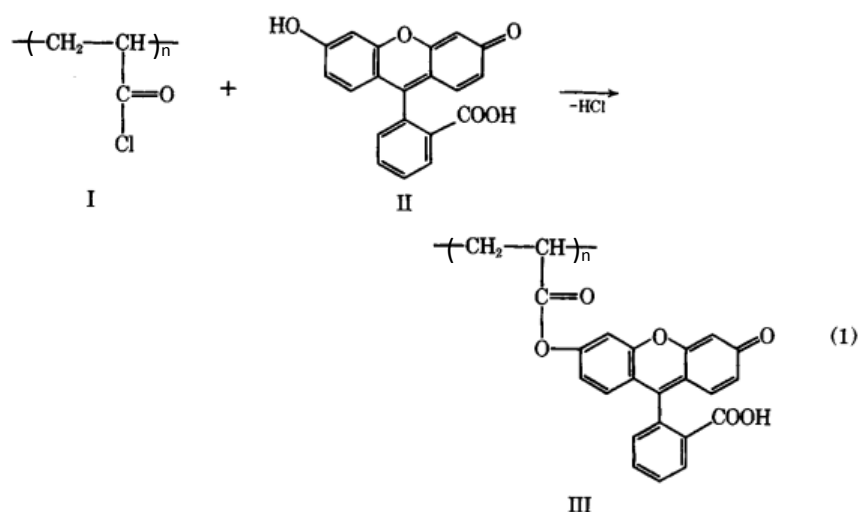


Figura 7. Ruta de síntesis seguida por Kamogawa para formar polímeros fluorescentes.

De manera similar a la actividad del dianión fluoresceína, al estar unido a la cadena de cloruro de acrililo para formar el polímero, la actividad óptica era muy intensa en disolución y alcoholes.

Hoy en día, se buscan varios métodos de síntesis que nos permitan generar polímeros con una mayor estabilidad en la molécula, tanto en disolución como en estado sólido, como puede ser agregando cadenas largas a la forma dianiónica o aniónica que le confieran un cambio en su reactividad, punto de ebullición,

solvatación, propiedades fotofísicas²⁶, actividad óptica,¹² estabilidad en el estado sólido²⁷, etc.

2.3 Polietileno

El polietileno (PE) puede ser considerado el polímero más usado en la vida diaria, ya que tiene múltiples aplicaciones en la industria; este polímero es un plástico perteneciente a la familia de los termoplásticos. El PE en su forma más sencilla tiene una cadena repetitiva de etileno unida covalentemente y en los extremos de cadena presenta grupos metilo terminales²⁸, (**Figura 8**). Esta macromolécula se compone únicamente de átomos de carbono e hidrógeno y se caracteriza por tener propiedades químicas y mecánicas sobresalientes, destacándose su lubricidad, resistencia al impacto y abrasión, y por ser químicamente inerte²⁹.

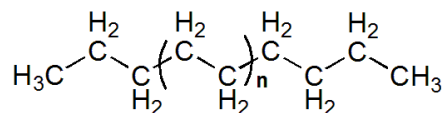


Figura 8. Representación general del polietileno

Existen variaciones de esta cadena polimérica, debido principalmente a la presencia de ramificaciones, ya que estas logran conferir características químicas y físicas diferentes. Hay muchos tipos de ramificaciones que van desde simples grupos alquilo hasta funcionalidades éster y ácido. En un menor grado, algunas variaciones surgen de defectos en la cadena polimérica, por ejemplo grupos vinilo, que a menudo están asociados a las terminaciones de cadena.

El PE con cadenas poco ramificadas tiene una gran cristalinidad³⁰. En el estado sólido, las ramificaciones y otros defectos en la estructura de la cadena limitan el nivel de cristalinidad de una muestra. La alta cristalinidad y la corta distancia entre macromoléculas hacen que el polietileno tenga una alta densidad y mayor resistencia mecánica. Por otra parte, las macromoléculas muy ramificadas tienen

una cristalinidad menor que el polietileno de cadenas lineales. Una mayor distancia entre moléculas, resulta en una menor densidad y también menor resistencia mecánica. En general, a mayor concentración de ramificaciones, menor es la densidad del sólido³¹ (**Figura 9**).

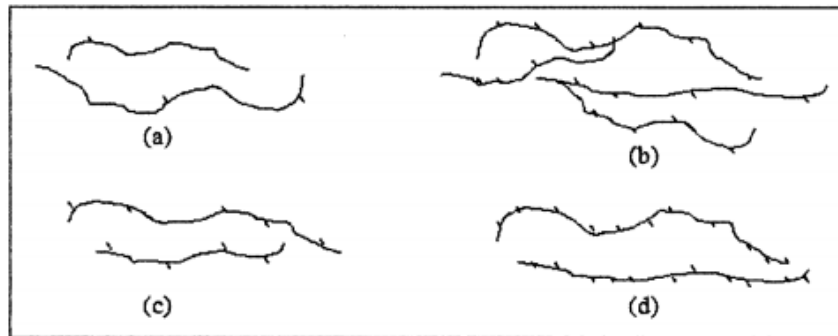


Figura 9. Representaciones esquemáticas de las diferentes clases de polietileno.

(a) Polietileno de alta densidad; (b) polietileno de baja densidad; (c) polietileno lineal de baja densidad; (d) polietileno de muy baja densidad.

2.3.1 Polietileno de baja densidad.

El polietileno de baja densidad (PEBD) se denomina así, debido a que presenta una gran cantidad de ramificaciones que dificultan el proceso de cristalización y por lo tanto presenta densidades relativamente bajas. La mayoría de las ramificaciones son principalmente grupos etilo y butilo, que se localizan a lo largo de la macromolécula²⁹. Debido a la naturaleza del proceso de polimerización, el cual se efectúa a altas presiones, estas ramificaciones tienden a agruparse, quedando con secciones en la cadena que no presenta ramificación, generando así partes donde se forman cristales de mayor tamaño. La densidad del PEBD varía aproximadamente 0.90-0.94 g/cm³.

Aunque el PEBD es considerado semicristalino, posee una estructura en su mayor parte amorfa³⁰; por esta razón su apariencia es translúcida. Las propiedades

mecánicas dependen del grado de polimerización y la configuración molecular, además presenta buena elongación ante la aplicación de fuerzas de tensión, es un excelente aislante eléctrico.

En los últimos años, se han desarrollado nuevas estrategias para influir en la morfología de nuevos polímeros de baja densidad. Estos se mezclan con polietilenos ramificados de bajo peso molecular, modificando así las propiedades fisicoquímicas de estos³¹.

2.4 Polimerización.

La polimerización es un proceso en que moléculas pequeñas (monómeros) se combinan químicamente para producir una molécula de red o en forma de cadena muy grande, llamada polímero (**Figura 10**).

Una de las características principales en la obtención de polímeros es que las propiedades químicas de la cadena son similares a las de los monómeros con los que se forman³². Un grupo funcional unido a una cadena polimérica reacciona generalmente de la misma manera que si estuviera presente en un monómero. No obstante, la rapidez con la que reaccionan los grupos funcionales unidos a las cadenas poliméricas puede ser muy diferente.

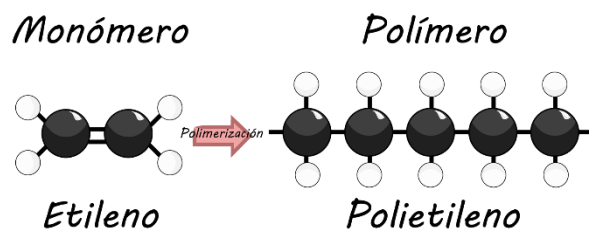


Figura 10. Representación de polimerización.

En los polímeros la fuerza de enlace se incrementa con el aumento de la polaridad y decrece bruscamente con el aumento de la distancia, debido a la acumulación

de interacciones electrostáticas a lo largo de la cadena. Dichos enlaces se producen debido a dipolos con un tiempo de vida corta, que surgen como consecuencia del movimiento de electrones en las moléculas³³. Por esta razón, muchos polímeros comerciales presentan grupos polares que proporcionan fuertes interacciones dipolo-dipolo intercadena; entre los sustituyentes más comunes tenemos los grupos éster, nitro, ciano y halógeno.

Se debe enfatizar que no todas las propiedades físicas son dependientes del peso molecular o de la magnitud de las interacciones moleculares. Por ejemplo, el índice de refracción de un polímero, su color, dureza, densidad y propiedades eléctricas son independientes del peso molecular. Las cadenas lineales de polímeros se compactan en forma desordenada (amorfa) y en forma ordenada (cristalina)³⁴. A pesar de que estos dos tipos de empaque son análogos a las de las moléculas pequeñas, la microestructura de los polímeros es más compleja. De hecho los polímeros pueden dividirse en dos clases: aquellos que son completamente amorfos bajo cualquier condición y aquellos que son semicristalinos.

Dentro de la naturaleza de la compactación de la cadena, también se consideran los siguientes aspectos:

1) Conformación del polímero. Para que un polímero cristalice, debe ser capaz de asumir una conformación regular. Los polímeros amorfos tienden a existir en conformaciones completamente al azar.

2) Configuración del polímero. Para que la cadena de polímero sustituido cristalice, debe tener una configuración regular. Los dos tipos que existen son la regularidad recurrente y la estereorregularidad. La regularidad recurrente se refiere a la regularidad con la cual la repetición de unidades ocurren a lo largo de la cadena. Sin embargo, la presencia de un alto grado de regularidad no garantiza la cristalinidad. La regularidad espacial, la estereorregularidad, es también muy importante y los polímeros vinílicos monosustituidos pueden existir en tres configuraciones espaciales (**Figura 11**).

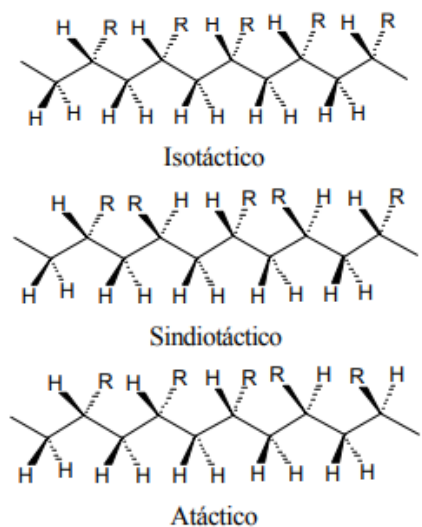


Figura 11. Configuraciones estereoquímicas de polímeros vinílicos monosustituídos.

3) Tamaño del sustituyente unido. Mientras el sustituyente sea corto y voluminoso tal como un grupo metilo o fenilo y esté unido en forma estereorregular a la cadena del polímero, ello no impedirá el desarrollo de la cristalinidad en el polímero. En efecto, pueden aumentar las interacciones intermoleculares en la cristalinidad, por endurecimiento de la cadena. Conforme la longitud de los sustituyentes aumenta, la distancia entre las regiones cristalinas aumenta. Esto resulta en interacciones electrostáticas considerablemente menores entre las cadenas. Eventualmente, las cadenas mayores no serán capaces de cristalizar si los sustituyentes grandes tienen estructuras regulares, formando una estructura parecida a un peine.

4) Flexibilidad de la cadena. Las cadenas lineales de un polímero que satisfacen los requerimientos de conformación y configuración tienden a cristalizar considerablemente más rápida y fácilmente que los polímeros con cadena rígidas. El término flexibilidad tal y como se usa aquí, se refiere a la facilidad con la cual los segmentos de cadena pueden tener movimientos vibratorios y rotatorios para asumir diferentes conformaciones. La flexibilidad de la cadena es controlada por la

estructura química de la cadena polimérica y por el tipo y forma de los sustituyentes unidos³⁵.

2.5 Radiación

La radiación se define como la energía que se puede transmitir en la forma de ondas electromagnéticas o partículas. La palabra radiación normalmente se asocia principalmente a radioactividad o actividad nuclear, al contrario de lo que todos piensan, la palabra radiación es tan extensa que también comprende desde las ondas que se utilizan para la transmisión de radio, la radiación ultravioleta que recibimos diario del sol y la radiación para estudios médicos como los Rayos-x³⁶. Podemos clasificar la radiación en ionizante y no ionizante; en la no ionizante se tiene menos energía y no es posible la formación de iones, como ejemplo tenemos el espectro visible, el infrarrojo, ondas de radio, etc. Por el contrario, la radiación ionizante tiene la capacidad de cambiar la estructura molecular de la materia con la que interacciona. Existen cuatro tipos de radiación ionizante, las cuales son: partículas que se mueven a gran velocidad como la radiación alfa(α), beta(β); y las ondas electromagnéticas que también pueden ser llamadas fotones, como la radiación gamma y los rayos x³⁷.

2.5.1 Partículas Alfa (α)

Las partículas α son núcleos de helio compuesto por dos neutrones y dos protones. Las partículas α emitidas por los núcleos atómicos, con energías comprendidas entre los 3 y los 9 MeV, se absorben fácilmente en la materia. Debido a su gran masa y su carga positiva, les es imposible penetrar cualquier tipo de materia, una hoja de papel o unos pocos centímetros de aire bastan para absorber totalmente partículas α producidas en reacciones nucleares. La pérdida de energía de estas partículas en el medio absorbente se debe principalmente a la ionización y excitación³⁸.

Un ejemplo de la emisión de radiación alfa es el decaimiento del Radio-226 (Ra) con número atómico 88. (**Figura 12**).

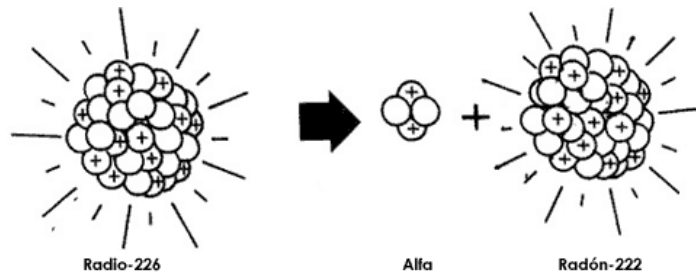


Figura 12. Decaimiento de radio-226

Por cada gramo de radio, en un segundo se transforman 37 000 000 000 átomos de radio en átomos de radón. El número de masa del radón es 222 y su número atómico es 86, difiere del radio por cuatro unidades de masa y dos unidades en su número atómico.

Estas 4 unidades de masa y dos unidades de número atómico no pueden desaparecer: se eliminan en forma de la partícula alfa. Si un átomo pierde una partícula alfa, con una carga +2, la carga total de su núcleo disminuye en dos.

2.5.2 Partículas Beta (β)

Son partículas de masa despreciable (su masa es la del electrón, o sea aproximadamente $1/1836$ de aquella del protón y $1/1834$ de aquella del neutrón) y presentan carga negativa o positiva.

Las partículas β^- o negatrón es un electrón emitido por el núcleo, el cual aumenta en 1 unidad su carga positiva, al transformar un neutrón en protón y un negatrón. Por tanto, el número atómico aumenta 1 unidad, el átomo se convierte en el elemento situado un lugar a la derecha en la tabla periódica y su número de masa permanece sensiblemente el mismo.

La partícula, β^+ o positrón, es emitida cuando un protón se transforma en neutrón y una partícula de la misma masa que el electrón pero con carga positiva es emitida por el núcleo. El número atómico decrece una unidad y el elemento se corre un lugar a la izquierda en la tabla periódica. Las partículas β de origen

nuclear, tienen velocidades que pueden llegar a ser cercanas a la velocidad de la luz. Pese a ello sus energías son mayores, en general, a las de las partículas α , ya que estas últimas en su mayoría no alcanzan los 4 MeV.

Las partículas β son mucho más penetrantes. Para tener una idea comparativa, una partícula α de 3 MeV tiene un alcance en aire de 2.8 centímetros y produce alrededor de 4000 pares iónicos por milímetro de recorrido, mientras que una partícula β de igual energía tiene un alcance en aire de más de 100 centímetros y sólo produce 4 pares iónicos por milímetro³⁹.

Cuando el yodo-131 decae al emitir una partícula beta negativa nace un núcleo de xenón-131, que es un gas noble. En la **Figura 13** se ilustra el decaimiento; en ella se indica cómo se transforma el yodo en xenón, cuyo núcleo tiene un protón más que el yodo.

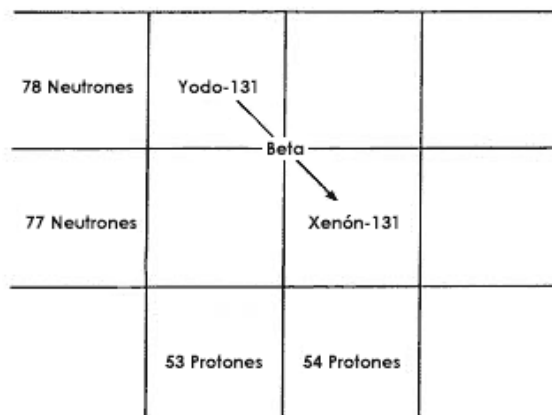


Figura 13. Decaimiento beta negativo del yodo-131.

Por otra parte, cuando el cobre-64 decae al emitir una partícula beta positiva nace también un núcleo nuevo, el níquel-64. La **Figura 14** muestra este decaimiento e indica cómo se transforma el cobre en níquel, cuyo núcleo tiene un protón menos que el cobre.

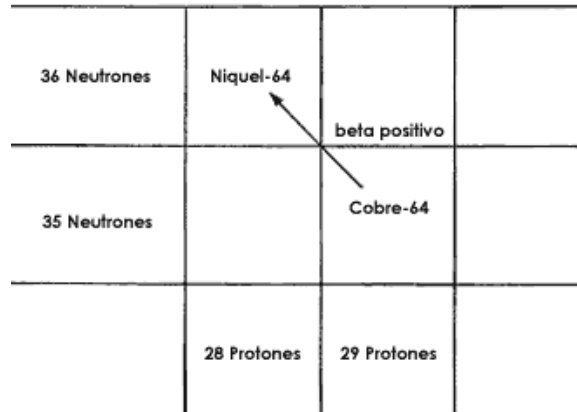


Figura 14. Decaimiento beta positivo del Cobre-64.

2.5.3 Radiación Gamma (γ)

La radiación gamma (γ) es producida generalmente por elementos radioactivos. Debido a las altas energías que posee, constituye un tipo de radiación ionizante capaz de penetrar en la materia más profundamente que la radiación alfa o beta, provocando la formación de partículas cargadas eléctricamente llamadas iones. 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. Los rayos γ al igual que los rayos X, tienen energías bien definidas, ya que son producidos por la transición entre niveles de energía del átomo. Sin embargo, los rayos γ son emitidos por el núcleo mientras que los rayos X resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo u orbitales. La energía de este tipo de radiación se mide en megaelectrones volt (MeV). Un MeV corresponde a fotones gamma de longitudes de onda inferiores a 10^{-11} m o frecuencias superiores a 10^{19} Hertz (Hz). Los rayos γ se producen con la desintegración de isótopos radiactivos como el ^{60}Co .

2.5.4 Interacción de la radiación con la materia

La materia está constituida por átomos y la radiación ionizante interactúa con los electrones orbitales de los mismos con una probabilidad de ocurrencia que depende del tipo y energía de la radiación, así como también de la naturaleza del material. En todos los casos, los resultados de la interacción de la radiación con la materia son la excitación y/o la ionización de los átomos del medio. Entre los tipos de radiación ionizante utilizados se encuentran las partículas alfa, las partículas beta y las radiaciones electromagnéticas (radiación gamma). Los efectos de la radiación gamma o electromagnética con la materia que prevalecen para energías de algunas decenas de kiloelectrones volt (keV) y aproximadamente 10 megaelectrones volt (MeV) son tres y el predominio de cada uno de ellos depende de la energía de radiación. Estos son: el efecto fotoeléctrico, efecto Compton y la producción de pares³⁷. Los dos primeros involucran interacciones con electrones orbitales de los átomos del absorbente. La producción de pares se manifiesta para energías superiores a 1.02 MeV. La interacción de los fotones con electrones origina el efecto fotoeléctrico y el efecto Compton mientras que la interacción con los núcleos origina la formación de pares. En los átomos radiactivos, los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares, o radiación electromagnética característica, sin masa ni carga, teniendo lugar un intercambio de energía al mismo tiempo.

Cada una de las radiaciones nucleares: alfa, beta y gamma, mencionadas en la sección anterior, se caracterizan por su diferente poder de penetración en la materia. Las partículas alfa son frenadas por una hoja de papel, que no les permite continuar su trayectoria, mientras que esta misma hoja sí permite pasar a las partículas beta y a la radiación gamma; una hoja delgada de Aluminio de 1 mm de espesor sólo deja pasar una pequeña fracción de la radiación beta y casi la totalidad de la radiación gamma; una placa de plomo intercepta la radiación gamma, dejando pasar solamente una fracción de ella (**Figura 15**).

La poca penetración que tienen las radiaciones alfa y beta en la materia se debe principalmente a que son partículas cargadas eléctricamente y a que, por esto

mismo, interaccionan con la materia. Existen dos tipos de interacción de las partículas cargadas con la materia: la ionización y la excitación⁴¹.

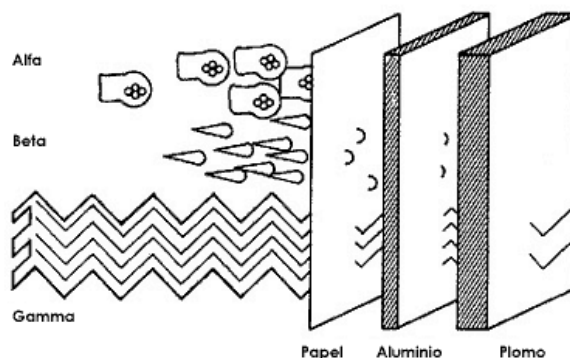


Figura 15. Las partículas alfa son frenadas por una hoja de papel, pero las partículas beta la atraviesan. Una hoja delgada de aluminio sólo deja pasar una fracción de las partículas beta y casi la totalidad de la radiación gamma. La placa de plomo es la única que intercepta la radiación gamma.

2.6 Química de radiaciones en polímeros

La radiación ionizante de alta energía, tal como la radiación electromagnética: los rayos X, la radiación gamma, así como las partículas aceleradas (electrones, protones, iones), se utiliza en la industria desde hace décadas para modificar las propiedades físicas y químicas de algunos materiales poliméricos. Estos tipos de radiación promueven la ionización y excitación en el material irradiado para producir radicales libres, que son especies altamente reactivas³⁷.

Éstas tienden a reaccionar con los átomos vecinos, produciendo finalmente el entrecruzamiento y la degradación de las cadenas poliméricas. La radiación es la única fuente de energía que puede iniciar reacciones a cualquier temperatura, incluida la temperatura ambiente, bajo cualquier presión, en cualquier fase, ya sea sólida, líquida o gas, sin el uso de catalizadores.

En particular, los polímeros presentan tres efectos principales cuando son expuestos a la radiación: entrecruzamiento o reticulación, degradación o injerto y

polimerización en presencia de un monómero; estos procesos se muestran esquemáticamente en la **Figura 16**. Dependiendo de la estructura del polímero, de la cantidad de energía absorbida por unidad de masa (dosis), de la concentración y de las condiciones de irradiación: atmósfera inerte o aire y de la temperatura a la cual se efectúa la irradiación, se favorece alguno de esos efectos. En el Sistema Internacional de Medidas (SI), la dosis se expresa en Gray, $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}^{42}$.

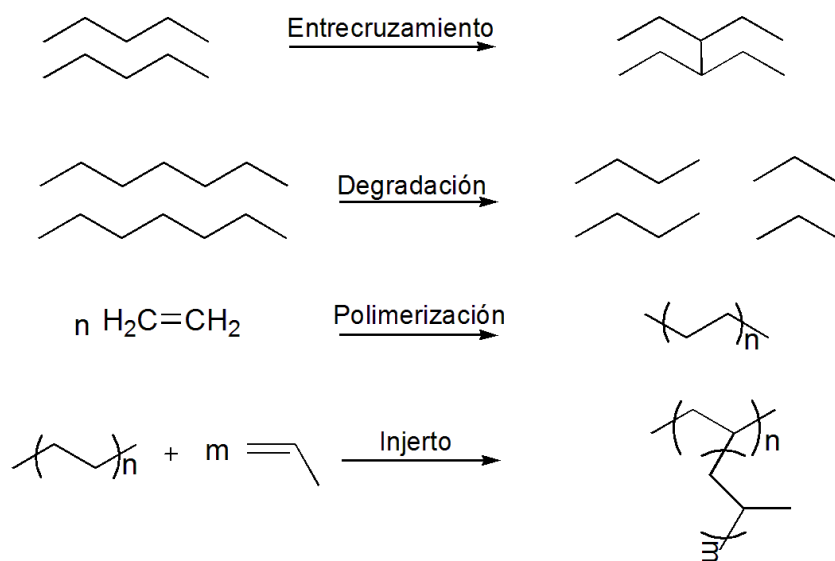


Figura 16. Procesos de entrecruzamiento o reticulación, degradación o injerto y polimerización

2.6.1 Polimerización por radiación gamma

La polimerización de injertos inducida por radiación gamma ha sido ampliamente empleada para la modificación de polímeros inertes. Las principales características del proceso de polimerización por irradiación gamma son las siguientes:

La polimerización es homogénea gracias al poder penetrante de los rayos gamma.

La iniciación y mantenimiento de la formación de radicales libres puede hacerse a temperatura ambiente y la desaparición instantánea de esta producción se hace por simple interrupción de la irradiación.

El método de injerto inducido por radiación ionizante es una de las técnicas de injerto más prometedoras, por ser simple, económicamente viable, de fácil control y garantiza el injerto de una variedad de monómeros que son difíciles de polimerizar por métodos convencionales. Además, el injerto por radiación ionizante no deja residuos de iniciadores y catalizadores^{37,43}.

La ausencia de iniciadores químicos dentro del monómero presenta doble ventaja: siendo una la ausencia de impurezas provenientes de los productos de la descomposición de los iniciadores y la otra es dar la posibilidad de reutilizar el sobrante del monómero después de la impregnación.

2.7 Métodos de copolimerización de injerto.

La polimerización de injertos mediante radiación, es un método que ha sido ampliamente utilizado para modificar las propiedades de los grupos funcionales del polímero injertado, obteniéndose de esta manera un copolímero de injerto.

La copolimerización por injerto permite la formación de materiales híbridos funcionales⁴⁴. Muchos copolímeros de injerto son formados por el mecanismo de polimerización por radicales libres.

Existen diferentes técnicas para realizar el injerto de diferentes monómeros en un polímero por medio de radiación ionizante, pero las cuatro más importantes son: Irradiación directa, Irradiación directa en fase vapor, pre-irradiación, pre-irradiación oxidativa⁴⁰.

2.7.1 Irradiación directa

En éste método, el polímero y el monómero en exceso (en fase gaseosa o líquida) son irradiados simultáneamente, ya sea en aire, inerte o al vacío. El método de irradiación directa es un procedimiento en el que la generación de radicales en las cadenas de polímero y la copolimerización del injerto ocurre simultáneamente. En este método, un polímero es irradiado en presencia de un monómero, formándose un copolímero de injerto. Al mismo tiempo, cuando los radicales formados en las cadenas de polímero son transferidos a moléculas de monómero se forma un homopolímero en el sistema de reacción (**Figura 17**).

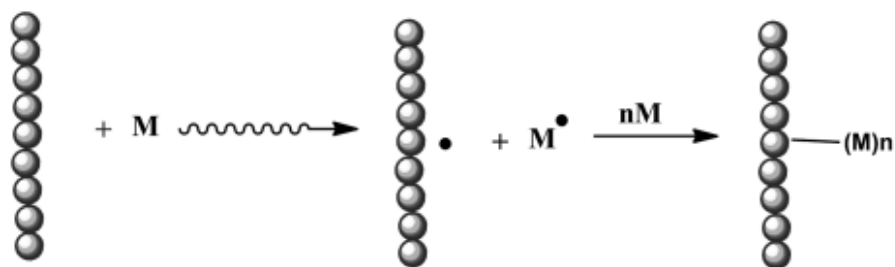


Figura 17. Proceso de injerto llevado a cabo por el método directo.

La irradiación permite la formación de sitios activos en la matriz polimérica y en el monómero. La dosis e intensidad de dosis son parámetros muy importantes en este método. Una de las desventajas que presenta este método es la considerable formación de homopolímero. Generalmente, esto sucede cuando se emplea una proporción mayor en volumen de monómero con respecto al disolvente, o si el rendimiento de radicales provenientes del monómero es considerablemente mayor que el rendimiento de radicales provenientes de la matriz polimérica. Además, el injerto puede predominar si la matriz polimérica es tratada antes de la irradiación como por ejemplo hinchándola en una solución del monómero, en un disolvente sensible a la radiación o bien por la adición de ciertos compuestos como ácidos (ácido sulfúrico), sales inorgánicas (LiClO_4 , LiNO_3), etc.

2.7.2 Irradiación directa en fase vapor

En este método se emplea una ampolleta diseñada de tal forma que el monómero no esté en contacto con la película que se desee injertar, se elimina el oxígeno presente en el sistema; en un dispositivo de plomo se coloca la ampolleta cubriendo (blindando) únicamente el monómero, permitiendo que la radiación ionizante incida sobre la película, la cual estará en contacto con los vapores del monómero con lo que se iniciará el injerto. El mecanismo de injerto es igual al del método irradiación directa (**Figura 18**).

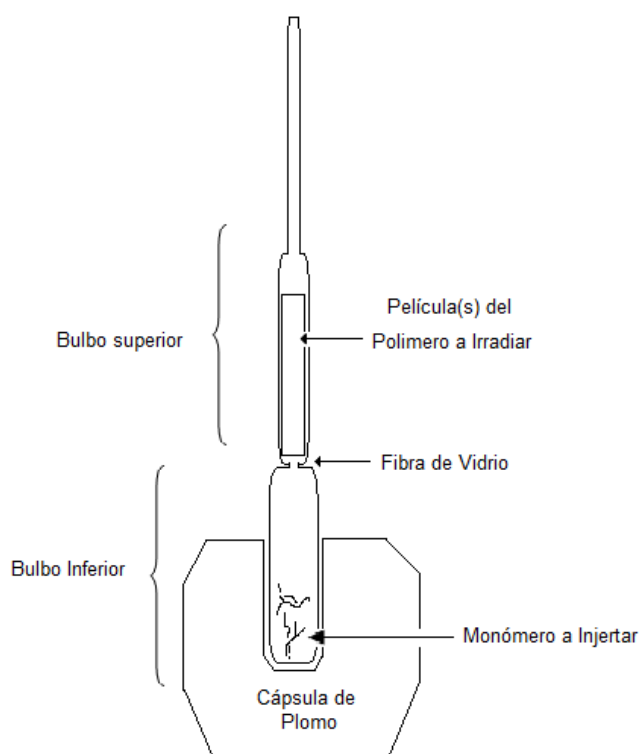


Figura 18. Diagrama del método de irradiación directa en fase vapor.

2.7.3 Pre-irradiación

En este método, la matriz polimérica es irradiada en ausencia de aire o en atmósfera de un gas inerte para formar sitios activos. Posteriormente, la matriz polimérica irradiada se pone en contacto con el monómero en fase gaseosa o

líquida (**Figura 19**). Una de las ventajas de este método es la poca formación de homopolímero. Se aconseja para este método, llevar a cabo la irradiación y la difusión del monómero a bajas temperaturas para prevenir la recombinación de radicales. Una de las desventajas es que el porcentaje de injerto suele ser muy bajo.

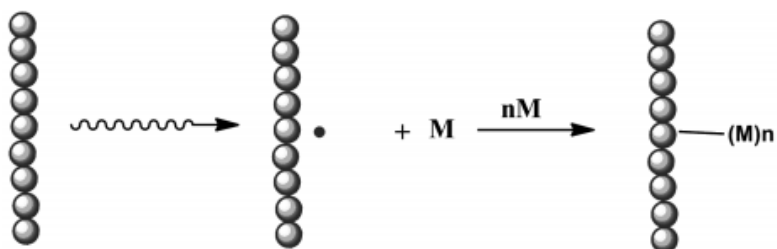


Figura 19. Proceso de injerto llevado a cabo por el método de pre-irradiación.

2.7.4 Pre-irradiación oxidativa.

Alternativamente el injerto puede conseguirse irradiando inicialmente la matriz polimérica en presencia de aire para formar hidroperóxidos y peróxidos, los cuales posteriormente con calentamiento forman radicales libres que comiencen el proceso de injerto (**Figura 20**). Una ventaja de este método es la posibilidad de almacenar el polímero irradiado a baja temperatura por un tiempo considerable. Además se reduce considerablemente la formación de homopolímero. Una desventaja es la posible degradación del polímero⁴⁵.

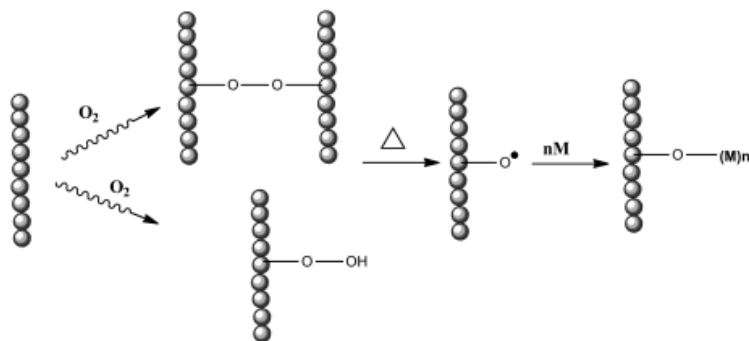


Figura 20. Proceso de injerto llevado a cabo por el método de pre-irradiación oxidativa.

3 HIPOTESIS

Al sintetizar un polímero modificado utilizando una película comercial de polietileno de baja densidad (PEBD) y diferentes cantidades de cloruro de acrililo (CA) nos permitirá formar una serie de polímeros precursores, utilizando diferentes intensidades de radiación gamma, que al ser esterificados con un cromóforo derivado de fluoresceína, obtendremos una serie de nueva películas poliméricas modificadas que presentan una actividad óptica de mayor intensidad y un desplazamiento en la longitud de onda de absorción en comparación con el cromóforo de fluoresceína.

4 OBJETIVOS

4.1 General

Sintetizar y caracterizar un cromóforo con una unidad de fluoresceína para ser incorporado en películas de PEBD, utilizando diferentes dosis de radiación gamma para obtener un polímero luminiscente

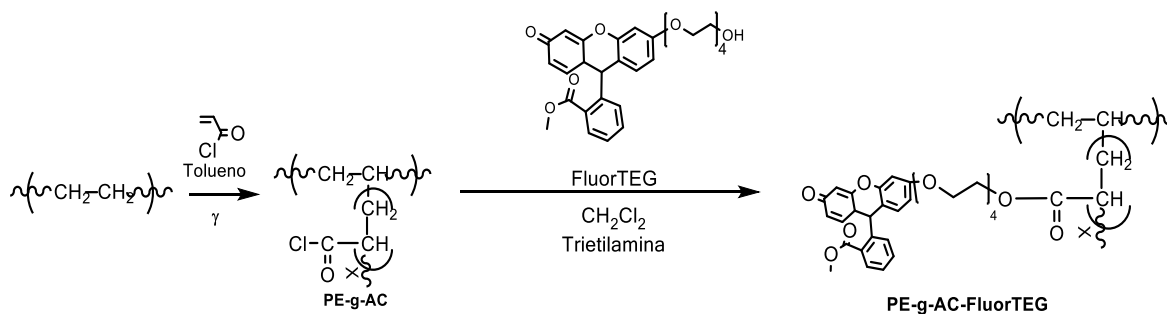
4.2 Particulares

- Síntesis del cromóforo FluorTEG y su caracterización (^1H RMN, ^{13}C RMN, y espectroscopia de fluorescencia UV-vis)
- Síntesis de las películas de polietileno injertado PE-g-CA y su caracterización (FTIR y ^1H RMN, ^{13}C RMN)
- Determinar el efecto de la radiación gamma a distintas dosis con diferentes % de injerto de PEBD en presencia de CA, utilizando el método de irradiación directa
- Determinación de las propiedades térmicas de PEBD y PE-g-CA-FluorTEG mediante DSC y TGA
- Síntesis y caracterización el polímero foto-luminiscente PE-g-CA-FluorTEG (FTIR, espectroscopia de fluorescencia UV-vis)

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Síntesis general

La preparación del polímero injertado PE-g-Ac-FluorTEG se inició con la síntesis del cromóforo FluorTEG, el cual fue sintetizado y es un derivado de fluoresceína con una cadena lateral de tetraetilenglicol (TEG), la cual presenta un grupo hidroxilo terminal. Esta estructura derivada de fluoresceína con la cadena lateral de TEG se utilizó para aumentar la solubilidad y facilitar la reactividad con el cloruro de acrililo (CA) de acuerdo a trabajos anteriores de nuestro grupo de investigación⁹. Posteriormente, las películas de polietileno de baja densidad (PEBD) fueron injertadas mediante radiación gamma con CA formaron el polímero precursor PE-g-AC, de igual manera como lo hemos reportado ¹⁰. Dichos precursores PE-g-AC y FluorTEG reaccionaron entre sí para dar el polímero luminiscente PE-g-Ac-FluorTEG (**Esquema 1**). Cada uno de los pasos de reacción para cada uno de los compuestos se explicará a detalle en las siguientes secciones.

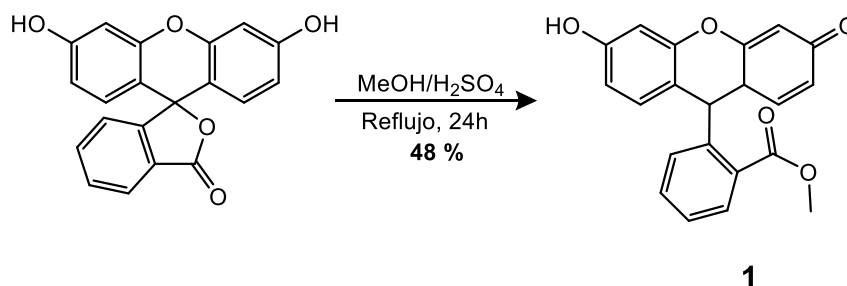


Esquema 1. Síntesis del polímero luminiscente PE-g-Ac-FluorTEG.

5.2 Síntesis del derivado de fluoresceína FluorTEG

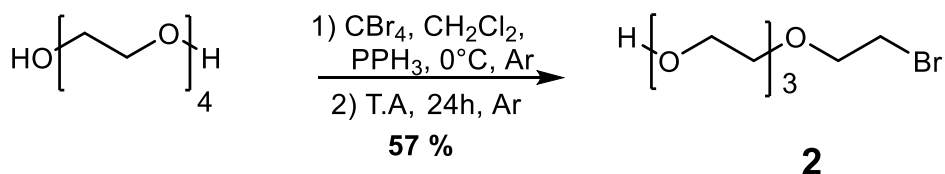
El derivado de fluoresceína **1** se sintetizó a partir de la fluoresceína en su forma de lactona con una reacción de esterificación del grupo carboxilo de acuerdo con

la literatura⁴⁶, utilizando metanol y ácido sulfúrico concentrado para obtener un grupo éster terminal en la molécula de fluoresceína. Dicho ester nos permitirá que no ocurra una reacción de competición más adelante al formar FluorTEG, obteniendo un rendimiento del 48% (**Esquema 2**)



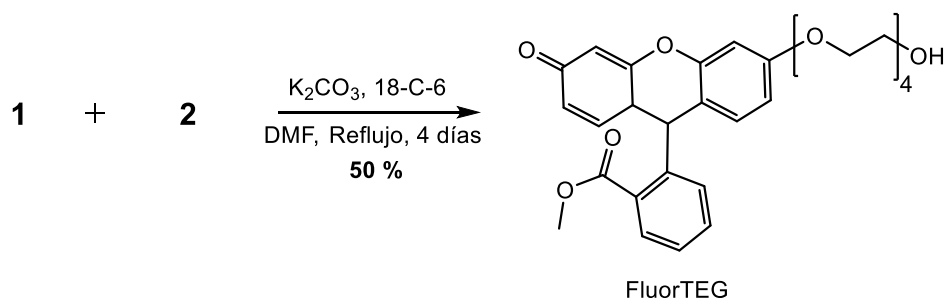
Esquema 2. Síntesis del compuesto 1

La síntesis de tetraetilenglicol bromado (**2**) ha sido previamente reportada por nuestro grupo de trabajo.^{11,12} Para esta síntesis, es necesaria la monobromación del TEG. Esto nos permitirá que la formación de FluorTEG sea más lábil, para esta reacción se utilizó CBr_4 y trifenilfosfina con un exceso de TEG primero a 0°C y después a temperatura ambiente, dando un rendimiento del 57% (**Esquema 3**).



Esquema 3. Síntesis del compuesto 2

El compuesto deseado FluorTEG se obtuvo mediante la reacción de eterificación de Williamson, utilizando K_2CO_3 como base y DMF como disolvente. Como se mencionó anteriormente, para esta reacción fue importante proteger el grupo $-\text{OH}$ terminal del ácido carboxílico de la fluoresceína para evitar reacciones de competición y mejorar el rendimiento (**Esquema 4**).



Esquema 4. Síntesis del cromóforo FluorTEG

5.3 Espectro de ^1H RMN

En el espectro de ^1H RMN del cromóforo FluorTEG, mostrado en la Figura 21, se pueden observar 2 diferentes grupos de señales. El primer grupo de señales se encuentra entre 8.25 y 6.44 ppm y corresponde a los protones de la región aromática de la molécula. Uno de los picos más característicos es el de **16** que corresponde a un doblete del hidrogeno que esta más cerca al grupo carbonilo del anillo aromático por eso está más desplazado a campo bajo. **18** y **19** corresponden a los singuletes; estos hidrógenos que están cerca del grupo carbonilo de la región aromática, donde el **19** está más desplazado a campo alto, ya que también siente la interacción del oxígeno del grupo éter de la molécula aromática. **9** y **10** corresponden a un cuadruplete, estos son los hidrógenos del anillo aromático más cercano que está unido a la cadena alifática. El segundo grupo de señales se encuentra entre 4.26 y 3.58 ppm y corresponde a los protones alifáticos de la cadena de TEG unida a la fluoresceína. Cabe mencionar que en dicho espectro también se aprecia la señal del cloroformo en 7.26 ppm.

En la región alifática, comprendida entre 4.18 y 3.58 ppm, se observan 4 grupos de señales (dos tripletes, un multiplete y un singulete unido a otro multiplete) correspondientes a los protones de la cadena alifática de TEG. El primer triplete ubicado en 4.17 ppm integra para los 2 hidrógenos de **8**, éstos aparecen a campos altos debido a la protección ejercida por la región aromática de la molécula. Algo similar pero en menor grado, ocurre con el siguiente par de hidrógenos del **7** cuya

señal (triplete) también integra para dos protones y se encuentra en 3.86 ppm. La siguiente señal es un multiplete cuya integral es igual a 12 y aparece entre 3.75 y 3.65 y se debe al hidrogeno **21** del OH y a los 10 hidrógenos **2-6**, ya que éstos se ubican en medio de la cadena alifática del compuesto y el ambiente químico en el que se encuentran es muy similar, y el hidrogeno **12**, de igual forma hay un multiplete para el hidrogeno **1** y un singulete para los hidrógenos **17**.

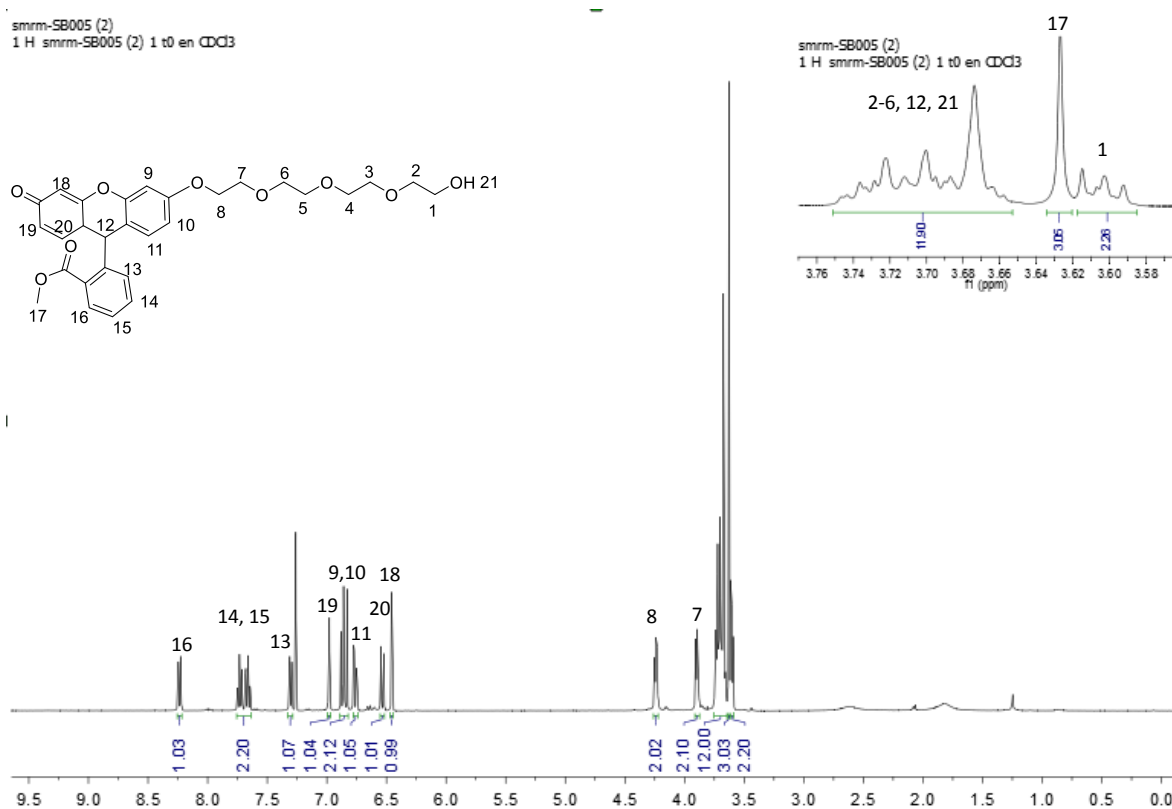


Figura 21. Espectro de RMN ¹H (CDCl₃ 400 MHz)

5.4 Espectro de ¹³C RMN

En el espectro de ¹³C RMN del cromóforo FluorTEG (Figura 22) se pueden identificar la región alifática, ubicada entre 77.6 y 52 ppm, se observan 8 señales debidas a los carbonos de la cadena de TEG. La señal en 77.6 corresponde al carbono **2**. Cabe mencionar que en esta región también se encuentran los picos

que corresponden al cloroformo. Las 4 señales de 71 a 72.5 ppm se encuentran muy cercanas, debido a la gran similitud de los carbonos intermedios **6-3** de la cadena de TEG. Finalmente, las señales en 69.5 y 68.1 ppm corresponden a los carbonos **7 y 8**; en 61.8 ppm se encuentra el carbono **1**, y en 52 ppm el correspondiente al carbono **30**.

Por otra parte tenemos a los carbonos correspondientes al compuesto de fluoresceína, que prácticamente van desde los 100 a los 170 ppm, a excepción del carbono **30**. Uno de los más representativos de esta molécula es el carbono **18** que se encuentra a 170 ppm, debido al carbonilo de esta parte de la molécula.

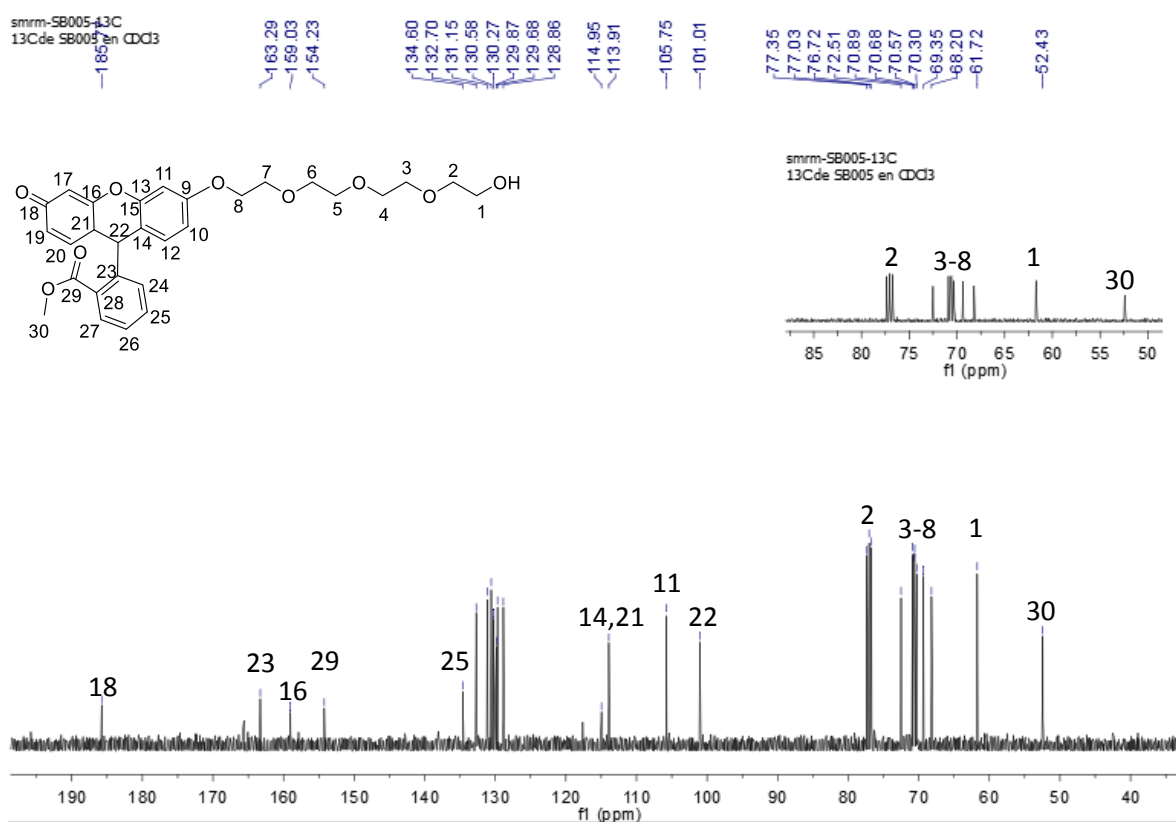


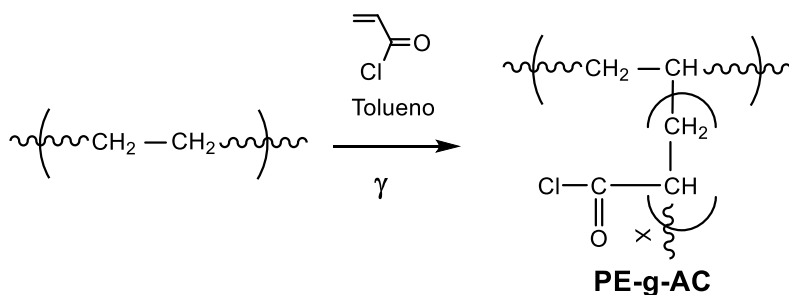
Figura 22. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 100 MHz)

5.5 Preparación de los polímeros injertados

Las películas de PEBD injertadas con CA dieron lugar a la formación de PE-g-AC, el cual se obtuvo a diferentes dosis de radiación; 2, 4, 6 y 8 kGy, respectivamente, la cual se ilustra en la **Esquema 5**. Se decidió usar esta intensidad radiación, la cual ya había sido utilizada en trabajos previos reportados en nuestro grupo de investigación.

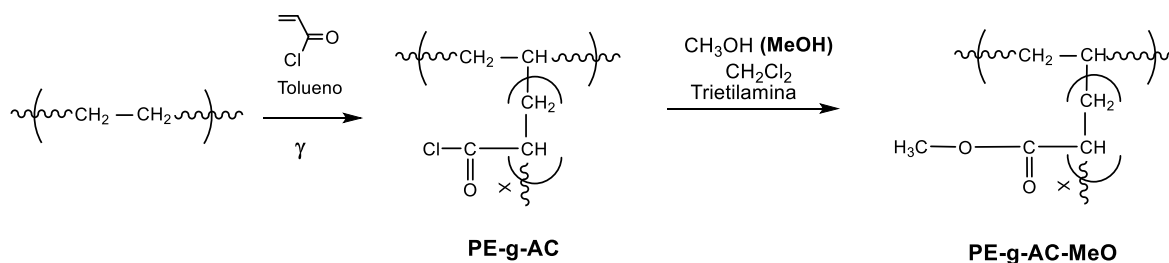
Primeramente las películas de PE, previamente lavadas con metanol para eliminar impurezas y secadas en un desecador a vacío por 24 h, se pesaron para cálculos posteriores. Una vez secadas y pesadas, cada película se introdujo dentro de ampollas que contenían una solución de Cloruro de Acriloilo en tolueno (50:50 vol. %), ya que en investigaciones previas de injerto de AC por radiación gamma en diferentes películas de polímero se demostró que concentraciones de monómero de hasta 50%, tienden a disminuir la reacción paralela indeseable de homopolimerización que puede ocurrir durante el proceso de irradiación.

Posteriormente, estas ampollas fueron desgasificadas por el método de congelamiento-descongelamiento repetido y se sellaron. Finalmente, fueron sometidas a radiación gamma directa con una fuente de radiación γ de Cobalto 60, utilizando una razón de dosis de 5.9 kGy/h aplicando dosis de radiación de 2, 4, 6 y 8 kGy. Se obtuvieron películas de polímero precursor AC-g-PE-2kGy, AC-g-PE-4kGy, AC-g-PE-6kGy y AC-g-PE-8kGy (donde AC-g-PE representa el AC injertado en la película de PE y XkGy la dosis de radiación suministrada a cada película). El procedimiento anterior se realizó por duplicado, obteniéndose dos lotes de películas injertadas con AC.



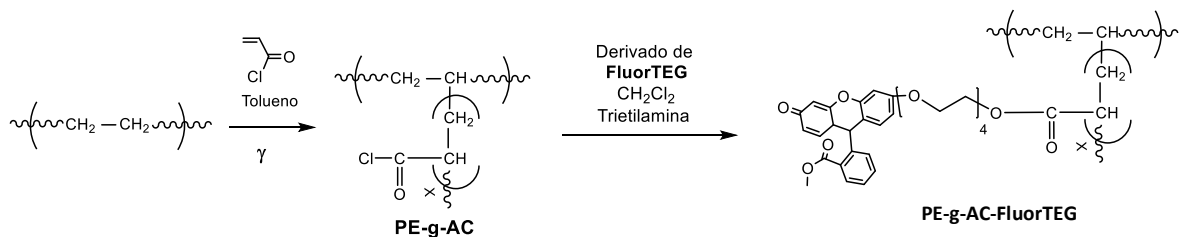
Esquema 5. Síntesis del polímero precursor PE-g-AC

Una vez sintetizado el primer lote de polímero precursor PE-g-AC a diferentes dosis de radiación, se sintetizó el polímero de referencia PE-g-AC-MeO, con el primer lote de películas injertadas con AC se esterificó solo con metanol (**Esquema 6**) y sirvieron de referencia para calcular el porcentaje de injerto en masa de AC en PE ($%I.M_{AC}$). Es importante resaltar que los cálculos no pueden hacerse comparando directamente los pesos de las películas AC-g-PE y de PE, ya que los polímeros injertados AC-g-PE son muy inestables y difíciles de manejar puesto que reaccionan con la humedad del ambiente, por eso se prefiere comparar con un polímero de peso molecular similar y estable como es PE-g-AC-MeO. Puesto que el peso del grupo metoxi (31g/mol) es muy cercano al del ión cloruro (35.5 g/mol), asumimos que los cálculos de ramificado en injerto en masa dan valores confiables aproximados a pesar de la reacción de esterificación con metanol. Esta molécula nos ayudó a poder comparar la influencia de la dosis absorbida, así como el porcentaje de injerto.



Esquema 6. Síntesis de PEBD injertado, esterificado con MeOH (PE-g-AC-MeO)

De manera similar a la reacción anterior, se sintetizó el compuesto PE-g-AC-FluorTEG, utilizando el segundo lote de PE-g-AC como precursor a diferentes dosis de irradiación. Este segundo lote de películas injertadas con AC se esterificó, primeramente con una solución de FluorTEG en presencia de trietilamina para obtener el polímero fotoluminiscente y finalmente con metanol. Las películas obtenidas se nombraron como AC-g-PE-FluorTEG-2kGy, AC-g-PE-FluorTEG-4kGy, AC-g-PE-FluorTEG-6kGy y AC-g-PE-FluorTEG-8kGy. (**Esquema 7**).



Esquema 7. Síntesis del polímero con fluoresceína (PE-g-AC-FluorTEG)

Cabe destacar que el injerto de PEBD obtenido mediante radiación gamma no generó ningún deterioro en la transparencia y propiedades mecánicas de la película de PEBD. Sin embargo, tras la incorporación del FluorTEG, se observó un cambio de color de transparente a amarillo, debido al cromóforo de fluoresceína injertado, siendo éste más intenso con el aumento de la dosis de radiación (8 kGy).

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

Posteriormente, se calculó su porcentaje de injerto en masa ($\%I.M_{AC+FluorTEG}$). El porcentaje de injerto del cromóforo FluorTEG para cada dosis de radiación se calculó con base en la diferencia del porcentaje de injerto de la película esterificada con la solución de cromóforo, menos el porcentaje de injerto de la película que se esterificó únicamente con metanol. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

En la Tabla 1 puede verse, como se esperaba, que la cantidad de AC injertado en las películas de PE, aumenta proporcionalmente con la dosis suministrada. Lo anterior, debido a que a mayores dosis de radiación se generan más radicales en las cadenas de PE, por lo cual hay más sitios activos donde puede iniciarse la polimerización de injerto del AC. Como puede notarse en la Tabla 1, a partir de

dosis de 6 kGy comienzan a obtenerse injertos mayores al 99%. Los resultados obtenidos fueron congruentes con los obtenidos previamente en la literatura.

Se observó un incremento notable en el porcentaje de injerto del polímero PE-g-AC-FluorTEG en comparación con PE-g-AC-MeO, al aumentar la dosis de radiación (**Tabla 1**).

Tabla 1. Influencia de la dosis absorbida de γ -radiación en los porcentajes de injerto e incorporación de FluorTEG.

Película polimérica^a	Dosis (kGy)	Grupo incorporado	Injerto [% en Peso]^b	FluorTEG_{INCORPORADO} [% en Peso]^c
PE-g-AC-MeO-2kGy	2	MeO	25	-
PE-g-AC-FluorTEG-2kGy	2	FluorTEG	29	4
PE-g-AC-MeO-4kGy	4	MeO	61	-
PE-g-AC-FluorTEG-4kGy	4	FluorTEG	73	12
PE-g-AC-MeO-6kGy	6	MeO	99	-
PE-g-AC-FluorTEG-6kGy	6	FluorTEG	110	16
PE-g-AC-MeO-8kGy	8	MeO	147	-
PE-g-AC-FluorTEG-8kGy	8	FluorTEG	171	20

a) PEBD es la matriz de poli(etileno), CA es cloruro de acrililo, g indica el injerto, FluorTEG y MeO indican la presencia de un grupo fluoresceína-tetra(etilenglicol) o metoxi, respectivamente, seguido de la dosis de irradiación empleada en unidades kGy; b) El injerto (% en peso) se calculó mediante la ecuación 1. c) FluorTEG incorporado (% en peso) se calculó mediante la ecuación 2.

5.6 Calculo del porcentaje en peso

El porcentaje en peso se obtuvo comparando los pesos tras la esterificación (PE-g-AC-FluorTEG) con los pesos de las películas de PEBD iniciales. Se utilizó la ecuación 1 para determinar el porcentaje de injerto en las películas.

$$\text{Injerto \%} = \frac{(W - W_0)}{W_0} (100) \quad (1)$$

Donde W_0 es el peso de las películas del PEBD antes del injerto y W es el peso del PEBD después del injerto y la esterificación. Además, la comparación entre las películas esterificadas con FluorTEG y metanol a la misma dosis permitió determinar el porcentaje en peso del FluorTEG incorporado (ecuación 2),

$$\text{FluorTEG}_{\text{INCORPORADO}} (\%) = \frac{(W_{\text{FluorTEG}} - W_{\text{MeOH}})}{W_0} (100) \quad (2)$$

Donde W_{FluorTEG} y W_{MeOH} son los pesos de las películas de PE injertadas y esterificadas con FluorTEG y MeOH, respectivamente, y W_0 es el peso de la película de PEBD antes del injerto y la esterificación.

Es importante mencionar que las películas de PE-g-AC no se utilizaron como referencia porque este polímero es altamente hidrofóbico y reacciona con la humedad del ambiente. Por este motivo, se esterificó con MeOH para obtener un polímero más estable, con un peso molecular similar al del PE-g-AC (M de OMe = 31 g/mol frente al M del átomo de Cl = 35,4 g/mol).

5.7 Caracterización de los polímeros injertados

Los espectros FTIR de los polímeros injertados esterificados con metanol PE-g-AC-MeO son muy similares a los de las películas de PEBD sin injertar. Los espectros FTIR de los polímeros injertados que contienen unidades de fluoresceína PE-g-AC-FluorTEG, así como el PEBD no injertado de referencia, se muestran en la **Figura 23**.

Se observan las bandas a 2914, 2846, 1462 y 717 cm^{-1} que son características del PEBD sin injertar. Además, se observó una serie de bandas correspondientes al derivado de fluoresceína en 1757 y 1266 cm^{-1} para los enlaces C=O y CO del éster, respectivamente, seguidas de una banda entre 1400-1600 cm^{-1} relacionada con los enlaces C=C de la unidad de fluoresceína.

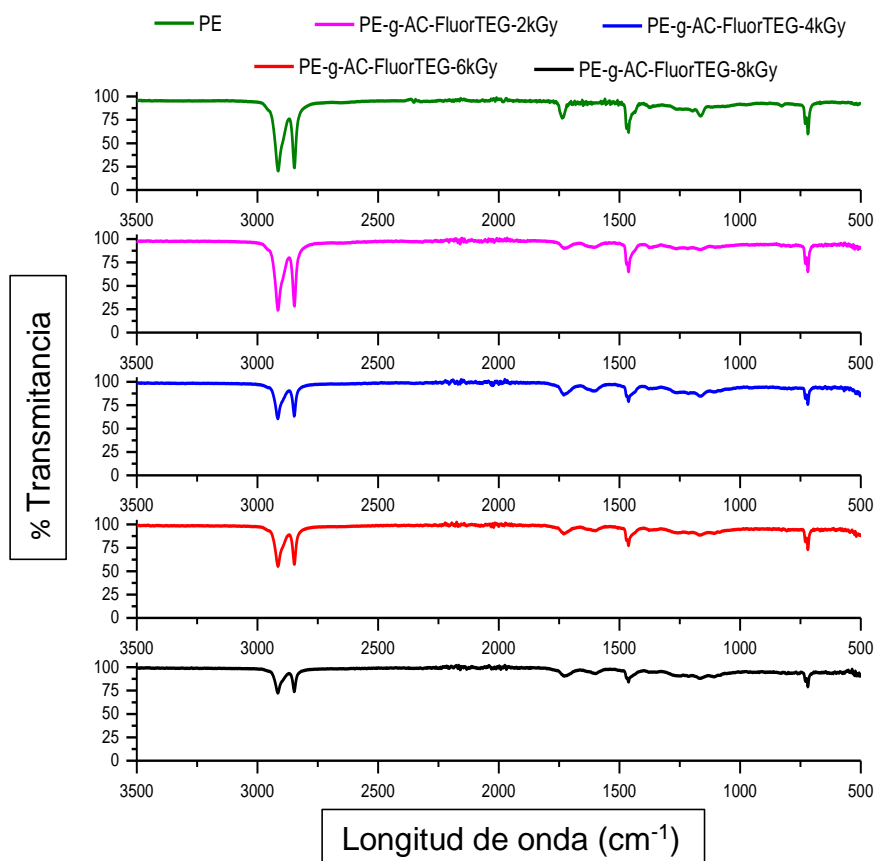


Figura 23. Espectros FTIR del PE de partida y de la serie PE-g-AC-FluorTEG injertada.

5.8 Propiedades ópticas de los polímeros injertados

Las propiedades ópticas de las películas de polímeros injertados se estudiaron mediante espectroscopias de absorción y fluorescencia en el rango UV-vis. Los espectros de absorción de la serie de películas injertadas PE-g-AC-FluorTEG se muestran en la **Figura 24**.

Cabe destacar que a mayores dosis de radiación, los polímeros obtenidos tienen mayores porcentajes de injerto y, por tanto, presentan bandas de absorción más fuertes, debido a la mayor concentración de fluoresceína en el polímero.

La película irradiada a 2 kGy mostró dos bandas de absorción a 460 y 495 nm, correspondientes a la transición $S_1 \rightarrow S_0$ del cromóforo de fluoresceína. Las películas irradiadas con las dosis más altas (4, 6 y 8 kGy) mostraron una única banda a 445 nm.

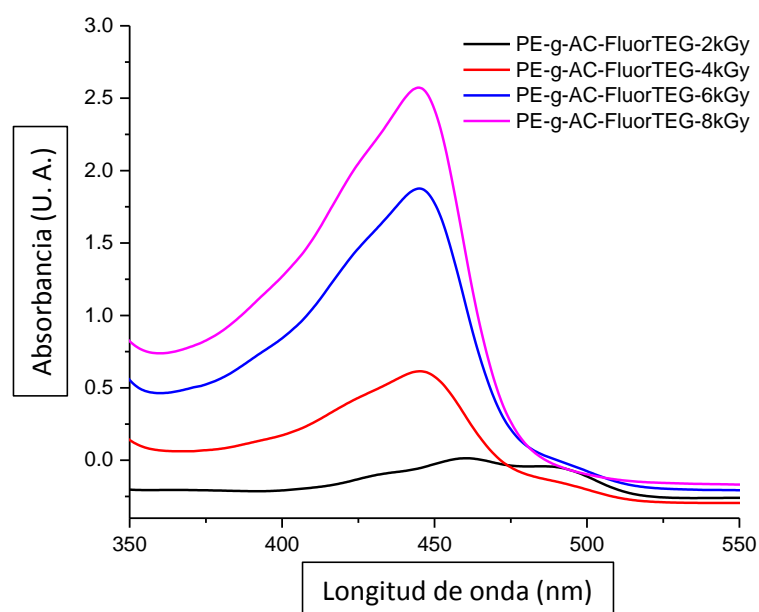


Figura 24. Espectros de absorción de la serie de polímeros PE-g-AC-FluorTEG.

El espectro de emisión del PE-g-AC-FluorTEG-8kGy excitado a 460 nm se ilustra en la **Figura 25**. Se observó una banda de emisión a una longitud de onda de 550 nm para la muestra de película. El espectro de emisión de las películas de PEBD injertadas con fluoresceína no cambió significativamente en comparación con el cromóforo en solución.

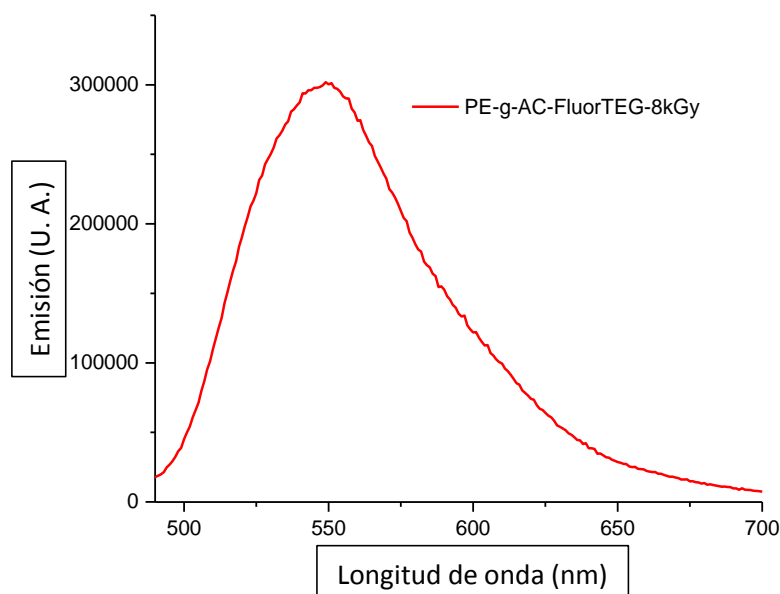


Figura 25. Espectro de emisión del polímero PE-g-AC-FluorTEG-8kGy.

5.9 Propiedades térmicas de los polímeros injertados

Las propiedades térmicas de las series de películas de polímeros PEBD sin injertar y PE-g-AC-FluorTEG se determinaron mediante TGA y DSC. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y las curvas TGA de las series de polímeros injertados PE sin injertar y PE-g-AC-FluorTEG se muestran en la **Figura 26**.

La película de PEBD sin injertar mostró una buena estabilidad térmica con un valor T_{10} de 426 °C, mientras que la serie de polímeros injertados con FluorTEG mostró una drástica degradación entre 368 y 353 °C (**Tabla 2**). Se comprobó que la estabilidad térmica de las películas disminuía al aumentar el contenido de fluoresceína, ya que este cromóforo es más susceptible a la degradación.

Los puntos de fusión de los polímeros de PEBD y de PE-g-AC-FluorTEG injertado se determinaron mediante DSC y se presentan en la Tabla 2. Los polímeros mostraron un punto de fusión similar al de las películas de PEBD sin injertar ($T_m = 106$ °C). Por lo tanto, se puede decir que el injerto de unidades de fluoresceína no alteró significativamente la naturaleza de los dominios cristalinos de la matriz de PEBD.

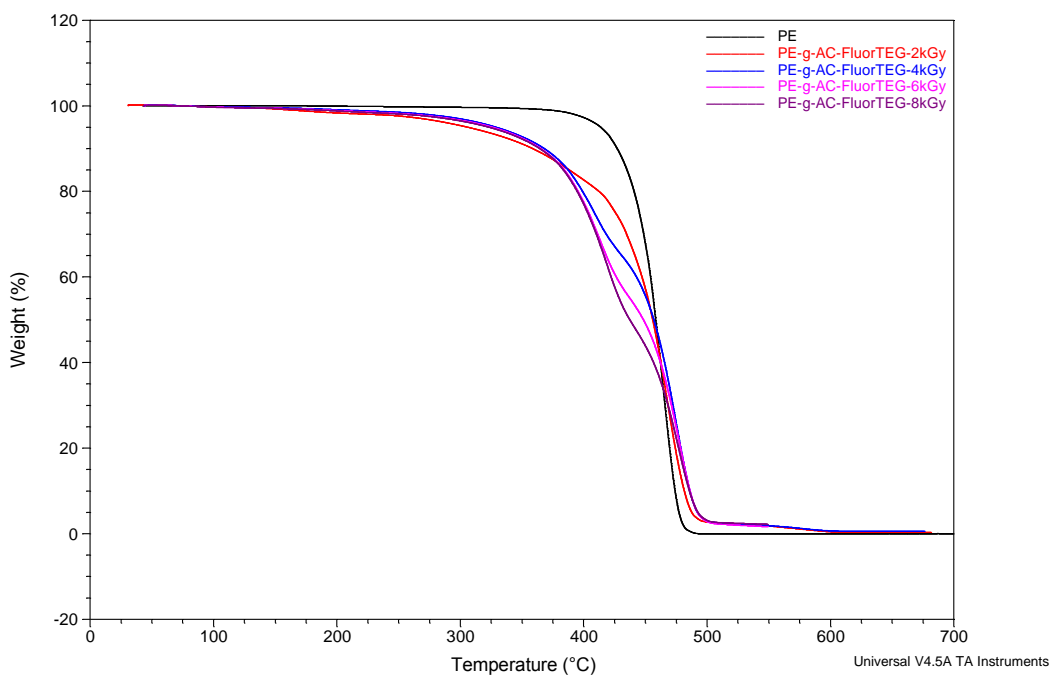


Figura 26. Curvas TGA del PEBD y de la serie de polímeros injertados PE-g-AC-FluorTEG.

Tabla 2. Propiedades térmicas de las series de polímeros PEBD y PE-g-AC-FluorTEG.

Polymer film	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T _m (°C)
PEBD	413	426	106
PE-g-AC-FluorTEG-2kGy	303	358	106
PE-g-AC-FluorTEG-4kGy	321	361	106
PE-g-AC-FluorTEG-6kGy	312	362	106
PE-g-AC-FluorTEG-8kGy	313	363	106

6 SECCION EXPERIMENTAL

6.1 Reactivos e instrumentación

En este trabajo se emplearon películas de PEBD, las cuales presentan una densidad de 0,926 g ml⁻¹, un espesor de 0,07 mm y una cristalinidad del 62%. Para la síntesis, todos los reactivos se compraron a Merck Sigma-Aldrich y se utilizaron tal como se recibieron.

El CA y el tolueno se purificaron por destilación a presión reducida antes de su uso. El diclorometano y el metanol empleados en la síntesis (JT Baker, México) se secaron con malla molecular y se destilaron a presión atmosférica.

Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C se adquirieron con un espectrómetro Bruker Avance 400, operando a 400 MHz y 100 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente.

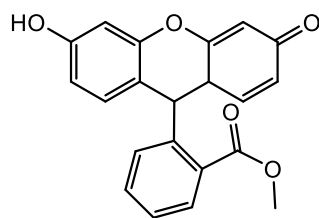
Los espectros FTIR-ATR de las películas de PE injertadas se llevaron a cabo en un instrumento de diamante y ATR basado en Nicolet modelo 6700 (modelo Smart Orbit).

El análisis termogravimétrico (TGA) se registró en un instrumento TGA Q500 de 50 a 700 °C con muestras de 5 mg a una velocidad de calentamiento de 20 °C.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó con un calorímetro diferencial de barrido (Instrumento Q2000) de 20 a 200 °C, utilizando muestras de 5-7 mg y una velocidad de calentamiento de 20 °C min⁻¹.

Los espectros de absorción de las películas de polímero se registraron en un espectrofotómetro Shimadzu U2600. Se utilizó un instrumento Fluorolog3 de Horiba para registrar los espectros de fluorescencia en estado estacionario de las películas. La anchura de las rendijas se ajustó a 1 nm en los monocromadores de excitación y de emisión.

6.2 Síntesis del compuesto 1



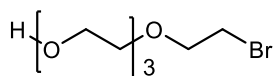
1

La preparación de **1** se llevó a cabo, siguiendo un procedimiento reportado anteriormente⁴⁶. A una solución de fluoresceína (4,0 g, 0,012 mol) en MeOH (22 mL) se añadió gota a gota a ácido sulfúrico concentrado (3 mL) y la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 24 h. A continuación, la mezcla de reacción se vertió en 20,0 g de hielo/agua y se añadieron 12,0 g de NaHCO₃ a la solución en porciones con agitación vigorosa a temperatura ambiente. Se formó un precipitado rojo que se filtró y se lavó con agua. El producto se purificó por cromatografía en columna (AcOEt a AcOEt/MeOH 95/5) para dar el compuesto **1** como un sólido rojo (2,0 g, 48%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.23 (s, 1H, -OH), 7.79 – 7.60 (m, 1H, -CH=), 7.30 (d, J = 7.5 Hz, 1H, -CH=), 7.01 (t, J = 2.4 Hz, 1H, -CH=), 6.93 – 6.84 (m, 1H, -

CH=), 6.79 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, -CH=), 6.59 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H, -CH=), 6.53 (s, 1H, -CH=), 4.28 – 4.24 (m, 1H, -CH=), 3.94 – 3.89 (m, 3H, -CH₃), 3.78 – 3.54 (m, 1H, -CRH-).

6.3 Síntesis del compuesto 2

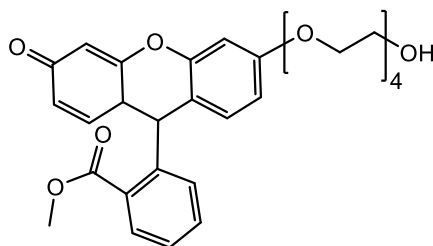


2

La síntesis de **2** se llevó a cabo siguiendo un procedimiento previamente reportado por nuestro grupo de investigación²⁰. Una solución de TEG (1,0 g, 5,15 mmol) en CH₂Cl₂ (50 mL) y se enfrió a 0°C. Posteriormente, se añadieron CBr₄ (569 mg, 1,72 mmol) y trifetilfosfina (496 mg, 1,89 mmol) a la mezcla de reacción y se agitó durante 1 h. Tras este tiempo, se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente y se agitó durante una noche. El producto final **2** se purificó por cromatografía en columna en sílica gel (230 mg, 52%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 3.80 (t, $J = 6$ Hz, 2H, CH₂), 3.73–3.60 (m, 12H, OCH₂), 3.47 (t, $J = 6$ Hz, 2H, CH₂OH).

6.4 Síntesis de FluorTEG



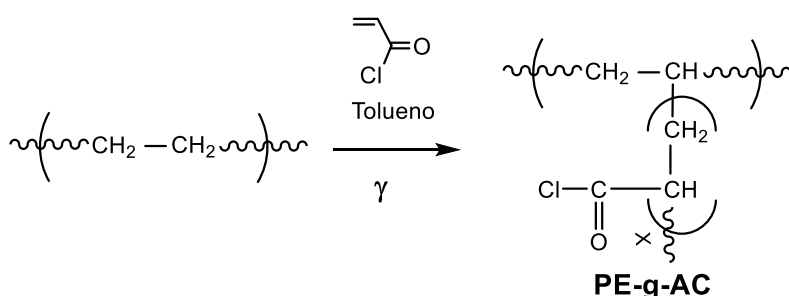
FluorTEG

Los compuestos **1** (200 mg, 0,58 mmol) y **2** (186 mg, 0,72 mmol) se disolvieron en DMF anhidro (20 mL), seguido de la adición de K₂CO₃ (88 mg, 0,64 mmol) y 18-corona-6 (cantidad catalítica). La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante

cuatro días en atmósfera inerte. Transcurrido este tiempo, se evaporó la DMF y el producto crudo se purificó por cromatografía en columna, utilizando Hexanos/CH₂Cl₂ 9:1 como eluyente, aumentando el gradiente de polaridad hasta alcanzar una mezcla de CH₂Cl₂/MeOH 9,5:0,5. El producto final FluorTEG se obtuvo como un sólido rojo (160 mg, 50%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.23 (t, J = 7.2, 1H, -CH=), 7.73 (t, J = 10.7, 1H, -CH=), 7.66 (d, J = 34.8, 7.6 Hz, 1H, -CH=), 7.30 (d, J = 7.4 Hz, 1H, -CH=), 6.99 (d, J = 2.4 Hz, 1H, -CH=), 6.86 (dt, J = 11.9, 11.5, 9.3 Hz, 2H, -CH=), 6.77 (m, 1H, -CH=), 6.55 (d, J = 9.7, 1H, -CH=), 6.47 (d, J = 1.9 Hz, 1H). 4.26 (t, J = 5.0 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.90 (t, 2H, -CH₂-).

6.5 Síntesis de PE-g-AC



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

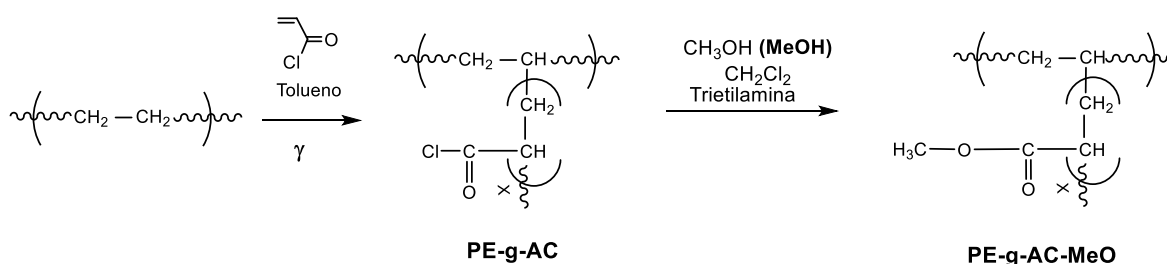
Se utilizaron películas de polietileno PE de 1x5 cm, con una densidad de 0.926 g/mL, una cristalinidad de 62 % y un grosor de 0.07 mm. Estas películas se lavaron con metanol para eliminar grasa o cualquier impureza que pudiera haberse adherido durante su almacenamiento y/o manipulación. Posteriormente,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

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

Una vez secas y pesadas, las películas de PE se introdujeron en ampollas de vidrio Pyrex, a las cuales se les agregó una solución de cloruro de acrilóilo en tolueno (50 %v/v) hasta cubrir completamente la película (aprox. 8mL). Posteriormente, las ampollas fueron desgasificadas utilizando el método de congelamiento-descongelamiento repetido; después se sellaron y se irradiaron por pares a temperatura ambiente por el método de irradiación directa con una fuente de radiación γ de Cobalto 60 (Gamma-Beam 651PT, Nordion International Inc.) en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, a dosis de 2, 4, 6 y 8 kGy. Usando una intensidad de radiación de 5.9 kGy/h. Se obtuvieron películas de polímero precursor AC-g-PE-2kGy, AC-g-PE-4kGy, AC-g-PE-6kGy y AC-g-PE-8kGy (donde AC-g-PE representa el AC injertado en la película de PE). El procedimiento anterior se realizó por duplicado, obteniéndose dos lotes de películas injertadas con AC.

Después de la irradiación, las películas de PE injertado con cloruro de acrilóilo (AC-g-PE) se introdujeron en frascos separados que contenían diclorometano, y se dejaron agitando durante 24 horas, con el fin de remover el monómero no injertado y el policloruro de acrilóilo formado como subproducto.

6.6 Síntesis de PE-g-AC-MeO

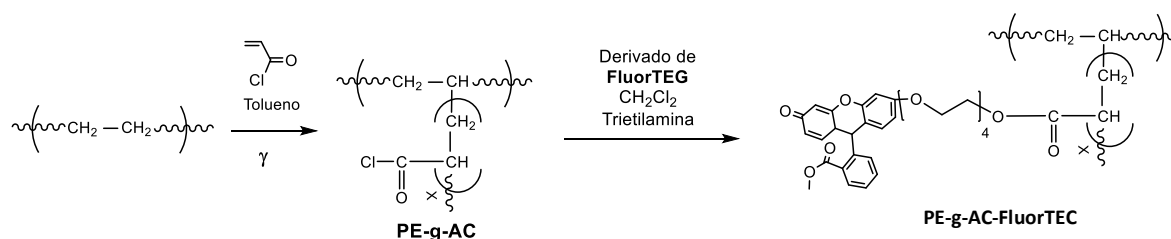


Una vez obtenido el primer lote de PE-g-AC a las diferentes dosis de radiación, las películas de referencia se utilizaron para calcular el porcentaje de injerto de cloruro de acrilóilo de la siguiente manera. Después de ser irradiadas y lavadas con diclorometano, las películas de referencia se lavaron con metanol en presencia de trietilamina durante 24 horas para esterificar los grupos de cloruro de ácido presentes en el polímero injertado. Finalmente, se secaron en un desecador a vacío. Una vez secas, se calculó el porcentaje de injerto por el método reportado previamente en la literatura y que está dado por la Ecuación:

$$\%I.M_{AC} = \left(\frac{W - W_0}{W_0} \right) * 100$$

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

6.7 Síntesis de PE-g-AC-FluorTEG



Después de la irradiación, el segundo lote de películas injertadas con AC se lavaron con diclorometano, para remover el monómero no injertado y el policloruro

de acrilóilo formado como subproducto. Para que la reacción de esterificación del cromóforo con las películas del polímero injertado (AC-g-PE), se llevara a cabo exitosamente se sellaron los frascos que contenían la mezcla de reacción, que contenía la solución de FluorTEG, Cl_2CH_2 y trietilamina, se agitó vigorosamente durante 24 horas a temperatura ambiente, la trietilamina agregó para neutralizar el ácido clorhídrico formado durante la reacción. Una vez transcurrido este tiempo, se lavaron las películas con metanol para remover el cromóforo no reaccionado y convertir los cloruros de ácido restantes en el éster metílico correspondiente. Las películas obtenidas se nombraron como AC-g-PE-FluorTEG-2kGy, AC-g-PE-FluorTEG-4kGy, AC-g-PE-FluorTEG-6kGy y AC-g-PE-FluorTEG-8kGy.

Finalmente, las películas obtenidas se secaron en un desecador de vacío, se pesaron cada 24 horas hasta obtener un peso constante y se calculó el porcentaje de injerto másico con base en la siguiente Ecuación:

$$\% I. M._{AC+FluorTEG} = \left(\frac{W - W_0}{W_0} \right) * 100$$

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

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

$$\% I. M._{FluorTEG} = \% I. M._{AC+FluorTEG} - \% I. M._{AC}$$

El porcentaje de injerto del cromóforo FluorTEG para cada dosis de radiación se calculó con base en la diferencia del porcentaje de injerto de la película esterificada con la solución de cromóforo, menos el porcentaje de injerto de la película que se esterificó únicamente con metanol. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1 que se encuentra en la sección de resultados.

7 CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar y caracterizar un nuevo cromóforo a partir de un derivado de fluoresceína, al cual se le agregó una cadena lateral de tetraetilenglicol para aumentar su reactividad y solubilidad, que fue nombrado FluorTEG. La estructura de este compuesto se confirmó mediante el estudio de los análisis de, ^1H RMN, ^{13}C RMN.
- Se llevó a cabo la síntesis de las películas de polietileno injertado PE-g-CA a diferentes dosis de radiación gamma, por el método de radiación directa, siendo este compuesto un precursor importante para la serie PE-g-CA-FluorTEG. Este método resultó ser efectivo para injertar el CA en las películas de polietileno a las dosis 2, 4, 6 y 8kGy para dar las películas: Ac-g-PE-2kGy, PE-g-AC 4kGy, Ac-g-PE-6kGy y Ac-g-PE-8kGy.
- El porcentaje de injerto se determinó gravimétricamente, la cantidad de CA injertada en las películas de PEBD aumentó al incrementar la dosis de radiación suministrada en las películas. En el espectro FTIR se observaron bandas características del polietileno y del grupo carbonilo del cloruro de acrilóilo injertado que confirmaron el injerto.
- El espectro de absorción UV-Vis del compuesto FluorTEG-Ac-g-PE-2kGy fue muy similar al de la fluoresceína pura, sin embargo, para las de mayor dosis, se mostró una única banda de absorción en 445 nm. Por lo que el espectro de mayor emisión fue el de FluorTEG-Ac-g-PE-8kGy con una banda de emisión de 550 nm.
- El análisis TGA demostró que la incorporación de la cadena de tetraetilenglicol en la fluoresceína disminuye su estabilidad térmica, al cambiar de un valor de $T_{10} = 426$ °C para la película de PEBD a un valor entre 368 y 353 °C para la serie FluorTEG.

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Taraska, J. W. & Zagotta, W. N. Fluorescence applications in molecular neurobiology. *Neuron* **66**, 170–189 (2010).
2. Li, C. *et al.* Highly efficient white-emitting thermally activated delayed fluorescence polymers: Synthesis, non-doped white OLEDs and electroluminescent mechanism. *Nano Energy* **65**, 104057 (2019).
3. Domljanovic, I. *et al.* Complexes of DNA with fluorescent dyes are effective reagents for detection of autoimmune antibodies. *Sci. Rep.* 1–9 (2017) doi:10.1038/s41598-017-02214-0.
4. D. Dutczaka, T. Jüstela, C. R. and A. M. Eu²⁺ Luminescence in Strontium Aluminates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1–15 (2015) doi:10.1039/C5CP01095K.
5. Dong, Y. *et al.* Aggregation-induced and crystallization-enhanced emissions of 1,2-diphenyl-3,4-bis(diphenylmethylene)-1-cyclobutene. *ChemComm* 3255–3257 (2007) doi:10.1039/b704794k.
6. Doyle, P. J., Lipetskaia, L., Duecy, E., Buchsbaum, G. & Wood, R. W. Sodium fluorescein use during intraoperative cystoscopy. *Obstet. Gynecol.* **125**, 548–550 (2015).
7. Legentil, P., Leroux, F., Therias, S., Mahiou, R. & Chadeyron, G. Revisiting fluorescein and layered double hydroxide using a synergistic approach: A complete optical study. *J. Lumin.* **215**, 116634 (2019).
8. Mota, M. C., Carvalho, P., Ramalho, J. & Leite, E. Spectrophotometric analysis of sodium fluorescein aqueous solutions. Determination of molar absorption coefficient. *Int. Ophthalmol.* **15**, 321–326 (1991).
9. Valdez-Orozco, I. E. *et al.* Preparation of photoluminescent grafted polymers, having a polyethylene matrix and pyrene units linked via oligo(ethylene

- glycol) spacers, using gamma radiation. *Radiat. Phys. Chem.* **153**, 226–233 (2018).
10. Rojas-Montoya, S. M. *et al.* Photoluminescent Grafted Polymers: Synthesis and Properties of a Polyethylene Matrix Covalently Linked with Porphyrin Units. *Macromol. Chem. Phys.* **219**, 1–9 (2018).
 11. Vonlanthen, M. *et al.* Coumarin Grafted Polyethylene Matrix as Colorimetric and Fluorescent Chemosensor for Metal Ions. *Macromol. Chem. Phys.* **221**, 1–9 (2020).
 12. Esquivel-Guzmán, J. A., Zaragoza-Galán, G., Ortíz-Palacios, J. & Rivera, E. Synthesis and characterization of novel polymers bearing fluorescein units: Thermal and optical properties. *Des. Monomers Polym.* **15**, 561–574 (2012).
 13. Kurukshetra. *Luminescence of Solids*. (1998). doi:10.1007/978-1-4615-5361-8.
 14. Blasse, G. , & Grabmaier, B. C. A General Introduction to Luminescent Materials. *Lumin. Mater.* **1**, 1–9 (1994).
 15. García, F., Olivares, A. & Fuentes, I. Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica “ Conceptos y bibliografía sobre la fotoluminiscencia y procesos similares ” Realizado por : *Scielo* vol. 2 10–17 (2004).
 16. Lakowicz, J. R. Introduction to Fluorescence. (1999).
 17. Folgerungen, D. *et al.* Mechanismus der Photolumineszenz. *Physical* 38–46 (1935) doi:10.1007/978-1-4757-3061-6_1.
 18. Demchenko, A. P. Introduction to fluorescence sensing. *Introd. to Fluoresc. Sens.* 1–586 (2009) doi:10.1007/978-1-4020-9003-5.
 19. Jameson, D. M. Fluorophores. *Introd. to Fluoresc.* 209–268 (2020) doi:10.1201/b16502-14.
 20. Sjöback, R., Nygren, J. & Kubista, M. Absorption and fluorescence properties of fluorescein. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **51**, (1995).

21. Ziarani, G. M., Moradi, R., Lashgari, N. & Kruger, H. G. Fluorescein Dyes. *Met. Synth. Org. Dye.* 165–170 (2018) doi:10.1016/b978-0-12-815647-6.00010-8.
22. Lakowicz, J. R. Quenching of Fluorescence. *Princ. Fluoresc. Spectrosc.* 237–265 (1999) doi:10.1007/978-1-4757-3061-6_8.
23. Sawyer, H. Spectral Properties of the Prototropic Forms of Fluorescein in Aqueous Solution. **6**, 1–11 (1996).
24. Collar, J.-M. G.-M. and E. P. The Role of a Succinyl Fluorescein-Succinic Anhydride Grafted Atactic Polypropylene on the Dynamic Mechanical Properties of Polypropylene / Polyamide-6 Blends at the. *Polymers (Basel)*. **12**, 1–15 (2020).
25. H., K. Preparation and Property of Acrylyl Fluorescein Polymer. *J. Polym. Sci.* **7**, 409 (1969).
26. Mac, E., Fedorov, A., Afonso, C. A. M. & Martinho, J. M. G. Excited-State Proton Transfer of Fluorescein Anion as an Ionic Liquid Component. (2013).
27. Jin, J., Kim, H., Hong, C., Suh, E. & Lee, Y. White light emission from a blue LED , combined with a sodium salt of fluorescein dye. **157**, 138–141 (2007).
28. Grau, E., Broyer, J. P., Boisson, C., Spitz, R. & Monteil, V. Free ethylene radical polymerization under mild conditions: The impact of the solvent. *Macromolecules* **42**, 7279–7281 (2009).
29. Aggarwal, S. L. & Sweeting, O. J. Polyethylene: Preparation, Structure, and Properties. *Chem. Rev.* **57**, 665–742 (1957).
30. Selivanova, M. *et al.* Morphology and Electronic Properties of Semiconducting Polymer and Branched Polyethylene Blends. (2019) doi:10.1021/acsami.8b22746.
31. Andrew J, P. *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications.* (2000).

32. Oleszko-torbus, N., Mendrek, B., Kowalczyk, A., Trzebicka, B. & Utrata-wesołek, A. The Role of Polymer Structure in Formation of Various Nano- and Microstructural Materials: 30 Years of Research in the Laboratory of Nano- and Microstructural Materials : 30 Years of Research in the Laboratory of Nano- and Microstructural Materials at the Centre . *Polymers (Basel)*. **13**, 27 (2021).
33. Brás, A. *et al.* Chain-end effects on supramolecular poly(Ethylene glycol) polymers. *Polymers (Basel)*. **13**, (2021).
34. Kajornprai, T., Suttiruengwong, S. & Sirisinha, K. Manipulating Crystallization for Simultaneous Improvement of Impact Strength and Heat Resistance of Plasticized Poly (L - Lactic Acid) and Poly (Butylene Succinate) Blends. (2021).
35. Georgina Rosales Rivera y Luz Margarita Guzmán Arellano. *Los polímeros sintéticos en el siglo XX, Fondo de cultura Económica*. (La Ciencia para Todos, 2001).
36. Flakus, F. N. Radiation detection Detecting and measuring ionizing radiation - a short history. *IEAE Bull.* **23**, 31–36 (1981).
37. Drobny, J. G. *Ionizing Radiation and Polymers: Principles, Technology, and Applications*. (ELSEVIER, 2013).
38. Haven, N. Interaction of Alpha-Particles. 37–47 (1941).
39. Swedberg, K. & Wedel, H. Interaction of Beta Particles with Matter. *Evid. Based. Cardiovasc. Med.* **2**, 33 (1998).
40. Meléndez Ortiz, Héctor I.; Burillo, Guillermina; Bucio, E. *Aplicaciones de radiación gamma y UV para el injerto molecular y el diseño de matrices para aplicaciones terapéuticas*. (pombalina.uc.pt digitalis.uc.pt, 2021). doi:http://dx.doi.org/10.14195/978-989-26-0881-5_11.
41. Dimitris Emfietzoglou, Hooshang Nikjoo, S. U. *Interaction of radiation with matter*. (Taylor & Francis, 2012). doi:10.1007/978-981-15-0073-2_1.

42. Sperling, L. H. (Leslie H. *et al.* Efecto de la radiación ionizante en polímeros. *Radiat. Phys. Chem.* **3**, 1–8 (2010).
43. Gago, J., López, A., Acevedo, M. & Rodríguez, J. La radiación gamma en el mejoramiento de las propiedades físicas de compuestos polímero-madera Resumen. 62–67.
44. Demarteau, J. *et al.* Functional Polyethylene (PE) and PE-Based Block Copolymers by Organometallic-Mediated Radical Polymerization. *Macromolecules* **52**, 9053–9063 (2019).
45. Contreras-García, A., Burillo, G. & Bucio, E. Polymeric Nano-, Micellar and Core-shell Materials. *Intell. Nanomater. Process. Prop. Appl.* 317–345 (2012) doi:10.1002/9781118311974.ch8.
46. Li, X. *et al.* Fluorescent probes for detecting monoamine oxidase activity and cell imaging. *Org. Biomol. Chem.* **12**, 2033–2036 (2014).