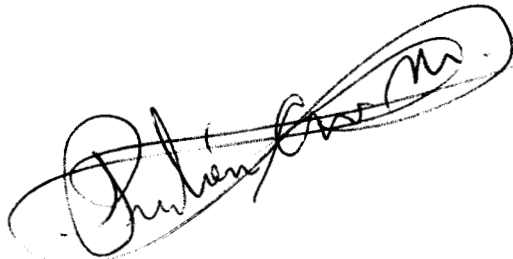


SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN  
ESPECTROSCÓPICA  
DE POLI-ÁCIDO ACRÍLICO  
DOPADO CON IONES DE  $\text{Eu}^{3+}$ .

Tesis que presenta  
Fís. Mario L. Flores Huerta  
PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)  
21 DE JULIO DEL 2000

ASESOR

Dr. j. ROGELIO RODRÍGUEZ T.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA  
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA.

A mis Padres

Francisco Flores B.

Alicia Huerta M.

Porque me dieron la vida y  
por su siempre apoyo.

## AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Autónoma Metropolitana** Unidad Iztapalapa y en especial a los laboratorios de Polímeros y Química Inorgánica.

Al Dr. J. Rogelio Rodríguez T. y al Dr. Rubén Arroyo M. por su asesoramiento y su apoyo total para la realización de esta tesis.

Al Conacyt por su apoyo económico brindado para la realización de este trabajo.

# INDICE

<b>Indice</b>	pag. 2
<b>INTRODUCCIÓN</b>	pag. 5
<b>Capítulo I:</b>	
<b>ANTECEDENTES</b>	pag. 6
I-1 Electrolitos y Polielectrolitos	pag. 11
I-2 Interacción entre Polielectrolitos e Iones Metálicos	pag. 12
<b>Capítulo II:</b>	
<b>PRINCIPIOS DE POLIMERIZACIÓN</b>	pag. 15
II-1 Polimerización en Masa	pag. 19
II-2 Polimerización en Solución	pag. 20
II-3 Polimerización en Emulsión	pag. 21
II-4 Polimerización en Suspensión	pag. 22
II-5 Iniciadores de los Procesos de Polimerización	pag. 22
II-6 Polimerización por Radicales Libres	pag. 24
II-7 Polimerización Iónica (Aniónica y Catiónica)	pag. 27
II-7-1 Polimerización Catiónica	pag. 28
II-7-1 Polimerización Aniónica	pag. 29

### **Capítulo III:**

<b>POLI-ÁCIDO ACRÍLICO Y EUROPIO (III)</b>	pag. 31
III-1 El Ácido Acrílico	pag. 32
III-2. El Poli Ácido Acrílico	pag. 33
III-2-1. Propiedades del Poli Ácido Acrílico	pag. 34
III-3. El Europio (III)	pag. 36
III-3-1. Propiedades del Europio (III)	pag. 36

### **Capítulo IV:**

<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LAS TECNICAS ESPECTROSCOPICAS</b>	pag. 40
IV-1 Fundamentos de la Espectroscopia Infra-Roja	pag. 40
IV.2 Fundamentos de la Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear	pag. 42
IV-3 Fundamentos de la Espectroscopia Luminiscente	pag. 45

### **Capítulo V**

<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	pag. 58
V-1 Destilación del Ácido Acrílico	pag. 58
V-2 Preparación de las Muestras	pag. 60

### **Capítulo VI**

<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	pag. 63
-------------------------------	---------

**CONCLUSIONES**

pag. 80

**PERSPECTIVAS DEL TRABAJO**

pag. 82

**BIBLIOGRAFÍA GENERAL**

pag. 83

# INTRODUCCIÓN

El interés por caracterizar diversos materiales como cristales, vidrios, cerámicas, polímeros, bio-polímeros, etc. para estudiar varias de sus propiedades ya sea mecánicas, térmicas, ópticas, eléctricas, etc. se ha incrementado en los últimos años como una respuesta a la necesidad de contar con nuevos materiales y dispositivos de alta tecnología los cuales pueden efectuar una amplia variedad de funciones, muchas veces en condiciones muy severas, para cumplir con los requisitos impuestos por la avanzada tecnología con que se cuenta actualmente.

En particular, el estudio de las propiedades ópticas de sólidos amorfos para ser utilizados en la fabricación de una amplia diversidad de sistemas como: pinturas, recubrimientos, películas, filtros, sensores luminosos, convertidores de luz de una longitud de onda en otra (por ejemplo de UV a visible, de IR a visible, etc.), fibras ópticas, láseres de estado sólido, etc., representa un problema complejo e importante.

Para que en un sistema pueda ser incorporado un dispositivo óptico el cual tenga una aplicación tecnológica importante, es necesario realizar primero un estudio de sus propiedades ópticas, las que comúnmente se conocen en la literatura como "propiedades lineales", entendiéndose por éstas aquellas en las cuales la polarización del material es una función lineal del campo eléctrico aplicado; entre estos materiales que tienen una respuesta óptica lineal, podemos mencionar: la reflexión, la refracción, los procesos de absorción-emisión de luz (foto-luminiscencia) y los fenómenos relacionados a estos como puede ser

los procesos de transferencia de energía, en forma radiativa o no-radiativa, de una longitud de onda en otra.

La característica común de todos estos fenómenos es la irradiación electromagnética que se hace del material en cuestión. La presencia del campo eléctrico de la onda electromagnética que incide en el material, es la responsable de los efectos ópticos que hemos mencionado ya que altera la distribución electrónica de los átomos del material.

En el contexto antes mencionado es donde se ubica el presente trabajo el cual involucra el dopado de un material polimérico con impurezas de  $\text{Eu}^{3+}$  para proporcionar al polímero nuevas e interesantes propiedades espectroscópicas las cuales serán discutidas a lo largo del presente trabajo.

Aquí nos enfocaremos a hablar sobre una clase especial de materiales poliméricos los cuales permiten unir químicamente los iones metálicos dopantes con la estructura de la cadena macromolecular. En esta forma no nada más quedan fijos éstos en el interior de la matriz polimérica, sino que además permiten una mejor y más eficiente interacción entre el ion metálico y la matriz.

Uno de los objetivos de este trabajo es el obtener, mediante un proceso de síntesis química, un material polimérico el cual tenga las propiedades ópticas deseadas. Para esto es importante entender los mecanismos que permitan incorporar los compuestos químicos ópticamente activos (en este caso particular, los iones metálicos[2,11]) en matrices poliméricas.



# CAPITULO I

## ANTECEDENTES

En este capítulo estudiaremos las propiedades y características principales de los polímeros. Esto nos ayudará a entender por que este tipo de materiales ha cobrado una importancia inusitada en las últimas 5 décadas. Los materiales poliméricos están substituyendo a los antiguos materiales, convirtiéndose en materiales de alta ingeniería.

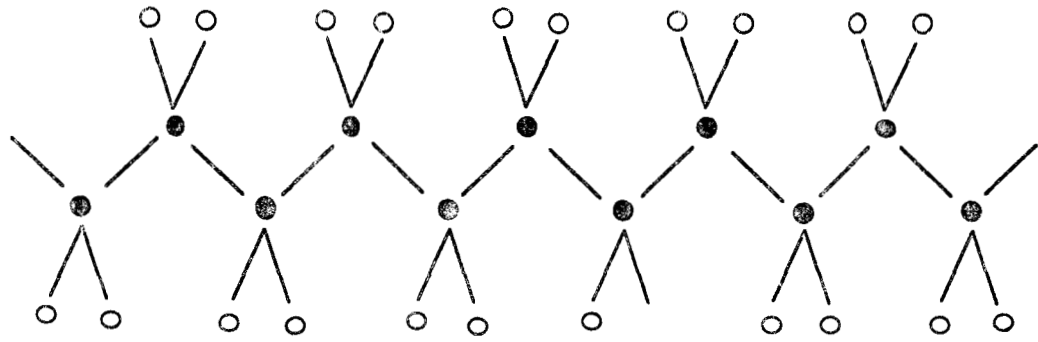
Podemos definir un polímero como una macro-molécula[5] formada por una sucesión de unidades llamadas monómeros unidas generalmente por enlaces covalentes. Este tipo de molécula puede ser lineal o ramificada, puede estar formada por un tipo de unidades repetitivas (homopolímero) o por unidades diferentes (copolímeros). Hay polímeros sintéticos (la mayoría obtenidos como derivados del petróleo) o naturales los cuales forman las estructuras de los organismos vivos y los cuales son fundamentalmente poli-sacáridos formados, en su gran mayoría, por la unidad estructural llamada (+)-glucosa la cual es el mono-sacárido más abundante en la naturaleza, y el más importante: por ejemplo, este mono-sacárido es el constituyente del almidón y de la celulosa[1,4].

Actualmente existen una amplia variedad de diferentes tipos de polímeros sintéticos, algunos de ellos muy conocidos dentro del campo de la industria y de la ciencia de materiales polímeros. Estos materiales han abarcado prácticamente todos los campos en donde materiales de alta ingeniería son requeridos. Existe actualmente una tendencia a mezclar controladamente diferentes materiales poliméricos para formar una nueva clase de material conocida como "materiales compuestos" o "compositos". En estos materiales las fases están parcialmente segregadas, y esta particularidad es la que los hace muy interesantes y con una amplia gama de aplicaciones.

Debido a la gran variedad que existen de los materiales poliméricos, existe hoy en día toda una clasificación de ellos[7], de acuerdo a su tipo de estructura molecular. Hay cadenas poliméricas con enlaces sencillos, dobles y aún triples, y este tipo de enlace afecta fuertemente el comportamiento del material polimérico, dando lugar a materiales elastoméricos (del tipo huloso) o materiales plásticos. Esta clasificación toma en cuenta también el tipo de grupos químicos funcionales que contiene a lo largo de la cadena polimérica. Los materiales poliméricos pueden ser termoplásticos y termofijos dependiendo si pueden fundirse cuando se calientan para poderse moldear a voluntad (los termoplásticos) o si las cadenas poliméricas están reticuladas y los cuales no pueden ser fundidos o disueltos; entre estos últimos se encuentran las resinas epóxicas, el hule vulcanizado (por ejemplo el hule de llanta)[6], etc.

En la Fig. 1 Se muestran distintas representaciones esquemáticas de cadenas poliméricas, por ejemplo en la Fig 1a) se muestra esquemáticamente parte de una cadena lineal, en la Fig.1b) se muestra una parte de la cadena polimérica en donde se han escogido todas las unidades repetitivas (monómeros) iguales, correspondiendo a un homopolímero lineal. En la Fig. 1c) se muestra la representación de una cadena lineal de un copolímero al azar en donde ya hay dos diferentes tipos de monómeros. En la Fig. 1d) se muestra un

parte de una cadena lineal de un copolímero en bloque; esta es una estructura muy interesante debido a las propiedades que tiene. En la Fig. 1e) se muestra una cadena no-lineal de un copolímero llamado de injertado ya que la cadena principal esta formada de un solo tipo de monómeros mientras que las cadenas del otro tipo de monómeros están injertadas lateralmente a la cadena principal.



a)



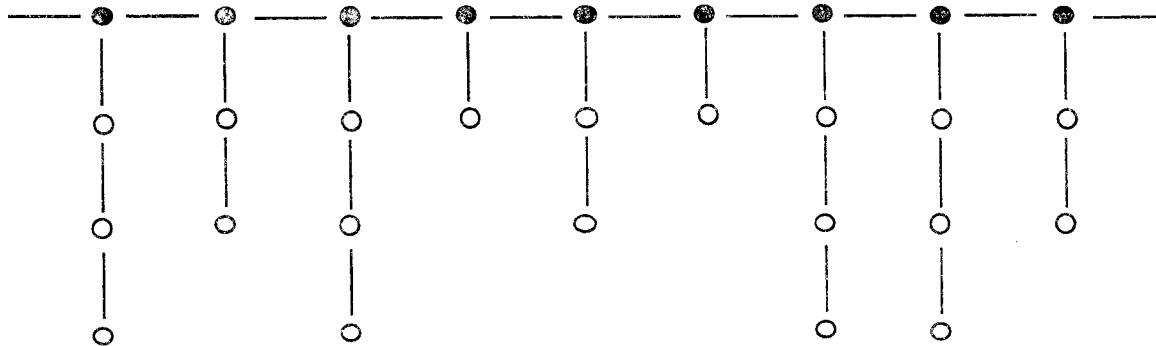
b)



c)



d)



e)

### FIGURA 1

Se muestran diferentes representaciones esquemáticas de cadenas poliméricas. La fig.1 a) muestra la representación esquemática de una parte de una cadena polimérica, la fig.1 b) muestra la representación gráfica de una cadena lineal de un homopolímero, la fig.1 c) es una representación gráfica de una cadena lineal de un copolímero al azar, la fig.1 d) se observa una representación gráfica de una cadena lineal de un copolímero en bloque y la fig.1 e) es la representación gráfica de una cadena no lineal de un copolímero injertado.

## **I-1 Electrolitos y Polielectrolitos**

Debido a la importancia que tiene para entender el desarrollo de este trabajo, diremos algunas palabras relativas a electrolitos y polielectrolitos sin ahondar mucho en el tema. En el presente trabajo, tanto el polímero como los iones metálicos forman electrolitos y polielectrolitos los cuales interactúan entre si para producir el material final. Las propiedades de este tipo de materiales esta controlada mediante la interacción entre estas especies cargadas.

En forma muy simple podemos decir que un electrolito es una substancia que conduce la electricidad(cargas) como resultado de su disociación en iones. Los electrolitos más comunes y familiares son las sales, los ácidos, las bases, etc., los cuales se ionizan en solución en diferentes tipos de solventes. Sin embargo, esto es solo una descripción muy burda ya que sales como el cloruro de sodio se comportan como electrolitos cuando están en fundido en ausencia de solventes, y el ioduro de plata se comportan como electrolito aún en estado sólido.

A pesar de que no es el propósito de este trabajo el entrar en detalles de este tipo de substancias, es muy importante desarrollar el conocimiento del comportamiento de estas especies iónicas en solución ya que tiene gran relevancia tanto científica como tecnológica. Por ejemplo, es un problema actual investigar el papel que tienen los iones metálicos en los procesos biológicos, el uso del tiosulfato de sodio en el desarrollo de películas fotográficas, el uso de agentes acomplejantes (como los fosfatos) como suavizadores del agua, etc. En estos problemas, es importante un conocimiento profundo de las propiedades de las soluciones iónicas y de la dependencia de éstas con la concentración.

## I-2 Interacción entre Polielectrolitos e Iones Metálicos

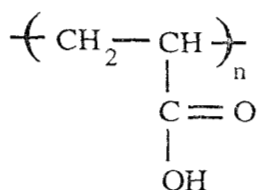
Mucho trabajo ha sido realizado en tratar de entender la interacción entre iones metálicos y ligandos simples[9,20], y dentro de este tema esta un área cuya importancia está creciendo significativamente y la cual trata de la interacción entre iones metálicos y ligandos poliméricos, ya sea naturales (como por ejemplo proteínas) o sintéticos. Respecto a este último tema, la interacción entre iones metálicos y ligandos poliméricos sintéticos, su importancia esta creciendo debido al tipo de aplicaciones que esta teniendo. Es conocido que en este tipo de interacción hay esencialmente dos mecanismos para la unión entre los iones metálicos a los iones poliméricos: uno es de naturaleza electrostática, y otra que involucra la formación de un enlace covalente.

Los Polielectrolitos pueden ser definidos como macromoléculas las cuales contienen grupos ionizables a lo largo de la cadena principal. Estos materiales no son extraños a la naturaleza ya que muchos materiales biológicos tales como la goma arábica, el agar, las proteínas en si mismas, pertenecen a esta familia. Estos han sido ampliamente usados como agentes de acoplamiento y estabilizadores en tecnologías de procesamiento de óxidos metálicos, pero también han sido empleados para la producción de composites de alta ingeniería del tipo híbrido orgánico-inorgánico.

Uno de los tipos de polielectrolitos sintéticos más importantes son los llamados polímeros carboxílicos. Estos polímeros contienen el grupo carboxilo (-COOH) unido a un grupo alquil (R-COOH) o a un grupo aril (Ar-COOH), produciendo un ácido orgánico. Los ácidos policarboxílicos son más débiles que muchos de los ácidos inorgánicos, como sulfúrico, clorhídrico, nítrico, etc., pero más fuertes que ácidos

orgánicos derivados de alcoholes. Debido a esto, soluciones acuosas de estos ácidos pueden transformarse fácilmente en las sales correspondientes.

El comportamiento químico de estas sustancias está determinado por el grupo carboxilo (-COOH), el cual está constituido por el grupo carbonilo (C=O) y el grupo hidroxilo (-OH) el cual es susceptible de reaccionar como consecuencia de la pérdida de H<sup>+</sup> o por sustitución de otro grupo. La presencia del grupo carbonilo es definitiva en la reactividad del grupo hidroxilo. Un ejemplo típico de ácidos carboxílicos es el Poli-Ácido Acrílico (PAA)[10], cuya estructura molecular es mostrada en la Fig. 2 y que será discutido en detalle en las próximas secciones



**FIGURA 2**

Fórmula química del poli-ácido acrílico

Este no es el único tipo de polímero el cual tiene grupos ionizables ya que existe una amplia variedad de sustancias que tienen un tipo de grupo ionizable, o aún dos tipos de grupos ionizables, uno positivo y otro negativo: estos son los llamados polímeros zwitteriónicos en donde un ejemplo típico son las poli sulfobetainas las cuales son muy importantes debido a sus amplias aplicaciones.

Una de las aplicaciones industriales más importantes de los polielectrolitos es en el diseño de métodos adecuados para la estabilización de dispersiones de partículas de óxidos metálicos. Las dispersiones son de gran importancia en la industria en actividades como: en la dispersión de pigmentos para pinturas, tintas de impresión, difusores, incorporación de rellenos cerámicos como elementos reforzantes en hules y termoplásticos, en la preparación de polvos en la industria farmacéutica y para la industria cosmética. Aún en sistemas biológicos como la sangre, la interacción entre los iones metálicos y los polímeros (como proteínas) son importantes para entender los mecanismos y funciones de este tipo de sistemas.

La estabilización de partículas de óxidos metálicos usando polímeros es muy antigua. Los métodos para la preparación de tintas data del antiguo Egipto alrededor de 2500 años AC. Esta tintas primitivas pero ingeniosas, se preparaban mezclando negro de carbón con una solución de un estabilizador polimérico natural como la caseína de leche, la albúmina de huevo, la goma arábiga, etc. Otro ejemplo recientemente descubierto es el uso de goma (baba) de nopal para estabilizar los pigmentos en las pinturas prehispánicas encontradas en Cacaxtla, México.

Uno de los pioneros en el uso de polímeros para estabilizar partículas metálicas fue Michael Faraday (1857) quien observó que dependiendo de la presencia o ausencia de gelatina, un sol de oro podía agregarse cuando se le añadió cloruro de sodio.

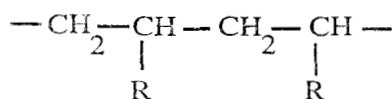


## CAPÍTULO II

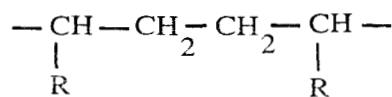
### PRINCIPIOS DE POLIMERIZACIÓN

Antes de mencionar las diferentes técnicas de polimerización que existen, se pueden clasificar las estructuras de los polímeros de acuerdo a su configuración, o sea en base a la formación de las cadenas poliméricas que en la mayoría de los casos provoca muchas irregularidades estructurales durante su formación, que, puede ser al inicio, durante o al final las cadenas. La formación de ellas es variable, algunas de ellas las pueden verse en la Figura 3 (formación cabeza-cabeza, cabeza-cola, cola-cola)[17], otros factores importantes en la formación de estas son:

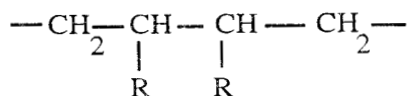
El enlace, que puede ser sencillo o doble, la configuración cis o trans de cada molécula la cual esta relacionada con la orientación espacial de sus grupos o átomos en el espacio y que es conocida como la tacticidad. En las Figuras 4 y 5 pueden apreciarse las configuraciones cis y trans.



Representación gráfica de una unión Cabeza-a-Cola.



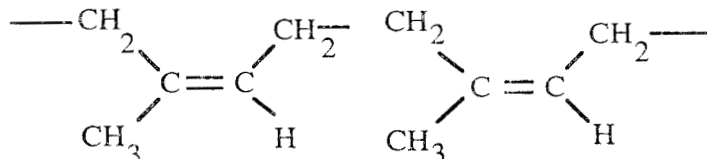
Representación gráfica de una unión Cabeza-a-Cabeza.



Representación gráfica de una unión Cola-a-Cola.

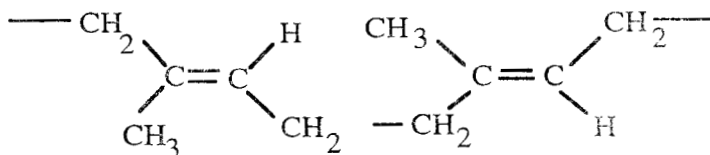
### FIGURA 3

Se observan en estas figuras los principales tipos de enlace durante la formación de las cadenas poliméricas.



### FIGURA 4

Representación gráfica de una Configuración 1,4 cis.



### FIGURA 5

Representación gráfica de una Configuración 1,4 trans.

Se observa en las figuras 4 y 5 la isomería geométrica que presentan en la cadena, ya que cada carbono del doble enlace contiene sustituyentes diferentes.

La tacticidad es una característica de las cadenas poliméricas. Cuando los grupos o átomos están en el mismo lado del esqueleto de la cadena, la estructura se denomina isotáctica. Si existe una alternancia en los grupos o átomos laterales la estructura se llama

sindiotáctica. Finalmente cuando no existe ningún orden en la colocación de los átomos o grupos laterales se le llama a la cadena atáctica. En la Figuras 6 y 7 se muestran los casos isotáctico y sindiotáctico.

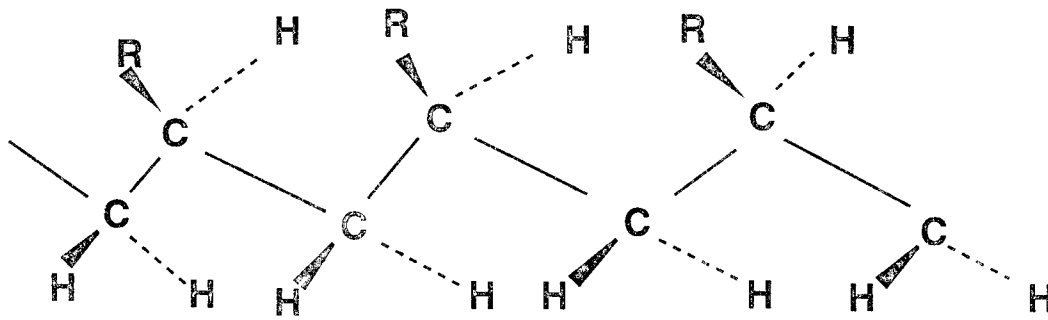


FIGURA 6

Un polímero es isotáctico cuando el monómero contiene un átomo de carbono de la cadena principal con dos sustituyentes diferentes que muestran la misma configuración estérica para un observador que camina a lo largo de la cadena.

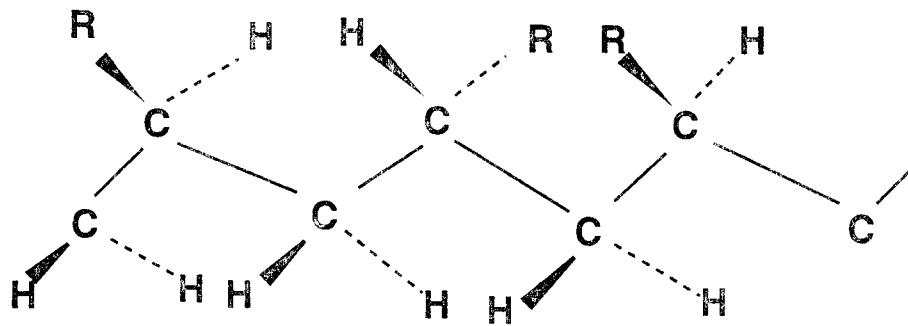


FIGURA 7

Se tiene un polímero sindiotáctico cuando los dos sustituyentes se presentan alternativamente con dos configuraciones estéricas opuestas.

Una vez que se han descrito brevemente las estructuras químicas de los polímeros, mencionaremos los fundamentos de las diferentes técnicas de polimerización empleadas para producir los diferentes tipos de polímeros. Los procesos mediante los cuales pueden llevarse a cabo la polimerización pueden clasificarse en: polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en emulsión y polimerización en suspensión[7].

## **II-1. Polimerización en Masa**

La polimerización en masa se efectúa en ausencia de disolvente, es iniciada ya sea por calor o por algún iniciador apropiado. Conforme transcurre la reacción el medio de reacción se va volviendo cada vez más viscoso debido a la presencia de cadenas poliméricas cada vez de mayor tamaño. En general, cuando la conversión ha avanzado considerablemente, la viscosidad aumenta significativamente y la única limitación al proceso de reacción es la difusión de monómero en el medio de reacción. Puede suceder que el polímero no sea soluble en su propio monómero y en ese caso se observa una precipitación del material polimérico.

Este procedimiento de polimerización proporciona polímeros bastante poli dispersos, o sea con distribución muy ancha en los pesos moleculares ya que el medio de reacción, al hacerse más viscoso, dificulta la agitación y produce un calentamiento no uniforme. Además, la mayoría de estas reacciones de polimerización resultan ser exotérmicas, y la generación de calor producido favorece la reacción de polimerización acelerándola, por lo que en ocasiones el sistema puede volverse explosivo.

El método se emplea para obtener directamente el polímero con una forma específica ya que el sistema pre-polimerizado puede vertirse en un molde para terminar la reacción. Esta polimerización se puede llevar a cabo con monómeros de bajo punto de ebullición y en algunos casos bajo presión.

## **II-2. Polimerización en Solución**

La polimerización en solución se efectúa cuando el monómero es soluble en un disolvente. Este tipo de polimerización en solución da polímeros con buena homogeneidad desde el punto de vista del grado de polimerización, o sea da una distribución de pesos moleculares relativamente angosta. Este método exige, sin embargo, una cantidad de disolvente considerable lo cual incrementa el costo del producto; este disolvente reduce la viscosidad del medio de reacción pero que finalmente hay que retirar del polímero.

El disolvente retirado hay que purificarlo para volverlo a usar en este proceso lo cual incrementa el costo del producto. Este método tiene la ventaja de que limita la temperatura de reacción ya que no puede ser mayor que la temperatura de ebullición del disolvente; si se opera con disolventes de bajas temperaturas de ebullición, se pueden obtener polímeros de pesos moleculares muy elevados, sobre todo cuando la reacción de polimerización es muy exotérmica. Este tipo de polimerización se emplea sobre todo cuando el polímero final va a aplicarse en forma disuelta, como en el caso de adhesivos o barnices.

### **II-3. Polimerización en Emulsión**

La polimerización en emulsión se lleva a cabo, como su nombre lo indica, en emulsión en donde el medio de dispersión es generalmente agua y en la fase dispersa es donde se lleva a cabo la reacción de polimerización. El usar agua en lugar de disolventes costosos es una reducción considerable en el costo del proceso.

Los monómeros al ser generalmente insolubles en el agua, se emulsionan mediante el uso de un agente emulsificante (como jabones alcalinos, oleatos de amonio, aceites y alcoholes grasos sulfonados alcohilo-naftaleno, sulfato de sodio, etc.) y en presencia de coloides protectores (como alcoholes alifáticos o aromáticos, aminas, etc.), reguladores del pH y de un iniciador soluble en el medio acuoso (como agua oxigenada, persulfatos, perboratos, etc.).

La polimerización en emulsión ha tenido un gran desarrollo, sobre todo para la preparación de ciertos elastómeros y de ciertos copolímeros. Sin embargo tiene el inconveniente de dar polímeros en los cuales es difícil de separar las impurezas correspondientes a los productos que facilitan la emulsión (emulsificantes, protectores, agentes reguladores del pH, etc.), que se añade inicialmente en cantidades bastante importantes en el medio reaccionante.

## **II-4. Polimerización en Suspensión**

La polimerización en suspensión se lleva a cabo cuando el monómero se dispersa en un medio acuoso en volúmenes relativamente grandes utilizándose como únicos agentes estabilizantes: gel, almidón, derivados celulósicos, alcohol poli vinílico, sales minerales etc., los cuales impiden la coalescencia de las gotas del monómero. El iniciador debe de ser soluble en el monómero y no en el medio dispersante. Para estabilizar se usan generalmente peróxidos orgánicos; adicionalmente la presencia del agua como medio dispersante facilita la eliminación del calor desprendido en el transcurso de la polimerización. Durante el proceso de polimerización, el volumen inicial del monómero no cambia y la viscosidad de las gotas crece hasta que se hacen sólidas.

El polímero se presenta finalmente en forma de “perlas” fáciles de lavar las cuales retienen pocas impurezas debido a su pequeña superficie específica; es necesario, sin embargo, eliminar perfectamente el agente tenso activo por medio de un electrólito fuerte.

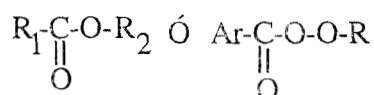
## **II-5. Iniciadores de los Procesos de Polimerización**

Una vez que hemos hablado sobre los procesos mediante los cuales pueden llevarse a cabo la polimerización, hablaremos sobre las técnicas químicas mediante las cuales puede llevarse a cabo la unión entre los monómeros, pero para esto hay que decir unas pocas palabras sobre los diferentes tipos de iniciadores más comunes y los mecanismos mediante los cuales inician la reacción de polimerización.



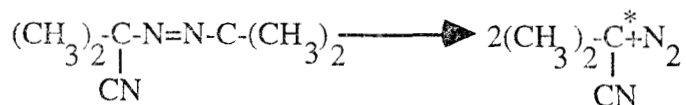
Un iniciador es un compuesto capaz de producir cierta descomposición (como en el caso de radicales libres) generada principalmente por elevación de la temperatura. Su empleo asegura la unión química entre las moléculas llamadas monómeros las cuales van a formar la cadena polimérica.

Existen varias clases de iniciadores, entre los más comunes están los peróxidos, siendo el más sencillo el agua oxigenada  $H_2O_2$ . Existen otros peróxidos ampliamente empleados como el hidropéroxido de ter-butilo ( $R-O-OH$ ), los peróxidos de dialkilos ( $R_1-O-O-R_2$ ), como el peróxido de diterbutilo, los peróxidos de diarilos ( $Ar_1-O-O-Ar_2$ ) como el peróxido de benzoilo el cual es uno de los más empleados. Los per-ésteres son también empleados como:



siendo un ejemplo el per benzoato de t-butilo, el persulfato de potasio y otros. Todos estos compuestos se descomponen bajo la acción de calor y dan radicales por roturas del enlace O-O.

Otra clase importante de iniciadores son los llamados compuestos "azo". Estos compuestos azoicos son de la forma  $R-N=N-R$ . Estos se descomponen con eliminación de una molécula de nitrógeno. El más conocido es el 2,2 azo iso butilo nitrilo (AIBN) como puede observarse en la reacción.

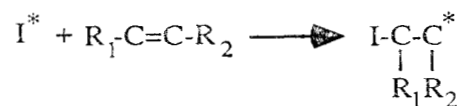


Cada iniciador está caracterizado por su estabilidad, o sea por el tiempo de vida media, que no es más que el tiempo necesario para que se descomponga la mitad de la cantidad inicial del iniciador en una reacción. Este tiempo depende de la temperatura, ya que la elevación de ésta proporciona la energía necesaria para su descomposición; así la velocidad de descomposición es mayor a medida que la temperatura se eleva.

Hablaremos ahora de algunos uno de los procesos químicos involucrados en la formación de la cadena polimérica; esto es la polimerización por radicales libres, y la polimerización iónica (aniónica y catiónica).

## **II-6. Polimerización por Radicales Libres**

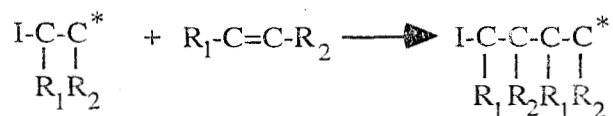
La técnica llamada polimerización por radicales libres es una reacción que, como su nombre lo indica, se inicia por la generación de un radical libre, o sea de una molécula o parte de una molécula en donde uno o varios de sus átomos tienen electrones de valencia, que no están cargados eléctricamente y que están desapareados entre ellos. Cuando un radical libre es generado, la doble ligadura de un monómero se abre uniéndose al radical libre; el radical libre se transfiere al extremo libre del monómero. Este proceso se repite formándose una cadena de monómeros unidos entre sí por uniones del tipo covalente. En este tipo de enlace se forma entre cada molécula debido a el rompimiento del enlace  $\pi$  de cada monómero, ya que este enlace es más débil que el sigma  $\sigma$ . En la reacción I, es posible observar este mecanismo de iniciación de la reacción de polimerización por la generación de un radical libre. El radical libre es indicado por el asterisco.



### REACCIÓN I

Proceso de Iniciación en una Reacción de Polimerización por Radicales Libres en donde el asterisco indica el radical libre.

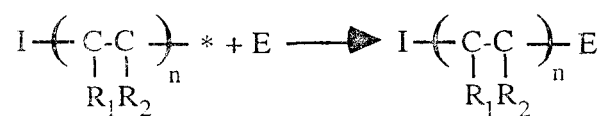
La Reacción II muestra el proceso de propagación en donde se abre la doble ligadura del compuesto monomérico y se une al radical libre ya formado, transfiriéndose éste al extremo libre del monómero recién unido a la cadena.



### REACCIÓN II

Proceso de Propagación en una Reacción de Polimerización por Radicales Libres.

La Reacción III muestra el proceso de terminación en donde se le añade al sistema de reacción un compuesto, en general rico en protones para terminar la reacción de polimerización. Esta no es la única forma de terminar el crecimiento de la cadena polimérica, ya que ésta puede detenerse por combinación entre dos cadenas que tengan cada una de ellas radicales libres.



### REACCIÓN III

Proceso de Terminación en una Reacción de Polimerización por Radicales Libres.

La forma en como se puede llevarse acabo la descomposición de los compuestos iniciadores para la formación de radicales libres es variable. En muchos casos es por descomposición térmica; esta es la forma más frecuente de polimerización a nivel industrial. Por ejemplo, el azo-metano se descompone a 400°C para formar el radical libre; esto es mostrado en la Reacción IV.



### REACCIÓN IV

Formación de un Radical Libre en el azo-metano por acción de la Temperatura.

Existe también la descomposición fotoquímica. La fotólisis de los metales alcalinos y del iodo alquilado pueden dar radicales libres; en la Reacción V es posible ver un ejemplo para el ioduro de metilo.



### REACCIÓN V

Formación de un Radical Libre en el Ioduro de Metilo por acción de la Luz.

También es posible generar radiales libres por medio de la reacción entre metales con halogenuros orgánicos. En la Reacción VI se observa como la plata reacciona con el cloruro de tri-fenil carbono para producir cloruro de plata y el tri-fenil carbono con la formación de un radical libre.



### REACCIÓN VI

Formación de un Radical Libre con la Plata y el Cloruro de tri-fenil carbono.

La presencia de un radical libre es fundamental en la iniciación de la reacción de polimerización. Su estabilidad dentro del medio debe de ser suficientemente grande para que un cierto número de moléculas de monómero puedan reaccionar con él.

## II-7. Polimerización Iónica (Aniónica y Catiónica)

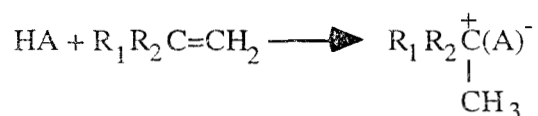
La reacción de polimerización en cadena puede proceder con iones en lugar de radicales libres como partículas propagadoras de la cadena, Estas pueden ser cationes o aniones dependiendo del tipo de iniciador empleado. Estos tipos de polimerización

corresponden a la polimerización iónica. La polimerización iónica se divide en dos tipos: la polimerización aniónica y la polimerización catiónica. La utilización comercial de la polimerización iónica es bastante limitada debido a su alta selectividad en comparación con la polimerización por radicales libres.

### II-7-1. Polimerización Catiónica

La polimerización catiónica es iniciada por un ácido. Este tipo de polimerización iónica es altamente selectiva. Esta selectividad es debida a los muy estrictos requerimientos para la estabilización de las especies propagadoras aniónicas y catiónicas. La polimerización catiónica esta esencialmente limitada a aquellos monómeros con sustituyentes donadores de electrones tales como los alcoxi, fenil, vinil, etc.

Los ácidos protónicos (o de Bronstead) pueden ser usados para iniciar la polimerización catiónica del doble enlace carbón-carbón por protonación de la olefina. El método depende de un ácido que sea lo suficientemente fuerte para producir una concentración razonable de especies protonadas como lo observamos el la Reacción VII.



#### REACCIÓN VII

Protonación por un ácido fuerte.

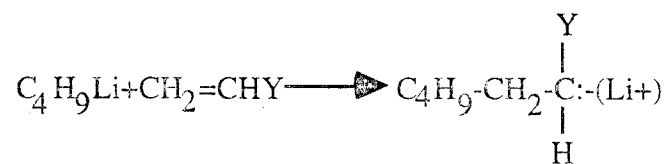
## II-7-2. Polimerización Aniónica

La polimerización aniónica es iniciada por una base. La polimerización aniónica esta esencialmente limitada a aquellos monómeros con substituyentes receptores de electrones tales como los nitrilo, carboxilo, etc. Este tipo de polimerización muestra muchas de las características de la polimerización catiónica, aunque hay algunas diferencias. La polimerización aniónica sucede rápidamente a bajas temperaturas, sin embargo no son tan sensibles a la temperatura como la polimerización catiónica.

Existe una amplia gama de iniciadores para este tipo de polimerizaciones. Entre estos podemos mencionar las amidas metálicas iónicas o covalentes como  $\text{NaNH}_2$  y  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , alcóxidos, hidróxidos, cianinas, fosfinas y aminas, compuestos organometálicos como  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ . La iniciación generalmente involucra la adición de una base nucleofílica como se muestra en la Reacción VIII.

El mecanismo de esta polimerización se lleva a cabo por ataque directo de una base de Lewis, la cual es una substancia que aporta o suministra un par de electrones para formar un enlace covalente coordinado sobre el doble enlace del monómero, dando así una transferencia del electrón de un donador activo al doble enlace de monómero formándose un anión-radical capaz de iniciar, separada o simultáneamente, una polimerización por un radical iónico.

La fuerza básica necesaria para la iniciación de una reacción de este tipo depende esencialmente de la reactividad propia del monómero, de la temperatura, de la polaridad del disolvente y de la naturaleza del ion asociado (llamado a menudo contra-ión). Estas polimerizaciones aniónicas son muy influenciadas por la naturaleza del enlace carbono-metal alcalino.



### REACCIÓN VIII

Formación del radical usando una base fuerte.

La polimerización aniónica constituye un método para la obtención de polímeros altamente monodispersos y de copolímeros en bloque o injertados, estos mecanismos no son puramente de naturaleza iónica sino que también participa el fenómeno de coordinación.



## **CAPÍTULO III**

### **POLI-ÁCIDO ACRÍLICO Y EUROPIO (III)**

En este capítulo nos enfocaremos en discutir algunas propiedades del ácido acrílico, del poli-ácido acrílico y del europio (III) ya que estos son los materiales precursores para obtener el material deseado. Debido a que, como ya hemos mencionado anteriormente, queremos unir químicamente los iones de europio (III) con algunos grupos funcionales de la cadena polimérica, tenemos que escoger apropiadamente el monómero que será utilizado para sintetizar el polímero.

#### **III-1 El Ácido Acrílico (AA)**

Como ya mencionamos anteriormente, el ácido acrílico[10] es de los compuestos llamados carboxílicos. Estos pueden ser ionizados simplemente ajustando el pH de la solución: cuando un grupo carboxílico está en un medio básico, éste es desprotonado quedando cargado negativamente, permitiendo que un catión sea unido a este grupo para formar el carboxilato del metal correspondiente.

Con esto en mente, la idea es hacer reaccionar el ácido acrílico con los iones metálicos (los cuales se pretende incorporar en el polímero) y un vez modificado el monómero efectuar el proceso de polimerización para obtener el polímero. Es importante mencionar que la reactividad del ácido acrílico se modifica cuando se le incorporan los cationes; esto tiene que ser tomado en cuenta en el proceso de síntesis. El tipo de unión entre el ácido acrílico y el ion metálico será discutido más adelante.

Propiedad	Ácido Acrílico (AA)
Fórmula	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$
Peso Molecular	72 g/mol
Punto de Fusión (°C)	13, 12.5, 13.5 ± 0.5
Calor de Fusión (a 13 °C)	2.66 Kcal/mol
Presión de Vapor, °C (mm Hg)	27(5), 66(40), 103(200)
Punto de Ebullición, °C (mm Hg)	141(760)
Solubilidad en Agua (25 °C)	Miscible
pK <sub>a</sub> (Monómero)	4.26
pK <sub>a</sub> (Polímero)	4.75
Constante de Disociación	$5.50 \times 10^{-5}$
Densidad (a 20 °C)	1.05 g/ml
Índice de Refracción	1.4224 (a 20°C), 1.4185 (a 25°C)
Calor de Polimerización	18.5 Kcal/mol

**TABLA 3-I**

Se muestran algunas propiedades físico-químicas del ácido acrílico

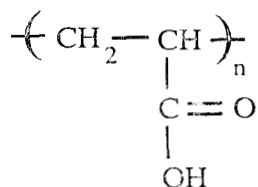
Como podemos ver en la Tabla 3-I el punto de fusión del AA está en un rango de  $13^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ , esta propiedad nos dice que este monómero debe estar siempre por encima de esta temperatura para tenerlo en fase líquida, de lo contrario, a una temperatura menor que  $13^{\circ}\text{C}$ , éste está en una fase sólida en la cual el inhibidor puede separarse del monómero y crear regiones de monómero sin inhibidor. Para poder utilizar el monómero de AA debe estar lo más puro posible, o sea libre de impurezas (agua, algún dímero, etc.). Esto quiere decir que el monómero de AA debe ser purificado por destilación.

### **III-2 El Poli Ácido Acrílico (PAA)**

Como ya mencionamos anteriormente, los polímeros de tipo carboxílicos pueden reaccionar con iones metálicos para formar poli-sales carboxílicas del metal correspondiente. En esta forma el ion metálico queda distribuido homogéneamente en el interior del material polimérico, evitando los efectos de segregación los cuales favorecen la presencia de cúmulos (clusters) los cuales reducen la eficiencia de la propiedad óptica que se desea obtener, ya que reducen significativamente la interacción entre el polímero y el ion metálico. Adicionalmente permite estabilizar la dispersión de los iones metálicos en el medio polimérico.

Quizás el polímero carboxílico más importante es el poli-ácido acrílico el cual, como ya mencionamos, tiene la estructura mostrada en la Figura 8. El comportamiento de este polímero está determinado por el grupo carboxilo ( $-\text{COOH}$ ) el cual, como ya dijimos, está constituido por el grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) y el grupo hidroxilo ( $-\text{OH}$ ); este último es susceptible de reaccionar como consecuencia de la pérdida de  $\text{H}^+$  o por sustitución con otro grupo. Sin embargo, la presencia del grupo carbonilo es definitiva en la reactividad del

grupo hidroxilo. Esta facilidad para atrapar iones metálicos es lo que hace del ácido acrílico y del poli-ácido acrílico materiales con una gran potencialidad.



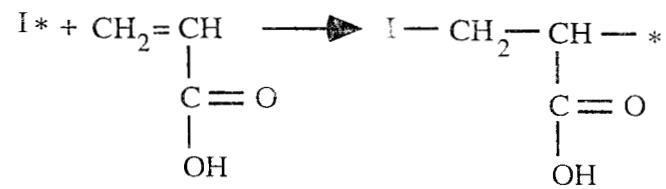
**FIGURA 8**

Fórmula química del poli-ácido acrílico

### III-2-1 Propiedades del Poli Acido Acrílico

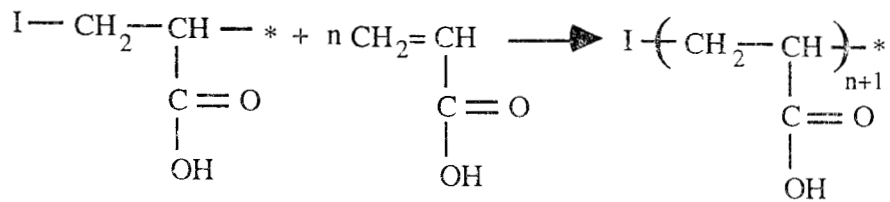
El poli-ácido acrílico es transparente e incoloro, con una temperatura de transición vítrea de 106 °C por lo que a temperatura ambiente es un plástico rígido, su densidad es 1.21 g/ml. El Poli Acido Acrílico (PAA) comercial es un polímero lineal atáctico (i.e. la distribución de su grupo principal esta al azar) y en consecuencia soluble en solventes polares como el agua, etanol, metanol, etilen glicol, y no soluble en solventes no-polares como el cloroformo, tetra-cloruro de carbono, hidrocarburos aromáticos, etc. En agua el PAA presenta una estructura en forma de zig-zag. El PAA isotáctico y sindiotáctico es mucho menos soluble en agua. Algunas de las aplicaciones del PAA están en la fabricación de pieles sintéticas, recubrimientos, pastas, resinas, floculantes, agentes dispersivos, etc. Sin embargo, una de las propiedades más importantes es que puede incorporar iones metálicos en sus grupos carboxílicos.

La reacción de iniciación para la síntesis del poli-ácido acrílico se muestra en la Reacción IX. mientras que en el mecanismo de la Reacción X se muestra la etapa de propagación para producir la cadena polimérica.



### REACCIÓN IX

Reacción de iniciación del poli-ácido acrílico por radicales libres.



### REACCIÓN X

Reacción de propagación del poli-ácido acrílico

### III-3 El Europio (III)

#### III-3-1 Propiedades del Europio (III)

Los elementos del grupo de las tierras raras[2,11] fueron obtenidos entre los años 40's y 50's con ayuda de procesos de intercambio iónico. Actualmente se conocen muchas de sus propiedades. Sin embargo quizá las aplicaciones más interesantes que han tenido, han sido por sus importantes propiedades ópticas. Los iones de tierras raras tienen emisiones luminosas en una amplia gama del espectro electromagnético. Las propiedades de estos elementos varían periódicamente según su número atómico y muchas de sus propiedades están relacionadas con su configuración electrónica.

A pesar de que existe una gran cantidad de trabajo realizado en halogenuros alcalinos dopados con iones de tierras raras, poco trabajo se ha hecho en matrices vítreas inorgánicas dopadas con estos iones; aún más escasos son los trabajos que involucran el uso de matrices poliméricas dopadas con estos iones de tierras raras. Trabajos de investigación en estos campos de la ciencia muestran que en este tipo de sistemas es posible estudiar el fenómeno de conversión de energía luminosa de una longitud de onda en otra; este es un efecto importante científica y tecnológicamente por sus importantes aplicaciones. Por ejemplo es posible convertir luz UV en luz visible y viceversa; en el primer caso se usa generalmente iones de europio, mientras que para el segundo caso se usan iones de erbio. Es posible generar emisiones coherentes (del tipo láser) de iones de tierras raras para usarse en varias aplicaciones.

En este trabajo nos enfocaremos de un solo tipo de ion lantánido, el europio (Eu). El Eu tiene una configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^7 6s^2$ . Al igual que la mayoría de los lantánidos sus estados de oxidación son 2+ y 3+, aunque el

más estable es el 3+. Puede formar las siguientes sales: cloruros, óxidos, acetatos y carbonatos, todos estos con su estado de oxidación 3+.

Propiedad	Europio
Símbolo	Eu
Número Atómico	63 g/mol
Peso Atómico	151.96
Densidad	5.26 g/cm <sup>3</sup>
Estructura Cristalina	Cúbica Centrada en el Cuerpo
Conductividad Eléctrica	0.0112x10 <sup>6</sup> Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
Estados de Oxidación	2+, 3+

**TABLA 3-II**

Algunas propiedades del europio

El europio es generalmente incorporado en el medio en forma de ion  $\text{Eu}^{3+}$ , el cual pierde 2 electrones de la capa  $6s^2$  y uno de la capa  $4f^7$ . En la Figura 9 [11,12] se muestra un diagrama de los primeros niveles de energía asociados a la configuración electrónica  $4f^n$  para este ion; aquí podemos observar las líneas correspondientes a las primeras emisiones de este ion cuando es excitado con luz con número de onda mayor de  $17300 \text{ cm}^{-1}$ . Esta excitación llega a un primer nivel de alrededor de  $17600 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al  $^5D_0$ , siendo una de las primeras emisiones; aunque es posible observar también las emisiones desde los niveles  $^5D_1$  y  $^5D_2$  cuando se excita con luz de energía mayor de  $19100 \text{ cm}^{-1}$  o sea desde el  $^5D_1$  o excitando con luz de energía mayor de  $21500 \text{ cm}^{-1}$  o sea desde el  $^5D_2$ , sin embargo, estas emisiones son generalmente más débiles que las observadas desde el nivel  $^5D_0$ ; lo cual nos hace ver que las emisiones más intensas e interesantes para nuestro estudio son las que se observan en sistemas sólidos [14], las cuales corresponden a las

transiciones desde el estado  ${}^5D_0$ , mientras que las otras pueden ser menos intensas; particularmente en el  $\text{Eu}^{3+}$  el estado excitado  ${}^5D_0$  es no-degenerado [11], por lo que no puede ser separado por el campo de los ligandos ni por una gran transición como la  ${}^7F_0$ . Esta transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  es de carácter dipolar eléctrica, la cual sólo está permitida en medios de baja simetría, debido a las reglas de selección (que más adelante se comentarán); algo análogo sucede para la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ .

Por otra parte la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  es de baja intensidad ya que es afectada por el medio, aunque no es sensible al campo fuerte de los ligandos por ser de carácter dipolar magnética, la cual es debida a la interacción spin-orbita; así podemos observar y analizar cada una de estas transiciones de este ion de los niveles  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4,5,6}$ .

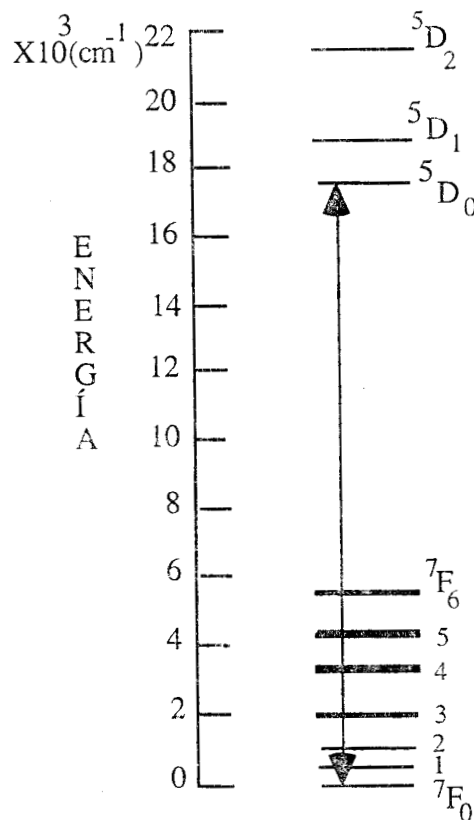
Los resultados teóricos para estas transiciones se pueden confirmar obteniendo los espectros de fluorescencia para este ion. Con los datos mostrados para este elemento, podemos verificar espectroscópicamente estas transiciones cuando estos iones de europio sean depositados en el interior de una matriz polimérica como la del PAA, que más adelante verificaremos experimentalmente.

Debido a la naturaleza trivalente del ion europio, este puede formar puentes entre cadenas poliméricas vecinas, produciendo un efecto de reticulación del material polimérico. Este efecto obviamente depende de la concentración de iones metálicos. Consecuentemente, la adición del ion metálico cambia también las propiedades mecánicas del poli-ácido acrílico.

La mayoría de los lantánidos presentan estados de oxidación  $2+$ ,  $3+$  debido a que tienen una estructura electrónica muy densa, aunque algunos de ellos también presentan estados de oxidación  $4+$  como en el caso del Ce, Pr y Tb; esto es debido a que se propone que hay una estabilidad adicional asociada con un conjunto de orbitales  $4f$  semi-llenos o



completamente llenos, mientras que la mayoría de éstos presentan configuraciones electrónicas del tipo  $5S^2 5P^6 4f^n$  y  $6S^2$  esto nos da como resultado que la oxidación más estable es 3+ debido a que cede dos electrones de la capa 6S y uno de la capa 4f [2]. El tamaño de los iones se hace progresivamente más pequeño a medida que aumenta su número atómico; este fenómeno es conocido como la contracción lantánida y es una de las características particulares que éstos presentan, siendo la causa principal de fenómenos muy interesantes y novedosos que estos elementos poseen, sobre todo cuando son radiados con energía electromagnética de alguna longitud de onda particular. Esto abre todo un campo de investigación en el campo de la óptica.



**Figura 9**

Se muestran los primeros niveles de energía de las principales transiciones del ion  $\text{Eu}^{3+}$ , los cuales presentan líneas de anchura más o menos homogéneas; las primeras de estas se verificarán experimentalmente más adelante.

## **CAPITULO IV**

### **Fundamentos Teóricos de las Técnicas Espectroscópicas**

En este capítulo estudiaremos los fundamentos en que se basan las diferentes técnicas espectroscópicas que serán usadas para caracterizar los materiales sintetizados. Estas técnicas proporcionaran información sobre la estructura molecular de los materiales y en particular sobre la forma en que el ion metálico queda unido al polímero. Adicionalmente, usaremos la espectroscopia luminiscente para estudiar los espectros de emisión del material cuando es excitado con radiación electromagnética de cierta longitud de onda.

Las técnicas que usaremos para este estudio son: Espectroscopia de Infra-Rojo con Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Espectroscopia Luminiscente. Cada una de estas técnicas aporta parte de la información y en su conjunto podemos tener una idea bastante aproximada de la estructura completa del compuesto polímero-ion metálico.

#### **IV-1 Fundamentos de la Espectroscopia Infra-Roja**

La Espectroscopia Infra-Roja (IR) [13], es una técnica de absorción en donde luz de una cierta longitud de onda se hace incidir sobre la muestra en cuestión; se detecta la luz no

absorbida por la muestra y de esta información es posible determinar el tipo de grupos químicos presentes en ella y con ello tener una información bastante precisa de la estructura de la molécula.

La región del espectro electromagnético normalmente usada para determinar en donde presenta el material las diferentes absorciones, se extiende de 4000 a 667  $\text{cm}^{-1}$ . La región de 12,500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  se llama infrarrojo cercano y la región de 667 a 50  $\text{cm}^{-1}$  se conoce como infrarrojo lejano. Al igual que en la espectroscopia ultravioleta, las absorciones que ocurren a menores longitudes de onda (alta frecuencia) corresponden a mayor energía.

De la mecánica cuántica sabemos que el número de onda  $\kappa$  es directamente proporcional a la energía absorbida  $\kappa = \frac{E}{hc}$  y ésta es inversamente proporcional a la longitud de onda  $E = \frac{hc}{\lambda}$  ;  $\lambda = \frac{1}{\kappa}$  .

Como es sabido, los átomos que forman una molécula están en constante movimiento vibratorio alrededor de sus posiciones de equilibrio. Debido a esto, podemos hacer un símil mecánico y considerar a la molécula como un sistema que contiene masas unidas entre sí mediante “resortes”. Tanto las masas como los resortes son diferentes, por lo que las frecuencias de vibración son diferentes para cada uno de los modos de vibración presentes en la molécula; las masas corresponden a los átomos los cuales son diferentes y los “resortes” a los enlaces químicos los cuales también son de naturaleza diferente.

Hay dos clases fundamentales de vibraciones para las moléculas : *stretching* o estiramiento, en la cual la distancia entre dos átomos vecinos aumenta ó disminuye, pero los átomos permanecen a lo largo de la misma línea original que los une, y *bending* o

deformación en donde la posición de los átomos varía pero ellos se mueven no a lo largo de la línea inicial que los une. Las vibraciones de estiramiento y de pandeamiento o deformación de un enlace ocurren a determinadas frecuencias las cuales están cuantizadas. Cuando un material es excitado con luz infrarroja de la misma frecuencia que la frecuencia de vibración del sistema átomo-enlace, éste absorbe la energía luminosa haciendo una transición a un estado de mayor energía. Desde un punto de vista clásico, esta energía se va en aumentar la amplitud de vibración del sistema. Cuando esa parte de la molécula vuelve del estado excitado al estado base, la energía que había absorbido es liberada en forma de energía luminosa de otra longitud de onda más calor que se disipa en el material en forma vibracional (o sea como fonones).

Cuando una determinada vibración es absorbida en el infrarrojo, ésta causa un aumento en la amplitud de vibración con un consecuente aumento en el momento dipolar de esa parte de la molécula. De modo que las moléculas que contienen ciertos elementos de simetría mostrarán espectros más simples, mientras que en el caso de moléculas más complicadas, éstas pueden presentar espectros con bandas de absorción más complejas, con posibles traslapes entre ellas; este tipo de mediciones se llevan a cabo en un espectrofotómetro, y la calidad de los espectros dependerá mucho de la resolución del equipo.

## **IV-2 Fundamentos de la Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.**

Al igual que en la técnica de Infra-Rojo, esta otra técnica espectroscópica es muy usada para hacer un análisis acerca del tipo de enlaces entre Carbonos, Oxígenos, e

Hidrógenos en un medio. Este tipo de técnica es llamada de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) [13]. Esta técnica también nos permite obtener información estructural de la muestra y puede completar la información obtenida por la Espectroscopia Infra-Roja lo cual permite tener una idea más detallada de las estructuras moleculares presentes en la muestra.

Los núcleos atómicos poseen un espín o momento angular. El momento angular total depende del espín del núcleo o número de espín  $J$ , que puede tomar los valores de 0, 1/2, 1, 3/2, .... El valor numérico del número de espín  $J$  se relaciona con el número de masa y el número atómico en la forma siguiente:

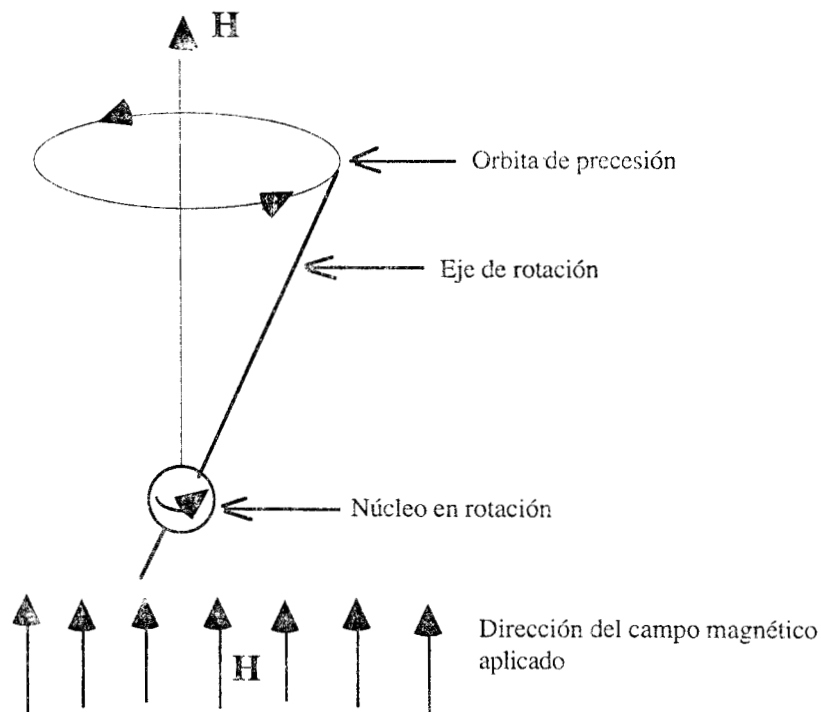
Número de Masa	Número Atómico	Número de Espín $J$
Impar	Par o Impar	1/2, 3/2, 5/2, ...
Par	Par	0
Par	Impar	1, 2, 3, ...

Como una carga eléctrica está asociada con el núcleo atómico, el espín del núcleo origina un campo magnético cuyo eje coincide con el eje del espín. Así el núcleo es equivalente a un pequeño imán con un momento magnético  $\mu$ . Todo el núcleo para el cual  $J > 0$  posee un momento magnético propio. El protón (hidrógeno) tiene un número de espín 1/2, mientras que el  $C^{12}$  y el Oxígeno  $O^{16}$  no son magnéticos y poseen  $J = 0$ .

Si un núcleo magnético es ubicado en un campo magnético uniforme, la proyección del momento magnético alrededor de la dirección del campo (dirección z) puede adquirir solo un número discreto de posibles orientaciones. Se dice que el sistema está cuantizado. La componente z del momento angular  $J_z$  puede tomar  $(2J + 1)$  orientaciones con respecto a la dirección del campo magnético aplicado. Así el protón (con  $J = 1/2$ ) puede adquirir solo una de las dos orientaciones posibles correspondientes a los niveles de energía  $\pm \mu H$  en un campo magnético aplicado y donde  $H$  es la magnitud del campo magnético externo. Para núcleos con  $J > 1/2$ ,  $J_z$  puede tener un número mayor de orientaciones cada uno con

una energía dada. Así el valor numérico de  $J$  indica el número de orientaciones que un determinado núcleo en la dirección  $J_z$  puede tomar en un campo magnético uniforme. Cada valor de  $J_z$  tiene una energía asociada. La transición que sufre un protón al pasar de una cierta orientación posible a otra, puede ser afectada por la absorción o disipación de energía dada por  $E = h\nu = 2\mu H$  donde  $\nu$  es la frecuencia de radiación electromagnética absorbida. Para protones en un campo magnético de 14,000 gauss, la frecuencia asociada a esta energía se ubica en la región de radio frecuencia alrededor de 60 megaciclos por segundo (60 MHz).

Sí la componente  $z$  del momento angular  $J_z$  esta cuantizada, el momento angular puede precesar alrededor de un eje paralelo a la dirección del campo. Como el núcleo posee rotación al aplicarle el campo, su eje forma un círculo perpendicular al campo aplicado; este efecto está ilustrado en la Fig. 10.



**Figura 10**

Precesión de un átomo con momento magnético  $\mu$  en un campo magnético  $H$

Un protón en un campo magnético estático externo puede alcanzar solo dos orientaciones que corresponden a las energías  $\pm \mu H$ . La orientación de menor energía corresponde al estado en que el momento magnético nuclear se encuentra alineado paralelamente al campo magnético externo, y la orientación de mayor energía corresponde al estado en que el momento magnético nuclear está alineado antiparalelamente (opuesto) al campo magnético externo. Es posible inducir transiciones entre dos orientaciones; la frecuencia  $\nu$  de radiación electromagnética necesaria para esta transición está dada por la expresión  $\nu = 2\mu H_0/h$ , donde  $H_0$  es la fuerza del campo magnético externo

Cuando la frecuencia de precesión del núcleo es igual a la frecuencia de rotación del campo magnético externo, el sistema está en resonancia. En condiciones de resonancia, el sistema absorbe energía, induciendo una transición de un valor del espín nuclear a otro. Así se tendrá resonancia nuclear (absorción ó emisión de energía) cuando un núcleo (con  $J > 0$ ) está ubicado en un campo magnético estable, sometido a una radiación electromagnética de frecuencia propia.

Con esta técnica verificaremos experimentalmente los cambios que presentan el material sintetizado con los iones al obtener sus espectros de RMN, los cuales se obtienen en intensidades en u.a.eje de las ordenadas (las cuales no se grafican) y en ppm en el eje de las abscisas.

### III-3 Fundamentos de la Espectroscopia Luminiscente

Uno de los fenómenos más importantes que en cierto tipo de materiales se presenta, es el llamado **fenómeno luminiscente**. Este fenómeno se presenta en materiales orgánicos e inorgánicos ya sea en estado sólido o líquido [3,14], en materiales

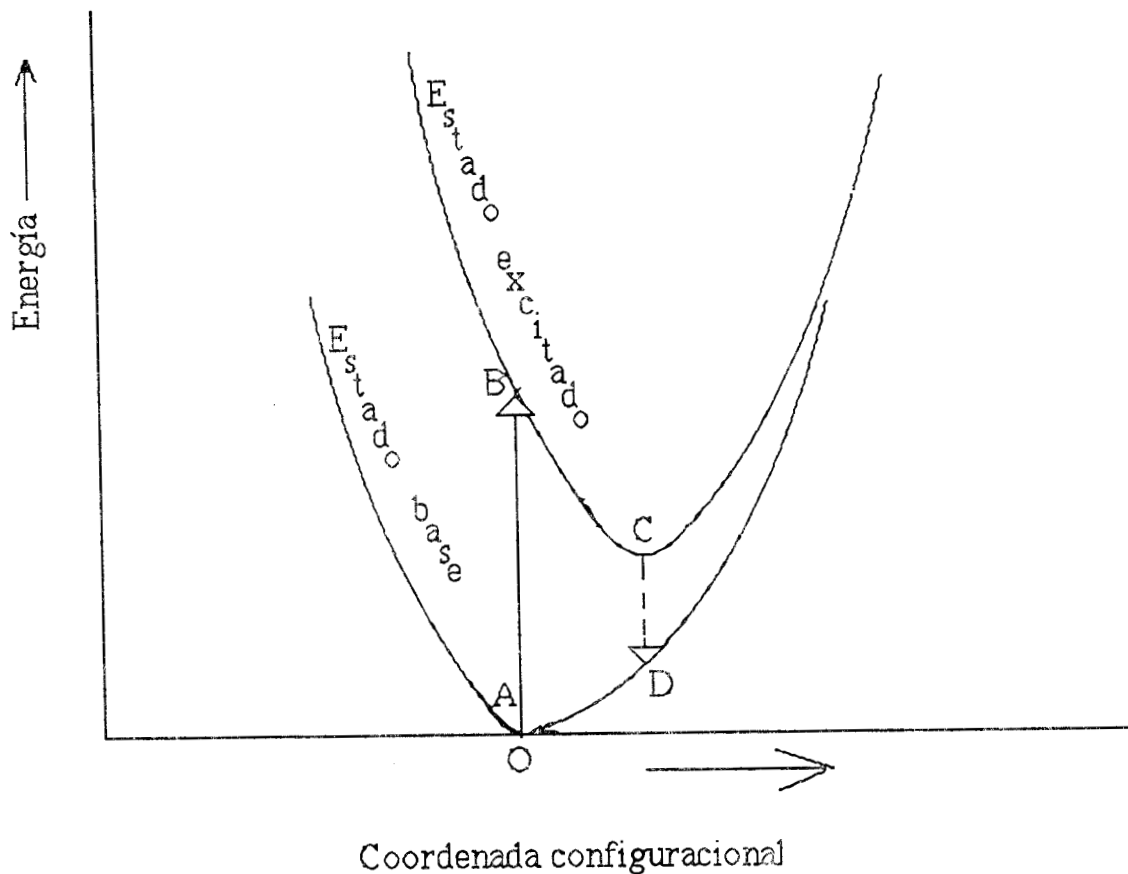
cristalinos o amorfos. Una de las formas de hacer que un material sea luminiscente es doparlo con átomos o moléculas ópticamente activas: unos de estos compuestos son las tierras raras. Este efecto es muy importante por la diversas aplicaciones que ya mencionamos al principio de este trabajo, el cual es de nuestro interés.

El fenómeno luminiscente es la emisión de radiación luminosa de un medio a otro en alguna zona del espectro electromagnético, como consecuencia de ser irradiado con radiación electromagnética de alguna apropiada longitud de onda. La radiación a cierta longitud onda incidente excita los átomos ópticamente activos del medio (en un material por ejemplo); estos permanecen excitados durante algún tiempo y luego decaen al estado base emitiendo radiación de alguna longitud de onda diferente a la incidente.

El fenómeno luminiscente se clasifica de acuerdo al tiempo en que los átomos ópticamente activos permanecen excitados: si estos átomos permanecen excitados por tiempos alrededor de  $10^{-3}$  milisegundos o menos, el proceso se llama fluorescencia. Por otro lado si el tiempo que permanece el átomo en el estado excitado es mayor de 1 milisegundo, el proceso se llama fosforescencia. Ya que el decaimiento es un proceso estadístico, estos tiempos corresponden al tiempo que dura la emisión después de que la excitación se suspende.

El fenómeno de luminiscencia puede ser entendido cualitativamente en tres procesos diferentes: el primero es cuando la absorción y la emisión de energía ocurre en el mismo lugar en la muestra el cual corresponde a lo que se llama un centro luminiscente. Para entender este primer caso usaremos el diagrama configuracional de Von Hippel [14,22] que describe cualitativamente este proceso.





**FIGURA 11**

Diagrama configuracional para los estados básico y excitado de un centro luminiscente.

La Figura 11 muestra un diagrama en el cual en el eje de las abscisas se gráfica la(s) coordenada(s) configuracional(es) la cual indica cualitativamente la posición de los iones alrededor del centro luminiscente (o sea especifica la distribución de los elementos en el medio que rodea al ion ópticamente activo), tanto para el estado base, como para el primer estado excitado de un centro luminiscente, mientras que en la ordenada se gráfica la energía total del sistema para ambos estados del centro luminiscente. Una suposición básica en la construcción de este diagrama es que las fuerzas que unen al centro luminiscente con los

iones vecinos obedece la ley de Hooke ( $F = -\kappa x$ ). De esta forma la energía potencial es una función cuadrática del desplazamiento respecto de la posición de equilibrio  $E = \frac{1}{2} \kappa x^2$  y de ahí la forma parabólica de las curvas mostradas en el diagrama configuracional de la Figura 11.

Denotaremos por A el estado de equilibrio del centro luminiscente; si éste absorbe radiación electromagnética, pasará del estado base a un estado excitado denotado por B. (en el diagrama se ha dibujado la transición  $A \rightarrow B$  en la vertical) Todo esto ocurre en un tiempo muy pequeño de tal manera que durante este tiempo el centro luminiscente no se mueve apreciablemente en el medio en el cual está inmerso. Este es el llamado principio de Frank-Condon[33]. Después de que el centro luminiscente ha llegado al estado excitado B, la distribución de iones se ajustan de tal manera que el centro ópticamente activo relaja hacia una nueva posición de equilibrio representada por C, cediendo parte de su energía en forma vibracional a la red, o sea como fonones, mediante un proceso no-radiativo que solo involucra la interacción del centro ópticamente activo con los elementos de la matriz o red que lo rodean. Una vez que este centro está en el estado C, éste vuelve a sufrir una transición hasta un estado denotado por D emitiendo energía electromagnética hacia el exterior.

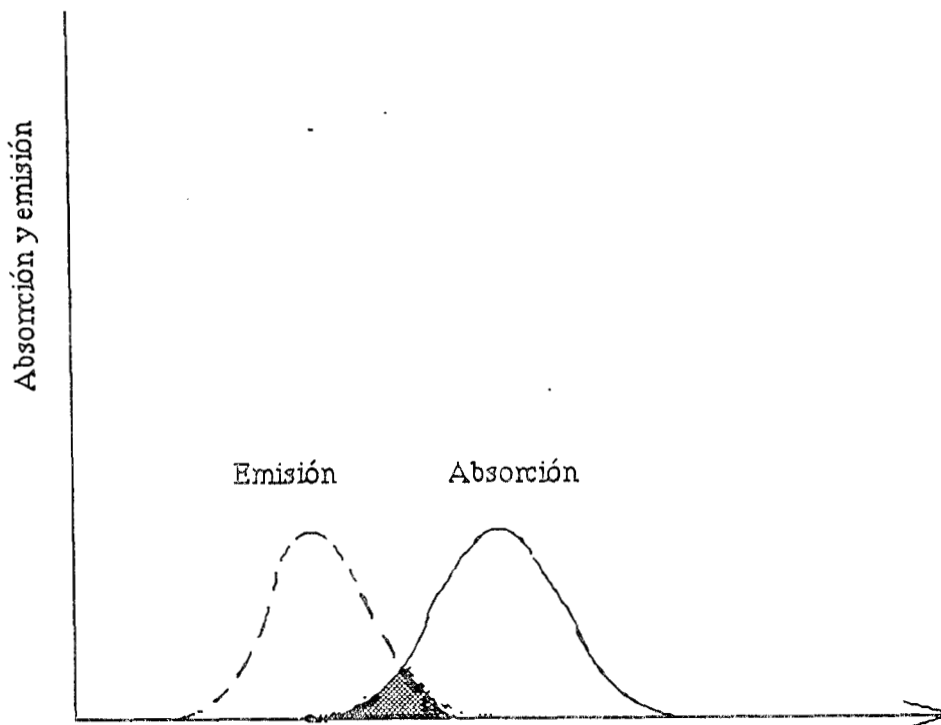
Por otra parte observamos una diferencia de energías entre la absorbida y la emitida por el medio, en donde la energía emitida en forma de fotones por el centro luminiscente es menor que la absorbida; esto nos indica que la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación emitida es mayor que la longitud de onda de la radiación absorbida. Esta diferencia de energía se conoce como el corrimiento de Stokes y depende mucho a las condiciones experimentales, esto es de la temperatura, la concentración, distribución y del tipo de iones, así como de medio que los rodea .

Finalmente el centro luminiscente regresa a su estado base A y durante este proceso no-radiativo emite energía en forma de luz. De esta manera el diagrama configuracional permite darnos una idea cualitativa de como ocurre el proceso luminiscente.

El segundo proceso luminiscente se presenta en sistemas que absorben energía de un centro luminiscente que esta en estado excitado, y la emisión correspondiente ocurre en otro centro luminiscente localizado en otra posición diferente del absorbedor. Desde que se crean los estados electrónicos excitados, hasta que la energía es disipada, durante todo este proceso la energía puede viajar dentro del material de un átomo o molécula a otro. A este proceso se le conoce como transferencia de energía. Este fenómeno ocurre en un gran número de materiales bajo ciertas condiciones; los mecanismos por los cuales se puede transferir energía en un material es de tres formas diferentes.

La primera es por foto-conductividad, mecanismo mediante el cual la radiación ionizante puede crear pares de electrones libres que pueden viajar en el material y transportar energía y carga. Este mecanismo está generalmente asociado con los procesos de conductividad eléctrica.

El segundo tipo básico corresponde al mecanismo de reabsorción radiativa que es cuando un centro absorbedor A emite un fotón después de ser excitado, y éste es reabsorbido totalmente por otro centro similar al primero ó por otro centro diferente el cual es llamado centro emisor E. Se puede decir que, una de las condiciones básicas para que haya un proceso de transferencia de energía es que la banda del espectro de emisión del centro absorbedor A se traslape con la banda del espectro de absorción del centro emisor E, como se muestra en la Figura 12.

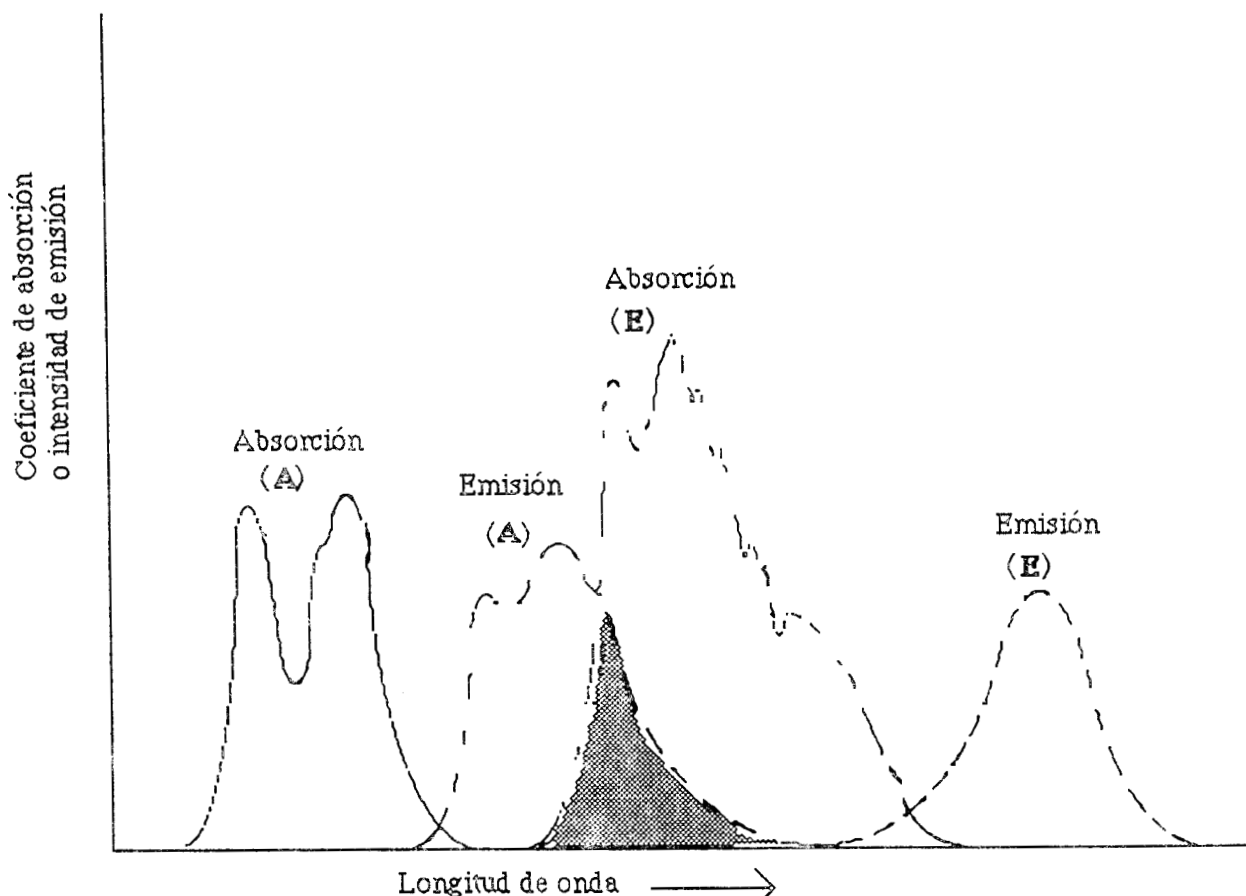


**Figura 12**

Se muestra el espectro de absorción y de emisión de una molécula mostrando un traslape.

El tercer proceso o tipo de mecanismo de transferencia de energía no-radiativa es mediante un proceso resonante. En este caso el proceso de transferencia de energía entre el centro absorbedor A y el emisor E puede visualizarse por un proceso mecánico-cuántico basado en el intercambio de un fotón virtual. Esto puede llevarse a cabo mediante la interacción de tipo multipolar, o sea interacción multipolo-multipolo, en donde ésta es de tipo Coulombiana y se da entre los electrones de cada uno de los iones de los centros A y E del sistema. Para que este proceso se lleve a cabo se requiere que el espectro de emisión del centro absorbedor A se traslape con el espectro de absorción del centro emisor E. Cuanto más grande sea este traslape (área), mayor será la probabilidad de que ocurra la transferencia de energía con un consecuente aumento en la eficiencia del proceso. En la

Figura 13 se representa esquemáticamente los espectros de absorción y emisión del centro absorbedor A y del centro emisor E.



**Figura 13**

Espectro de absorción y de emisión de un centro luminiscente absorbedor (A) y de un centro emisor (E), entre los cuales puede llevarse a cabo un proceso de transferencia de energía. El área sombreada representa el traslape entre el espectro de emisión de A y el espectro de absorción de E.

Aunque pudiera pensarse que la existencia de un traslape significativo entre los espectros de emisión de A y de absorción de E es la única condición importante para que se lleve a cabo la transferencia de energía entre los iones A y E, esta no es del todo suficiente. La distancia de separación entre cada uno de ellos resulta ser también un factor muy importante para que el proceso se efectúe; lo que se ha observado experimentalmente en

cristales de halogenuros alcalinos [23,32] que si la distancia es mayor de 30 Å entre ellos, difícilmente se puede llevar a cabo el proceso de transferencia de energía. Para el caso de otros medios, como es el caso de los polímeros, no se tiene información sobre la distancia que tiene que haber entre los centros luminiscentes debido al medio amorfo en que están el cual puede ser difícil de precisar teóricamente la distancia promedio entre los iones para que se lleve a cabo el proceso de transferencia de energía.

Otros tratamiento semi-clásicos que se han hecho sobre el fenómeno de transferencia de energía. El cual consiste en suponer que dos moléculas, A y E de la misma especie, están caracterizadas por un momento dipolar  $\mathbf{P}$  vibrando con frecuencia angular  $\omega$  y capaces de absorber o emitir radiación electromagnética de longitud de onda  $\lambda$ . Si las moléculas se tratan como dipolos eléctricos oscilantes y suponemos que la energía en análoga a la de un oscilador excitado con a una frecuencia  $\omega$  ésta, estará dada por la expresión:

$$E = \hbar \omega$$

Donde  $\hbar$  es la constante reducida de Planck, la ecuación anterior también es análoga a la energía de un fotón. Si una de las moléculas A es excitada, ésta emitirá radiación a cierta longitud de onda  $\lambda$  dentro de un intervalo promedio de tiempo  $\tau$ , el cual está dado por la expresión[34]:

$$\tau_A = \frac{\hbar c^3}{M \omega^3}$$

en donde  $c$  es la velocidad de la luz,  $M$  es el elemento de matriz de de iones por unidad de tiempo y  $\omega$  son la masa y la frecuencia de oscilación de la molécula A. Si la molécula

aceptora (no excitada E) se encuentra suficientemente cercana (menor o igual a 30 Å), la interacción entre sus campos dipolares permitirán que se transfiera energía entre A y E.

Por otro lado, si la energía de interacción entre los dos sistemas de los osciladores armónicos A y E es una interacción dipolo-dipolo y es del mismo orden de magnitud, entonces su energía electrostática U va como[34]:

$$U \sim \frac{M^2}{R^3}$$

donde R es una distancia crítica definida como aquélla para la cual la probabilidad por unidad de tiempo  $\tau_T$  que caracteriza la transferencia de energía entre A y E, que es igual a  $\tau_A$ .

Como resultado del acoplamiento entre las dos moléculas, la energía U puede ser entonces transferida entre A y E en un tiempo  $1/\omega$ . De aquí podemos concluir que el tiempo requerido para que se transfiera toda la energía E está dado por[34]:

$$\tau_T \sim \frac{E}{U\omega} \sim \frac{\hbar R^3}{M^2}$$

La expresión anterior fue derivada sobre la base de que las moléculas se caracterizan por un oscilador de una sola frecuencia, además de conocer la separación R entre ellas. Es un hecho experimental, sin embargo, que las líneas de absorción y de emisión tienen un ancho finito, lo cual obliga a considerar que los osciladores que caracterizan los centros A y E pueden oscilar en un intervalo de frecuencias.

Las bandas de absorción pueden variar considerablemente en lo que respecta a la longitud de onda e intensidad, las cuales dependerán de la estructura molecular del medio.

Es posible, en términos generales, hacer ciertas correlaciones entre la naturaleza de la transición electrónica y la magnitud de la intensidad de la absorción. Estas correlaciones se expresan, usualmente, en forma de las llamadas “reglas de selección” [15,16] las cuales predicen, en forma aproximada, cuales transiciones serán permitidas y cuales prohibidas y, en consecuencia, poder predecir cuales bandas serán intensas y cuales serán débiles. Dicho en otras palabras estos principios se basan en la probabilidad de que en un sistema atómico sufra una transición producida por una perturbación donde hay absorción y emisión de radiación electromagnética resulta nula, a menos que, que ocurran en estados cuyas funciones de onda inicial y final sean de paridad distintas. Para eso es necesario mencionar un poco acerca de estas reglas de selección.

Para la demostración de estas reglas [35] se requiere partir de las ecuaciones de Maxwell, de los potenciales escalar y vectorial, del campo eléctrico y magnético asociados a la radiación electromagnética y cuyas soluciones de estos se asocian al hamiltoniano de la solución de la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo.

*Regla de selección del espín.* Para que una transición sea permitida el número de electrones desapareados en el estado inicial debe ser idéntico al del estado final; si se trata de una transición de un solo electrón, su espín debe ser el mismo en los orbitales inicial y final.

*Regla de selección de Laporte.* Esta regla, formulada por Laporte, puede ser enunciada de formas distintas. Una manera de enunciarla es: Una transición es prohibida, si sólo implica una redistribución de electrones dentro de un mismo tipo de orbitales de una misma capa cuántica. Esta manera de expresar esta regla de selección es importante en lo que refiere a los espectros de metales de transición; muchas de las transiciones son del tipo *d-d*, o sea que implica a orbitales *d* de una misma capa cuántica; y tales transiciones son estrictamente prohibidas por la citada regla.



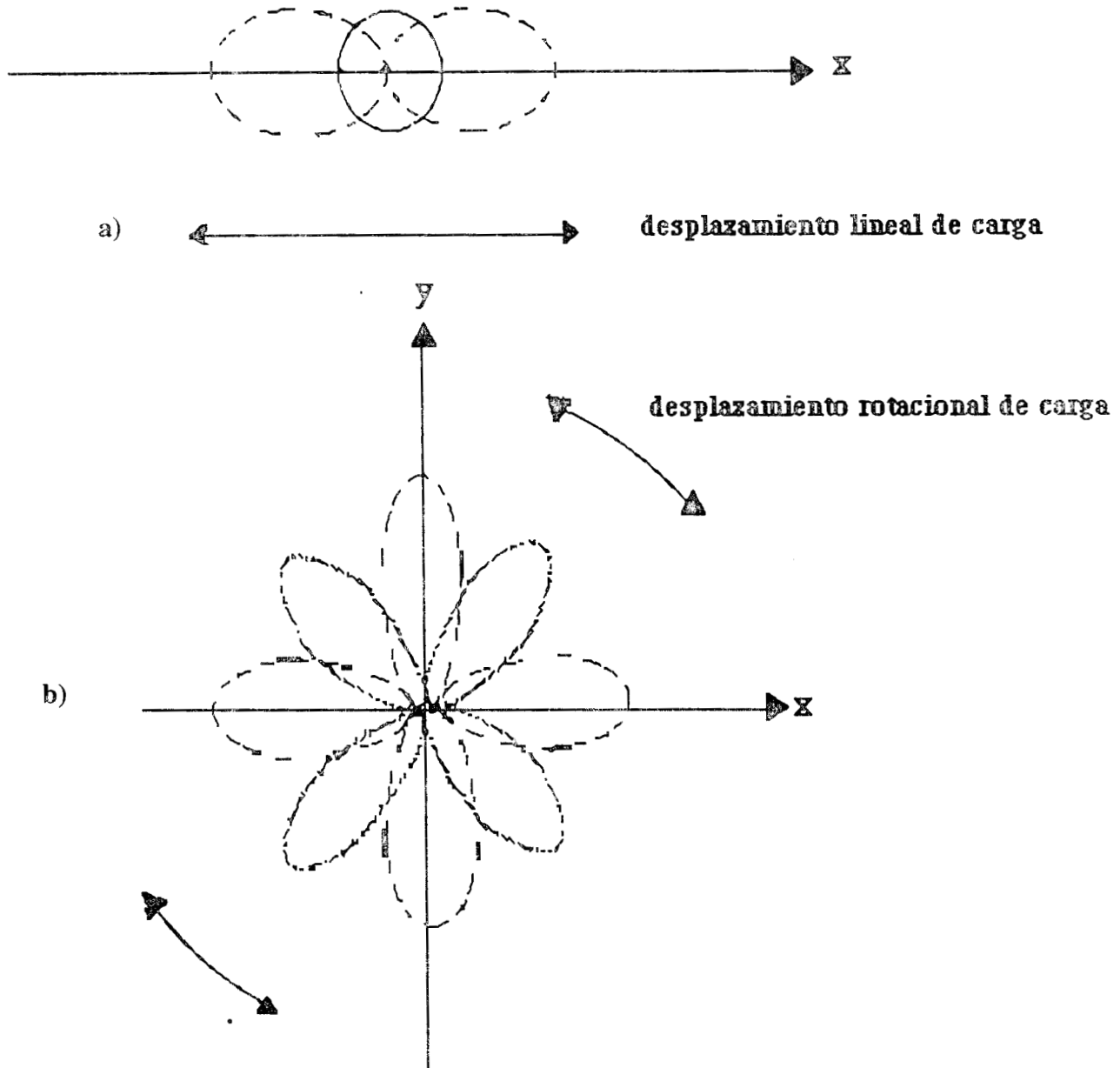
Para comprender la base teórica de estas reglas de selección es necesario saber qué, cuando ocurre una radiación electromagnética a una de longitud de onda fija e interacciona con una molécula, ésta es, potencialmente capaz de experimentar una transición electrónica de la misma energía.

La absorción de energía de la radiación por parte de la molécula es el resultado de la capacidad que tiene su vector eléctrico oscilante para inducir una transición en la molécula que corresponde a un desplazamiento de carga electrónica en el mismo sentido. Si se fija la dirección del vector eléctrico en la dirección del eje z por ejemplo, las transiciones que implican una redistribución de carga electrónica en la dirección z son las únicas que pueden ser activadas. La Figura 14 explica gráficamente este hecho. La magnitud que expresa este desplazamiento de carga electrónica se llama fuerza del dipolo de la transición; dicha transición es denominada del tipo *dipolo-eléctrico*.

Sólo aquellas transiciones electrónicas del tipo dipolo eléctrico que satisfaga a estas exigencias de desplazamiento de la carga electrónica serán excitadas por la radiación incidente (i.e. serán permitidas), las demás serán prohibidas. El hecho de que una transición sea permitida o prohibida es función exclusiva de las propiedades de simetría de los orbitales en cuestión. Una transición entre orbitales de la misma clase (por ejemplo dos orbitales *d*) no satisface estas exigencias y por lo tanto es prohibida; en otras palabras la fuerza del dipolo es cero.

En el caso de una transición permitida, se puede demostrar que la fuerza del oscilador de la transición es proporcional al número de onda y al valor de la fuerza del dipolo. Esta última depende del tipo particular de la transición considerada. Una transición permitida generalmente da valores altos para la fuerza del oscilador; pero algunas transiciones permitidas se originan, incluso, con valores pequeños de la fuerza del dipolo y dan bandas de intensidad muy bajas, anormales. En este aspecto la intensidad debe ser

considerada solo como una guía aproximada para reconocer la naturaleza de las transiciones.



**Figura 14**

Se muestran las transiciones tipo dipolo eléctrico permitidas y prohibidas (a) Permitidas: por ejemplo  $S \rightarrow P_x$  (b) prohibidas: por ejemplo  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$

La fuerza del dipolo está directamente relacionada con la función de onda de los orbitales iniciales y finales del electrón excitado. En la mayoría de los casos puede separarse la parte espacial y del spin de las funciones de onda y para este caso la fuerza del dipolo dependerá de dos factores: de las funciones espaciales y de las funciones de onda del espín. Esta última contiene dos funciones de onda ortogonales y puede ser anulada si ambas no son idénticas, o sea si cambia el spin del electrón.

En ciertas ocasiones no es totalmente válido suponer la separación entre la parte espacial y la parte del espín para estas funciones, ya que existen casos en donde hay una considerable interacción entre los efectos magnéticos provenientes del espín del electrón y de su movimiento orbital, este fenómeno se denomina interacción *espín-órbita*. Es posible entonces que el spin del electrón cambie como resultado de la transición sin que la expresión de la fuerza del dipolo sea nula; esto corresponde a una violación parcial de la regla de selección del spin dando como resultado una cierta intensidad a las transiciones formalmente prohibidas por la primera regla. Este fenómeno resulta ser de suma importancia para los elementos pesados, como los de la serie *4d* y *5d*.

# CAPÍTULO V

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### V-1 Destilación de Ácido Acrílico

El proceso general para la destilación del monómero de AA se puede llevar a cabo de varias formas; en todas ellas se debe tener precaución durante el procedimiento o técnica a seguir de no mezclar el monómero o no contaminarlo con algún otro disolvente como el agua por ejemplo, ya que esta puede ayudar a que polimerise el AA durante su destilación. Otros parámetros importantes que se tiene que considerar son la temperatura y la presión ya que éstos deben de permanecer constantes durante todo el proceso de destilación.

Una vez destilado el monómero de AA se debe mantener en un recipiente bien tapado para evitar que el monómero atrape la humedad del medio ambiente. Es conveniente usar el monómero recién destilado.

Una de las técnicas para la destilación del monómero de AA es vertir en un matraz de bola una cantidad de AA y colocarle al matraz un conector para termómetro y un refrigerante, así como también una trampa para secar o atrapar humedad y aplicar calor a el sistema. El monómero debe comenzar a ebulir a una determinada temperatura de tal manera que éste fluya por una columna de destilación; se debe tener cuidado de no elevar

demasiado la temperatura por encima de la temperatura de polimerización de este ácido para evitar que se polimerice; por esta razón es conveniente reducir la presión lo más posible para que éste ebulle a menor temperatura y así evitar que este polimerice. Al comenzar la destilación los primeros mililitros del destilado (llamado la cabeza) se desechan. Se debe tener cuidado en este momento de que la temperatura y la presión permanezcan constantes para poder obtener el monómero puro, de lo contrario se corre el riesgo de obtener el producto final contaminado, ya que algunas impurezas pueden estar presentes. Inicialmente el monómero puro contiene aproximadamente 250 ppm. de p-methoxyphenol como inhibidor.

Cuando este ácido entra en solución con algún tipo de sales y se lleva a cabo su polimerización, estas producen una neutralización parcial del polímero[17].

Este tipo de sales que pueden ser incorporadas a este ácido antes de su polimerización y en un medio acuoso como las divalentes o trivalentes; aunque cualquier sal-base puede formar un sistema de entrecruzamiento, o sea una cantidad excesiva de cationes en este polímero puede formar una estructura entrecruzada muy complicada. En este caso puede resultar difícil el saber que tipo de enlace se forma entre el polímero y los cationes.

En una solución las sales de este ácido pueden contener entre el 0.5 % y el 3 % de agua en solución al inicio de la reacción. Aún en estado anhidro, por lo que es conveniente evaporar la mayor cantidad de agua posible en una campana de extracción a una temperatura entre 100 °C y 150 °C, una vez que se ha formado el polímero.

Este tipo de materiales (polímero + sales) se hidrata conteniendo alrededor de un 25 % de agua o aún más, dependiendo del tiempo y de las condiciones ambientales.

Si se le agrega agua a este tipo de polímero, éste absorbe bastante la cual lo puede disolver o se puede la formar un gel blando difícil de disolverlo, esto dependerá del tipo y de la concentración de sal que se hayan depositado en él.

## V-1 Preparación de las Muestras

Con los conocimientos previos descritos anteriormente, se procedió a la preparación de una serie de muestras de poli-ácido acrílico dopado con diferentes concentraciones de  $\text{Eu}^{3+}$ . El ácido acrílico (Aldrich Chem.Co) se purificó mediante un sistema destilación a presión reducida del orden de  $10^{-3}$  torr [10] y a una temperatura de  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente, a 1 mol de éste monómero se le agrega, a temperatura ambiente, agua destilada desionizada en una relación molar 1:20. Posteriormente se le añade  $10^{-3}$  moles de persulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) (99+ Aldrich Chem. Co.) como iniciador. Para los materiales que contienen  $\text{Eu}^{3+}$  antes de agregar el iniciador, se le añade ciertas cantidades de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Óxido de Europio (III), 99% Aldrich Chem. Co.) molar a la solución (agua+AA) para tener las concentraciones apropiadas de europio en el polímero final, se disuelve totalmente este óxido metálico en la solución a temperatura ambiente y se añade ahora sí, a esta solución el iniciador.

Esta solución (AA o AA-Eu) se calienta a una temperatura entre  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 60 min. que es el tiempo necesario para llevar a cabo una polimerización por radicales libres en solución acuosa [7]. Después del tiempo de reacción el producto toma un aspecto gelatinoso (transparente, incoloro, viscoso, pegajoso); tiene una apariencia homogénea. Para secar el polímero de disolvente (agua); para esto se deposita en recipiente de teflón y se coloca en una estufa al vacío a una temperatura de  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  y a una presión de

$10^{-3}$  torr. durante 4 horas. En esta forma se obtiene un material seco de apariencia semi-rígida pero de fácil manejo.

La muestra seca es finamente molida en un mortero de ágata; esto es necesario porque, para hacer los experimentos de luminiscencia es necesario que la muestra sea sólida con una superficie homogénea (no tan rugosa) y transparente. Por lo que se procedió a hacer un termoformado de tal forma que se obtenga en forma compacta y plana (en forma de pastillas con una superficie lo más plana y transparente posible).

Esta pastilla en forma de disco se termoformó entre dos placas de acero maquinadas y pulidas, a una temperatura de  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que es la temperatura necesaria para fundir totalmente el polímero; se le aplicó una presión de  $5\text{ Kg/cm}^2$ , obteniéndose un disco del orden de  $2.5\text{ mm}$  de espesor. Las placas de acero se cubrieron con una película de polímero aislante (Mylar) para evitar que el material se pegara a las placas de acero o este sufriera fracturas al ser retirado.

Es así como se prepararon una serie de muestras de poli-ácido acrílico dopadas con europio a diferentes concentraciones: 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0 % molar de  $\text{Eu}^{3+}$ . Posteriormente se obtuvieron los espectros de emisión en un Perkin Elmer LS-50B Luminescence Spectrometer a temperatura ambiente, colocándose cada una de las muestras a la misma distancia y posición del porta muestras del equipo. Para cada espectro se hacen 5 barridos usando los mismos parámetros correspondientes del equipo.

Finalmente para cada una de las muestras se midió su tiempo de vida media ( $\tau_{vm}$ ) de una transición electrónica del sistema luminescente polímero-europio a diferentes concentraciones del dopante. Para el polímero puro el tiempo de vida medio  $\tau_{vm}$  se midió a

una longitud de onda de emisión de  $\lambda_{em} = 420$  nm. y una longitud de excitación de  $\lambda_{ex} = 260$  nm., en tanto que para el europio dentro del polímero fue a una  $\lambda_{em} = 614$  nm. y una  $\lambda_{ex} = 394$  nm. Estos parámetros se usarán después de obtenerse experimentalmente bajo que condiciones las emisiones y absorciones de este material resultarán ser las más intensas; cada muestra se midió tres veces colocando la muestra a la misma distancia del detector y al final se tomó el promedio de cada una de ellas.

La incorporación del dopante al polímero fue estudiada por las técnicas espectroscópicas FTIR y NMR. Para esto se prepararon una serie de muestras de ácido acrílico a una concentración de 0.0, 3.0 y 5.0 % molar de  $\text{Eu}^{3+}$  en óxido de deuterio, para hacer un estudio de NMR de  $^1\text{H}$ . De esta serie de muestras se tomaron unas para hacer un análisis de NMR pero de  $^{13}\text{C}$ .

De la serie de muestras secas de poli-ácido acrílico con 0.0, 1.0, 1.4 % molar de  $\text{Eu}^{3+}$ , se tomó muestra de ellas para ser disueltas en óxido de deuterio y obtener los espectros NMR de  $^1\text{H}$  respectivamente. Tanto los espectros de  $^1\text{H}$  como de  $^{13}\text{C}$  se midieron a una frecuencia de 513 y 125.75 MHz usando un espectrómetro Bruker DMX500 NMR.

De las primera serie de muestras obtenidas de poli-ácido acrílico al 0.0, 1.0, 3.0 y 5.0 % molar de  $\text{Eu}^{3+}$ , antes de secarlas totalmente (cuando el polímero estaba gelatinoso), se tomó parte de ellas y se procedió a hacer películas del orden de 200 micras de espesor y posteriormente fueron secadas a 100 °C para ser depositadas en ventanas de cloruro de sodio y correr sus espectros de FTIR usando un espectrómetro Perkin Elmer 1600 con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ .



## CAPÍTULO VI

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Haciendo uso de los resultados obtenidos usando las técnicas de RMN, FTIR, y Luminiscencia, se pudo hacer un análisis cualitativo acerca de este tipo de material para poder verificar el tipo de unión entre el  $\text{Eu}^{3+}$  y el polímero, y poder observar los efectos luminiscentes, que el europio causa sobre el polímero.

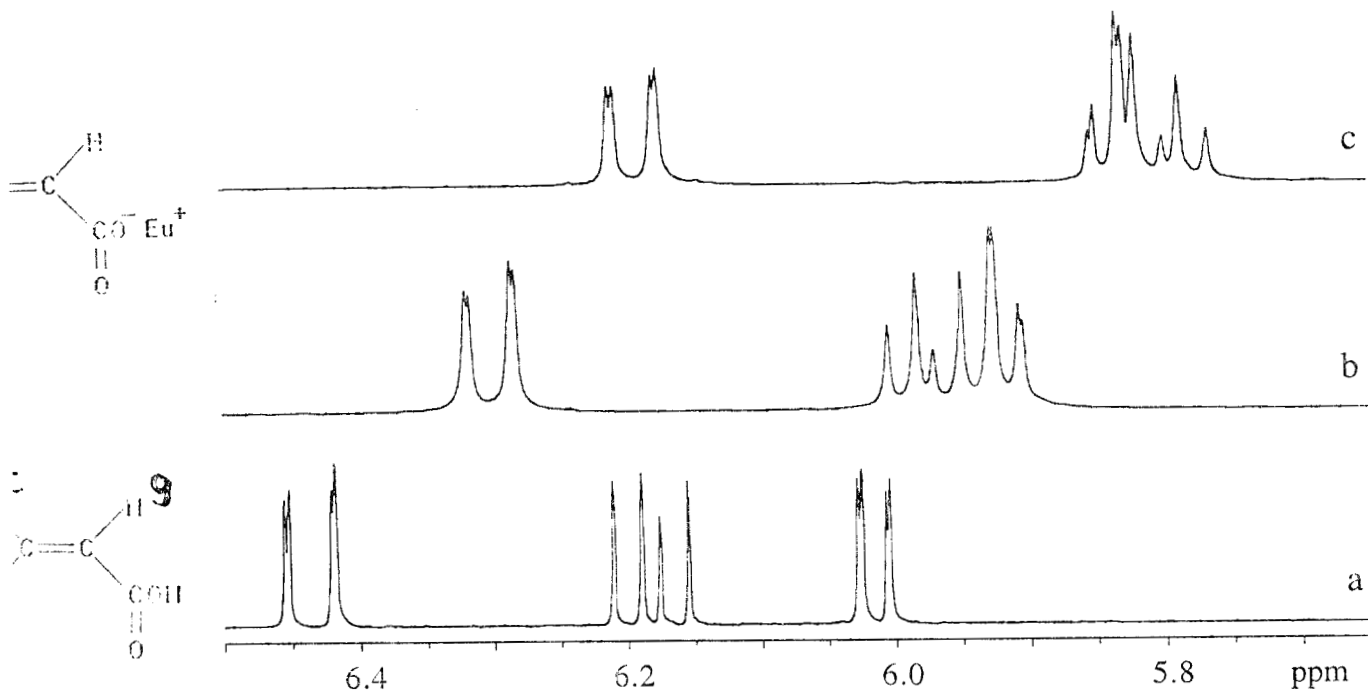
La Figura 15 muestra los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de una solución de ácido acrílico puro, así como los del ácido acrílico con 3.0 y 5.0 % molar de europio en óxido de deuterio; en cada uno de ellos se muestran la región de los vinilos, o sea enlaces C-H.

La Figura 15a se muestra el espectro de tres cuádrupletes centrados en 6.43 ppm, 6.18 ppm y 6.02 ppm, que corresponden a la posición de los protones cis, geminal y trans, del metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) y metino ( $=\text{CH}-$ ) del ácido acrílico puro. Es importante notar que los tres cuádrupletes conservan más o menos la misma intensidad.

En la Figura 15b se muestra el espectro de la solución de ácido acrílico con 3 % molar de  $\text{Eu}^{3+}$ . Este presenta un corrimiento a campo alto (hacia la derecha), así como un ensanchamiento y variación en las intensidades de todas las señales con respecto al primero (Figura 15a). Este cambio se debe a la presencia de  $\text{Eu}^{3+}$ , los cuales producen estas señales

muy característica en este tipo de soluciones. Es posible notar también un corrimiento en la señal del protón geminal que casi se traslapa con la señal del protón trans, mientras que esta última se corre ligeramente a la derecha. Análogamente en la Figura 15c se muestra el espectro correspondiente a la muestra del ácido acrílico pero con una concentración del 5% de europio; aquí es posible observar más los cambios de las señales; por ejemplo el cambio entre la señal del protón geminal y del trans, vemos que el primero se corrió -0.39 ppm, mientras que el otro tiene un cambio de -0.18 ppm con respecto al primero; esto es característico de este tipo de sistemas en donde hay dobles enlaces y la presencia de cierto tipo de iones paramagnéticos [21].

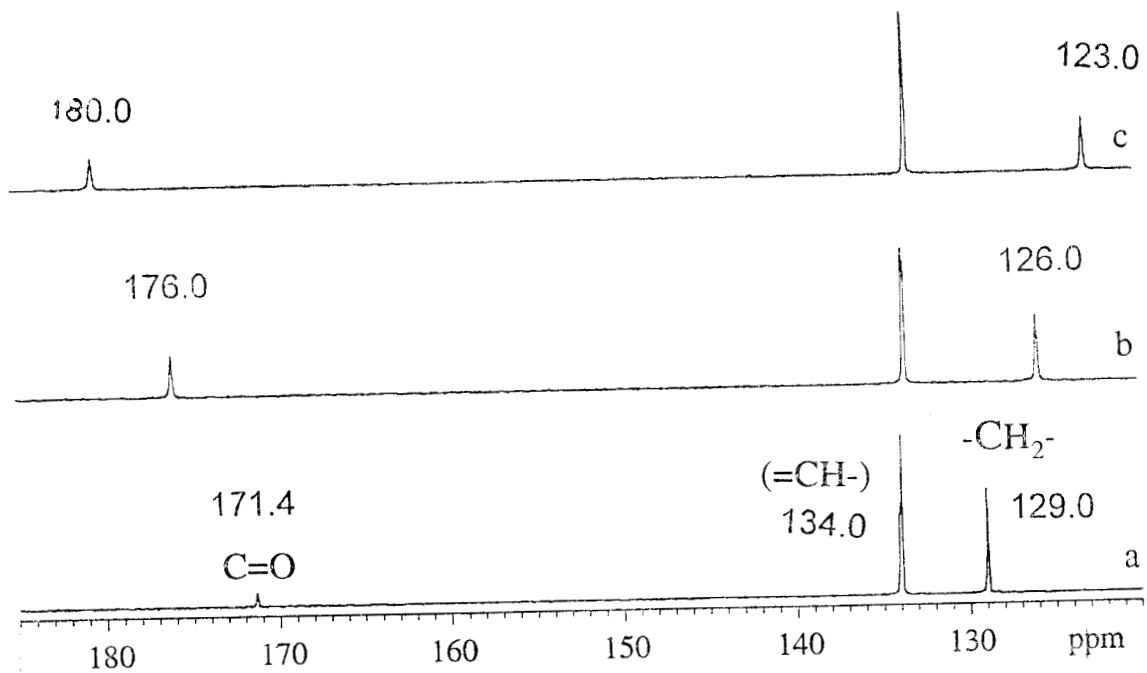
Con este primer resultado podemos ver los cambios que sufren los enlaces químicos C-H cuando reaccionan el monómero de ácido acrílico con los iones de europio en solución. En la Figura 16 se muestran los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de la solución del puro ácido acrílico, así como también los del ácido acrílico con 3.0 y 5.0 % molar de europio, disueltos en óxido de deuterio, mostrándose también la región correspondientes a los enlaces C-H.



**Figura 15**

Muestra el espectro de RNM de  $^1\text{H}$  de a) ácido acrílico puro, b) ácido acrílico con 3% molar de  $\text{Eu}^{3+}$  y c) ácido acrílico con 5% molar de  $\text{Eu}^{3+}$ , mostrándose la región de los vinilos.

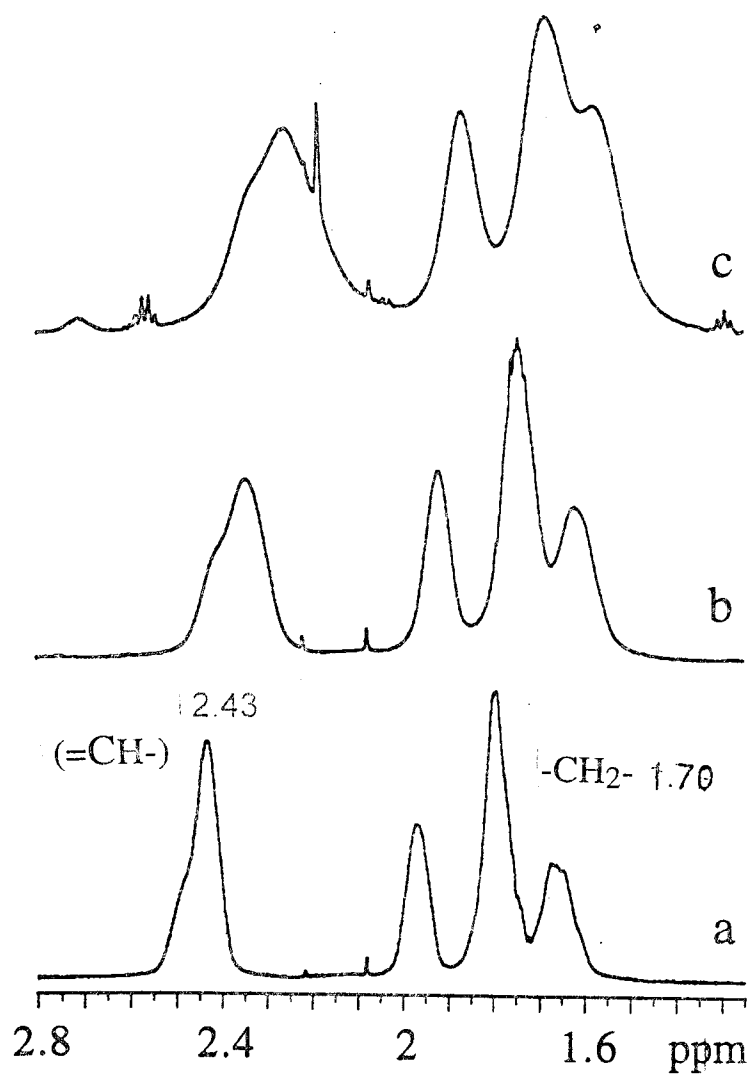
Los espectros de la Figura 16 presenta tres señales en: 171.4 ppm, 129.0 ppm y 134.0 ppm; estas son debidas los enlaces de los carbonos del grupo carbonilo (C=O), con los carbonos del metino (=CH-) y del metileno (-CH<sub>2</sub>-), respectivamente. Cuando se adicionan los iones de Eu<sup>3+</sup> al monómero, la señal de los carbonos carboxílicos, sobre todo el carbonilo, sufre un corrimiento a la izquierda (hacia campo bajo), mientras que la señal correspondiente a los carbonos vinílicos presentan un corrimiento a la derecha (hacia campo alto), sobre todo el del metileno, en tanto que el metino practicamente no sufre ningún cambio notándose en las concentraciones de 3 y 5 % molar de Eu<sup>3+</sup>.



**Figura 16**

Muestra los espectros de  $^{13}\text{C}$  de a) ácido acrílico puro, b) ácido acrílico con 3% molar de  $\text{Eu}^{3+}$  y c) ácido acrílico con 5% molar de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Cuando la reacción de polimerización se está llevando a cabo, la viscosidad del medio de reacción va aumentando gradualmente al incrementarse la concentración de iones de  $\text{Eu}^{3+}$ . Experimentalmente se observa que, para concentraciones mayores a 1.6%, la presencia de los iones de europio se vuelve crítico ya que éstos reticulan las cadenas poliméricas, lo que hace imposible volver a disolver el polímero en el disolvente. Por lo tanto, sólo fue posible obtener espectros de RMN  $^1\text{H}$  en solución del poli-ácido acrílico puro (PAA-E0) y del poli-ácido acrílico a concentraciones de 1.0 y 1.4 % molar de  $\text{Eu}^{3+}$  (PAA-E1 y PAA-E1.4) disueltos en óxido de deuterio; estos espectros se muestran en las Figuras 17. El espectro de la Figura 17a presenta una señal ancha en 2.43 ppm y un multiplete alrededor de 1.79 ppm; tanto el primer pico como el segundo son asimétricos debido a los protones del metino ( $=\text{CH}-$ ) y del metileno ( $-\text{CH}_2-$ ), respectivamente [17,18] del poli-ácido acrílico, mientras que el espectro de las Figuras 17b y 17c presentan cambios en intensidad y anchura a valores de campo alto en cada uno de estos picos. Estos cambios que ha sufrido el Poli-ácido acrílico son debidos a la presencia de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$ , lo cual indica que es consecuencia de la substitución del protón ácido por el europio, por lo que podemos decir que el polímero se ha neutralizado parcialmente [17] por la unión de estos iones; se observa claramente un aumento en la anchura de las bandas de 2.43 ppm y 1.79 ppm conforme aumenta la concentración de europio dentro de la matriz polimérica.



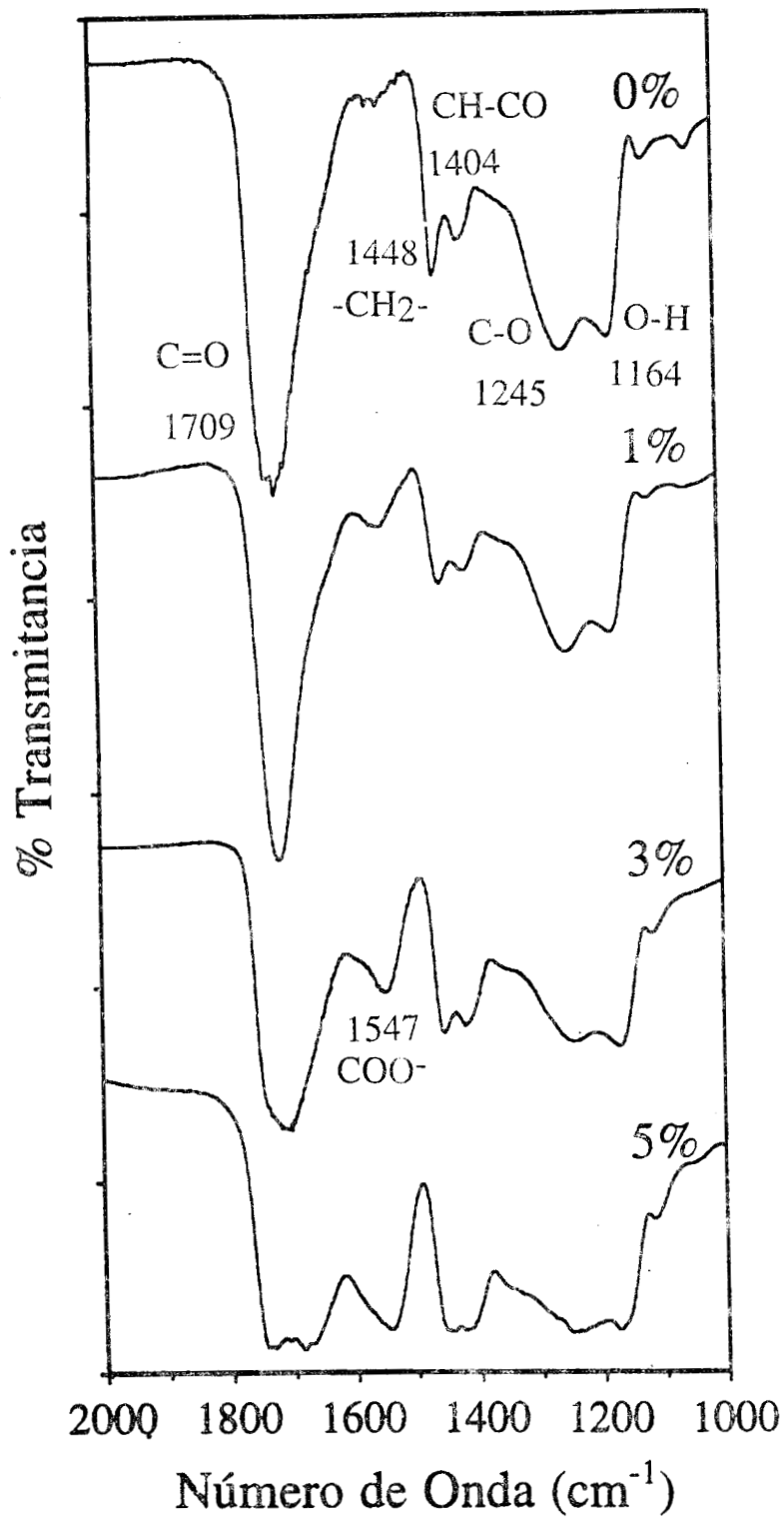
**Figura 17**

Se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de a) Poli-ácido acrílico puro, b) Poli-ácido acrílico con 1.0% molar de  $\text{Eu}^{3+}$  y c) Poli-ácido acrílico con 1.4% molar de  $\text{Eu}^{3+}$ , se muestran la anchura de estas bandas debido a la neutralización parcial del poli-ácido acrílico por la presencia de estos iones.

La unión de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  dentro del polímero, se comprueba una vez más por sus espectro de FTIR los cuales también presentan cambios importantes; estos se muestran en la Figura 18 en un rango de 2000 a  $1000\text{ cm}^{-1}$ . El espectro del poli-ácido acrílico puro (PAA-E0) muestra un banda muy intensa al rededor de  $1709\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al enlace  $\text{C}=\text{O}$  y una banda media en  $1245\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al enlace  $\text{C}-\text{O}$ ; éstas corresponden a las vibraciones más intensas del grupo carboxilo [19,20]. Un doblete de intensidad pequeña, comparada con las anteriores, se presenta en  $1448$  y  $1404\text{ cm}^{-1}$  las cuales son asignadas a los enlaces del grupo  $-\text{CH}_2-$  y del grupo  $\text{CH}-\text{CO}$  [19,20]. Se muestra otra doble banda en  $1241$  y  $1164\text{ cm}^{-1}$  en donde la primera de éstas casi no se observa debido a que esta unida con la banda de  $1245\text{ cm}^{-1}$ , ya que ambas vibran en un mismo plano y además esta última es más ancha; estas se deben a los enlaces del  $\text{C}=\text{O}$  y del  $\text{O}-\text{H}$  [19,20] que son también del grupo carboxilo.

Para las muestras poli-ácido acrílico con 1.0, 3.0 y 5.0 % molar de iones  $\text{Eu}^{3+}$  (PAA-E1, PAA-E3, PAA-E5), se presentan también en la Figura 18, en estos espectros las bandas en  $1448$  y  $1404\text{ cm}^{-1}$  disminuyen en intensidad hasta que casi no se observan, mientras que la banda de  $1709\text{ cm}^{-1}$  disminuye en intensidad pero prácticamente conserva su anchura y a la vez aparece una nueva banda en  $1547\text{ cm}^{-1}$  la cual aumenta en intensidad con el incremento de iones de  $\text{Eu}^{3+}$  en el polímero, por lo que podemos decir que estos cambios son debidos a la coordinación del grupo carboxilo y el europio, ya que esta nueva banda corresponde al grupo carboxilato  $\text{COO}^-$  [24] cuando éste esta unido al ion metálico. Los picos de  $1241$ ,  $1245$  y  $1164\text{ cm}^{-1}$ , aunque también casi conservan su anchura, pero su intensidad disminuye al incrementarse la concentración de iones de  $\text{Eu}^{3+}$ ; esto también es consecuencia, una vez más, de que los hidrógenos ácidos (del PAA) son desplazados por europios, neutralizando parcialmente así al polímero cuando éste es dopado.





**Figura 18**

Se muestra el espectro de FT-IR del Poli-ácido acrílico puro y al 1%, 3% y 5% molar de  $\text{Eu}^{3+}$ , se muestran cambios en las intensidades de estas bandas conforme aumenta la concentración de los iones.

Los cambios mostrados en los resultados anteriores muestran la clara evidencia de que los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  están unidos al polímero, por la forma en que éstos están coordinados con los oxígenos y al desplazar a los hidrógenos ácidos del grupo carboxilo por los iones de europio, sin embargo, no podemos saber con precisión la forma en como se coordina el grupo carboxilo y el  $\text{Eu}^{3+}$ , así como el tipo de enlace y su posición exacta dentro del polímero; probablemente se requiera desarrollar o partir de alguna teoría y hacer una predicción aproximada de la posición y unión más probable que ocupan estos iones en el polímero. Pero lo que sí podemos asegurar por los espectros mostrados es que, los iones sí están unidos a la cadena polimérica y como siempre dan las mismas señales para un mismo material.

Respecto al análisis de sus propiedades luminiscentes, varios cambios importantes se presentan en este tipo de muestras (PAA puro y PAA- $\text{Eu}^{3+}$ ) cuando es radiado con luz de cierta longitud de onda. Estos resultados se muestran en la Figura 19 en donde se presenta el espectro emisión del poli-ácido acrílico solo (PAA-E0) y del poli-ácido acrílico al 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0 % molar de iones de  $\text{Eu}^{3+}$  (PAA-E0, PAA-E05, PAA-E1, PAA-E2, PAA-E3, PAA-E4, PAA-E5). Estos espectros fueron obtenidos usando una longitud de onda de excitación de  $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ , que experimentalmente resultó ser la más adecuada en este material, de una serie de espectros que se tomaron los cuales no se reportan en este trabajo. A esta longitud de onda es donde el polímero absorbe la mayor cantidad de energía; esta longitud de onda de excitación corresponde a la transiciones  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$  [25]. El espectro de emisión del Poli-ácido acrílico puro muestra una banda ancha e intensa la cual está centrada al rededor de 450 nm y que corresponde a la transición fosforescente triplete  $\rightarrow$  singulete del polímero y no presenta más señales en esta región. Con el incremento de la concentración de iones  $\text{Eu}^{3+}$  aparecen cada vez más intensas y mejor definidas las señales principales producidas por estos cationes.

La intensidad de la banda fosforescente del polímero a temperatura ambiente se observa en un tiempo promedio de decaimiento mayor que el del  $\text{Eu}^{3+}$  dentro del polímero (el cual veremos más adelante). Por otra parte se observa que, cuando en el interior de la matriz del polímero puro, se aumenta la concentración de iones de  $\text{Eu}^{3+}$ , se observa que ésta banda va disminuyendo en intensidad hasta que prácticamente desaparece, como la podemos ver en la Figura 19 de la muestra PAA-E5.

El decaimiento aparente en la intensidad de la fosforescencia en la matriz polimérica a altas concentraciones de  $\text{Eu}^{3+}$  se debe a la forma en como se coordinan los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  con los aniones del carboxilato y que dan como resultado un polímero parcialmente neutralizado. La fuerte interacción de estos iones de europio, que son paramagnéticos, con el polímero crean estados electrónicos excitados debido a la absorción de radiación electromagnética recibida; al estar éstos unidos al polímero forman un complejo el cual hace favorable la transferencia de energía no-radiativa desde un solo estado hasta un multiplete.

Las señales que presenta el  $\text{Eu}^{3+}$  bajo esas condiciones corresponden a las transiciones  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  (en 581 nm),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (en 592 nm),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (en 614 nm),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  (en 649 nm) y  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (en 678 nm) [26,27]. Se observa que la emisión más intensa corresponde a la transición del estado  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , mientras que las intensidades más débiles corresponden a las transiciones del estado  $^5\text{D}_0$  a los multipletes  $^7\text{F}_0$ ,  $^7\text{F}_3$  y  $^7\text{F}_4$  y la señal de intensidad media corresponde también a la transición desde el nivel  $^5\text{D}_0$  al estado  $^7\text{F}_1$ . Estas emisiones son también observadas en otros sistemas sólidos como en los cristales de halogenuros alcalinos[28], que no consideramos en este trabajo.

Las transiciones  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2}$  indican el grado de covalencia y la asimetría local en el medio los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  que reaccionan con la matriz polimérica. La transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  por naturaleza es hipersensible al campo fuerte de los ligandos, que por ser de

carácter dipolar eléctrico, es muy sensible a los efectos del campo por la unión y posición que ocupan los iones en la matriz polimérica, indicando además la asimetría que forman los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  con el polímero y el fuerte enlace formado entre el  $\text{Eu-O}$  [29,30], lo que permite una intensidad relativamente grande en las señales. Mientras que la intensidad de la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , por ser de carácter dipolar magnético, es muy poco sensible a los efectos del campo fuerte de los ligandos.

En base a estas características observadas podemos decir que las transiciones  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1,2}$  presentan un ligero ensanchamiento homogéneo y aumento en la intensidad en este espectro de emisión aun dentro de un medio amorfo; por la presencia de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  que al ser incorporados dentro de la matriz polimérica están distribuidos homogéneamente en el polímero y ocupan sitios prácticamente equivalentes [28].

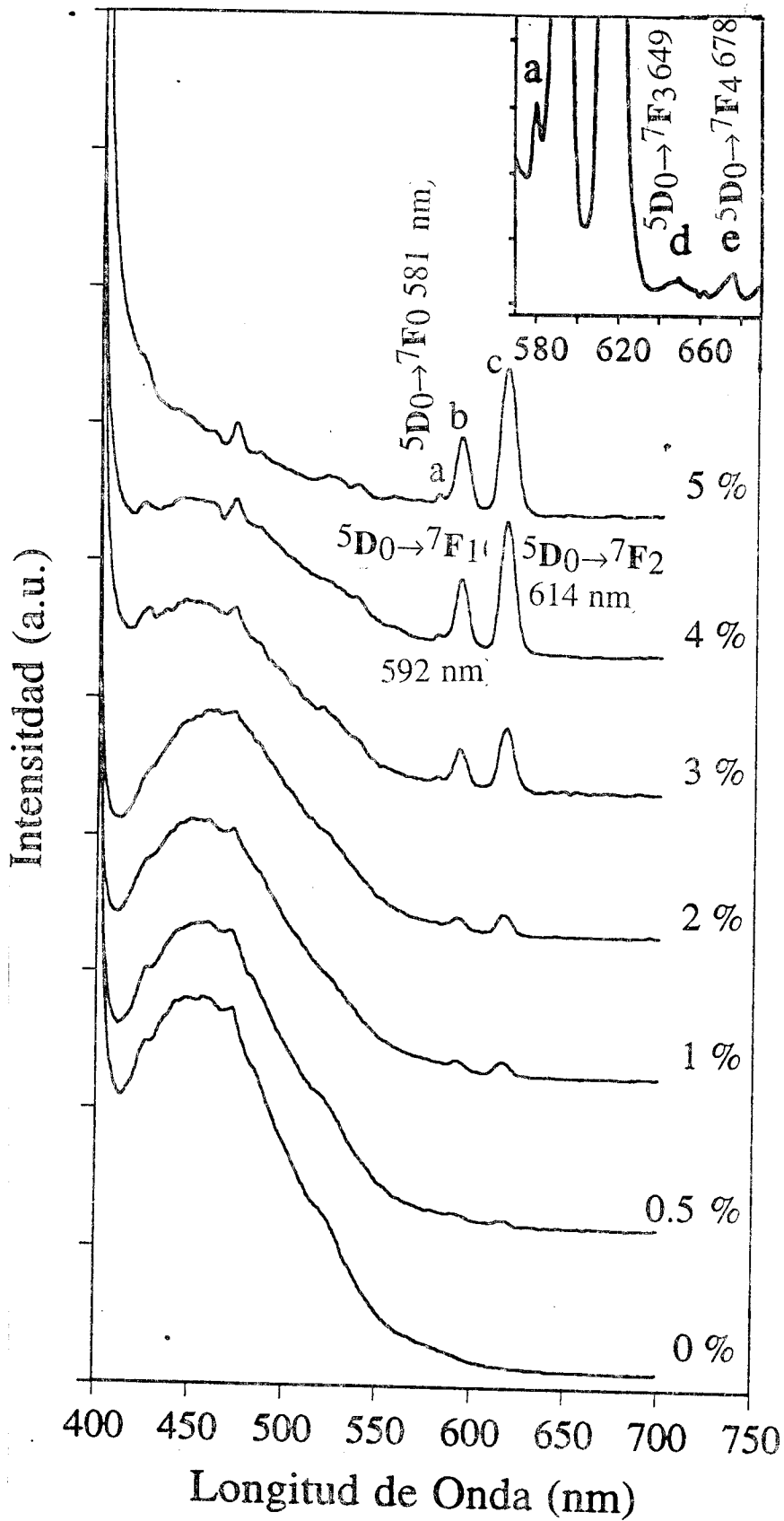


Figura 19

El espectro de emisión excitado a  $\lambda_{exc}=394$  nm del poli-ácido acrílico puro al 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0 % molar de  $\text{Eu}^{3+}$ , se muestran las transiciones  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$  que corresponden a a, b, c, d y e en cada uno de ellos respectivamente.

De los resultados anteriores podemos confirmar que la fuerte interacción entre los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  con el grupo carboxilato de la matriz del polímero, además de dar un polímero parcialmente neutralizado, fija los iones de europio dentro de la matriz polimérica, conservando sus propiedades espectroscópicas las cuales son fundamentales para formar la estructura local del complejo [28]. La coordinación de estos cationes provoca un cambio efectivo en la longitud de la cadena del polímero, ya que estos iones actúan como agentes de entrecruzamiento para las cadenas del polímero, modificando así las propiedades del material puro.

Podemos hacer la suposición de que, la matriz de PAA funciona como centro absorbedor en el UV, o sea que el sistema absorbe la máxima energía cuando la excitación es de 394 nm, y emite alrededor de los 450 nm. Esto nos indica que la energía viaja dentro del polímero de un átomo o molécula a otro; lo que, nos hace suponer que la energía es transferida del polímero y esta es reabsorbida (excita) a los iones de europio, los cuales a su vez emiten en la región visible (rojo) del espectro electromagnético, mostrando las emisiones que ya discutimos anteriormente y que son muy característicos de este lantánido [11], aunque ya mencionamos que es difícil de precisar la distancia entre cada ion por el medio amorfo en el que están.

<b>% molar de iones de <math>\text{Eu}^{3+}</math> en el PAA</b>	<b>tiempo de vida media del polímero en ms.</b>	<b>tiempos de vida media de <math>\text{Eu}^{3+}</math> en ms.</b>
0.0	228.85	0.0000
0.1	302.11	0.3172
0.2	207.67	0.4162
0.4	316.63	0.4050
0.5	207.92	0.3886
0.6	191.70	0.4435
0.8	224.60	0.3428
1.0	249.66	0.3100
1.2	209.83	0.4706
1.4	213.51	0.4978
1.6	218.66	0.3500
1.8	262.70	0.6235
2.0	214.83	0.4247
3.0	223.15	0.3623
4.0	210.56	0.5587
5.0	234.46	0.3723

**TABLA VI-3**

Se muestran los tiempos de vida media ( $\tau_{vm}$ ) de puro polímero usando  $\lambda_{exc}=260$  nm y  $\lambda_{em}=420$  nm para el polímero; y  $\lambda_{exc}=394$  nm y  $\lambda_{em}=614$  nm para el  $\text{Eu}^{3+}$ , se observa que estos  $\tau_{vm}$  no dependen de la concentración de iones en el PAA

El decaimiento aparente en la intensidad de la fosforescencia se caracteriza por el tiempo que tarda en decaer los iones después de ser excitados; debido al aumento de la concentración de iones  $\text{Eu}^{3+}$  en el interior del polímero. Los tiempos de decaimiento de estas intensidades experimentalmente dependen tanto de la  $\lambda_{ex}$  como de la  $\lambda_{em}$ , por lo que se midió directamente los tiempos de vida media ( $t_{vm}$ ) en este material, este  $t_{vm}$  es el tiempo que tarda en decaer una transición electrónica cuando se produce una excitación en un medio; para la determinación de la vida media de una transición del sistema polímero-

europio, se puede usar el modelo de un decaimiento puramente exponencial en el cual la dependencia temporal de la intensidad  $I$  de la señal luminiscente viene dada por [31]:

$$I=I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

en donde  $I_0$  es una constante que depende de las condiciones iniciales del medio,  $\tau$  es el tiempo de vida media de una señal luminiscente y  $t$  es el tiempo de espera o tiempo de retraso (delay) entre un pulso de luz y otro.

Los tiempos de vida media ( $\tau_{vm}$ ) o tiempos resueltos se muestran en la Tabla VI-1, estos resultados se obtuvieron experimentalmente a temperatura ambiente bajo las condiciones siguientes; para el  $\tau_{vm}$  del polímero haciendo uso de una serie de espectros que se tomaron y los cuales no se presentan en este trabajo; a partir de éstos se tomaron las señales en las que tanto la  $\lambda_{em}$  y la  $\lambda_{exc}$  resultaron ser la más intensas y más anchas en el material; estos correspondieron usando una  $\lambda_{em}=420$  nm y  $\lambda_{exc}=260$  nm a partir de estos se pudo obtener el  $\tau_{mv}$  del polímero puro el cual en promedio es del orden de 234.51 ms. Analogamente se hizo para el europio dentro del polímero, sólo que aquí se tomo una  $\lambda_{em}=394$  nm y  $\lambda_{exc}=614$  nm en donde el  $\tau_{mv}$  en promedio fue del orden de 0.4352 ms; se sabe que, el  $\tau_{mv}$  es el tiempo que tardan en decaer los estados electrónicos excitados cuando éstos son irradiados y decaen exponencialmente. Es así como como el primer  $\tau_{mv}$ , es cuando se excita a los electrones de la matriz polimérica el cual es mucho mayor a un mili-segundo, por lo que podemos decir que el polímero es fosforescente, en tanto que, el valor del segundo  $\tau_{mv}$  es cuando se excita a los iones  $Eu^{3+}$  dentro de la matriz y éste es menor que un mili-segundo, por lo que podemos decir que, estos iones hacen fluorescer al material. Por otra parte observamos que ambos tiempos varían en forma irregular y no dependen de la concentración de  $Eu^{3+}$ . Estos tiempos de decaimiento de la señal



luminescente puede proporcionar información para el cálculo del proceso de transferencia de energía en este material en forma más cuantitativa.

## CONCLUSIONES

Hemos observado experimentalmente que, de acuerdo con los resultados obtenidos, el AA resulta ser uno de los monómeros más adecuados en la síntesis e incorporación de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  por la presencia del grupo carboxílico que éste ácido posee, aunque no podemos decir que sea el único monómero capaz de unir a estos iones, ya que existen otros monómeros con este tipo de grupos los cuales creemos que también se pueden unir a ellos.

Este sistema polímero-europio se estudio usando las técnicas espectroscópicas como FTIR, NMR y Luminiscencia. Mediante el uso de las dos primeras técnicas se estudio la unión entre el polímero y el ion de  $\text{Eu}^{3+}$ . Cuando el hidrógeno ácido del grupo carboxilo es substituido por el ion de europio para formar el enlace Eu-O. Este mecanismo genera una neutraliza parcialmente en polímero y, permite a la ves una distribución homogénea de estos iones dentro la matriz polimérica sin efectos de segregación, las cuales nos permitieron asegurarnos de que estos iones sí estan unidos a el material.

En tanto que, la tercera técnica nos permite hacer un análisis cualitativo de la propiedad luminiscente de este tipo de polímero con el ion  $\text{Eu}^{3+}$ , observando la variación de las intensidades y anchura de las señales como función de la concentración de  $\text{Eu}^{3+}$  estos resultados experimentales pueden resultar ser fundamentales para hacer un análisis más cuantitativo, que nos permita entender mejor la interacción entre los iones de europio y los grupos ácidos del polímero.

En este trabajo se obtuvieron resultados que permiten asegurar que si es posible incorporar iones de europio en el PAA, el cual era uno de los objetivos fundamentales del presente trabajo. Por otro lado, fue posible probar que el fenómeno de transferencia de energía se daba en estos sistemas; aunque este depende principalmente del tipo de cationes y de la concentración de ellos en estos sistemas, así como de la interacción de éstos con el medio en donde estos se encuentran ya que, como mencionamos anteriormente, este fenómeno se lleva a cabo entre un sistema absorbedor y otro emisor.

El traslape de las bandas de emisión y absorción se da para este tipo de materiales por lo que podemos decir que la transferencia de energía a temperatura ambiente es posible en este tipo de sistemas. Este fenómeno no se observa tan eficiente como en otros sistemas, sin embargo aún falta mucho por estudiar en este tipo de sistemas (otros polímeros y iones). No hemos encontrado, hasta ahora, artículos científicos que analicen este tipo de sistemas en forma más cuantitativa.

## **PERSPECTIVAS DEL TRABAJO**

Como se ha podido observar a lo largo de este trabajo, las potencialidades de los sistemas poliméricos dopados con átomos o moléculas son muy amplias, y no solo en el sentido de aplicación tecnológica sino también desde el punto de vista de investigación básica y aplicada. El entender los mecanismos mediante los cuales los procesos de luminiscencia o de transferencia de energía ocurren en el interior de un material polimérico dopado con iones es, en si mismo, un vasto campo de investigación. por lo que falta mucho por hacer en este campo, así como probar en otros sistemas poliméricos.

La amplia aplicación que tienen estos sistemas por mencionar algunos de ellos como son convertidores luminosos, sensores nocturnos, sensores de radiación electromagnética, etc. los hace excelentes candidatos para muchos usos industriales y tecnológicas en la ciencia de materiales.

## BIBLIOGRAFÍA GENERAL

- [1].-J.L. Angulo, Caracterización Fisicoquímica de Polímeros, *edit Limisa Méx.* (1994) p 7,8.
- [2].-Bruce H. Mahan, University Chemistry, third edit. *Addison Wesley Massachusett E.U.A* (1985) p 557.
- [3].-Rubio O. J., H Murrieta S. , R. Powell and W. S. A *Phys. Rev.* B31 (1985) p 59.
- [4].-Plastics Techonology and plaspec staff repor " marking sence of the materials", *E.U.A.*(1987) p 64-82.
- [5].-H.Staudinger; Ber, *E.U.A.*53, (1920) p 1073.
- [6].-Intruducción a los Polímeros "Reporte de Investigación" *UAM Méx.*(1978) p 5.6.7.
- [7].-Pierre Yves Mehrenberger y M.U. Velasco Síntesis y Caracterización de Polímeros primera edit. Cap. II y III, *Méx.* (1978).p 13-43.
- [8].-H.Hu. Ph. D. Thesis ( Materials Science), U.N.A.M. *Méx.*(1992) Cap II.
- [ 9].-Hailin Hu, J. Saniger and V. Castaño *Mater. Lett.*. (1992) p 83, 84 y 85.
- [10].-Polymerization of Acrylic acids and Related Compounds p 301-305 y 341- 343
- [11].-S.Cotton Oxford U. Lantánidos y Actinidos edit.*Press N.Y. E.U.A.* (1991) p 29-36.
- [12].-R.Reisfeld and N. Lieblich *J. Phys Chem.Solids.* vol. 34 (1973) p 1470 y 1471.
- [13].-j. R. Dyer Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Comp.*Prentice- Hall Englewood New Jersey E.U.A.*(1973) p 22-32.
- [14].-C.K. Clifford and L.H. Shulman, *Lunimiscence in Solids State Physics* vol. 5 Ac. Perss (1998)
- [15].-M.Dejneka, E. Sintzer, R.E. Riman *Journal of Luminescence* (1995) p 230.
- [16].-D.Sutton Electronic Spectra of Transition Metal Coplexes edit.*Mc Graw -Will E.U.A.*(1975) p 7,8,9 y 37.

- [17].-S.S. Cutié , P.B. Smith , D.E. Henton , T.L. Staples and Powell *J.Polym. Sci. B: Polym Phys.*35 (1997) p 2029.
- [18].-T Iwamura ,I Tomita, M. Suzuki, and T. Endo., *J. Polym. Sci.A: Polym.Chem.*36 (1998) p 1515.
- [19].-J.Dong, Y.Ozaki, and Nakashima, *J.Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 35 (1997) p 507.
- [20].-H.Hu, J. Sanier, J. Garcia-Alejaldre, V.Castaño, *Mater. Lett.* 12 (1991) p 281.
- [21].- A.J. Gordon, and R. A. Ford, *The chemist's companion. A handbook of practical data, techniques, and references* *Wiley-Interscience, N.Y. E.U.A.*(1972) p 269.
- [22].-Hippel Von. *Az. Physik* (1936) p 101, 680.
- [23].-Rubio O.J. H. Murrieta S, R. Powell C. W Sibley A. *Phys. Rev.* B31 (1985) p 59.
- [24].-E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl and W. Simon “Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos”, edit.*Alhambra Méx.*(1980) p 211.
- [25].-Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga and T. Izumitani, *J. Non-Cryst. Solids*, 169 (1994) p 288.
- [26].- L.D. Carlos, M. Assuncao and L. Alcácer, *J. Mater. Res.* 10 (1995) p 202.
- [27].-R. Clement, A.Leaustic, A. H. Francis, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) p 783.
- [28].-L.D. Carlos and A.L.L. Videira, *Phys. Rev. B*, 49 (1994) p 11721.
- [29].-M. Nogami and Y. Abe, *J. Non- Cryst. Solids*, 197 (1996) p 73.
- [30].-C. McDonagh, G. Ennis, P. Marron, B. O' Kelly, Z. R. Tang and J. F. McGilp, *J. Non-Cryst. Solids.* 147-148 (1992) p 97.
- [31].-R.B. Hunt. Jr. and R.G. Pappalardo. *J. Lunminiscence* 34 (1985) p 133.
- [32].-López, Fj, H. Murrieta S., J. Hernández a. and J. Rubio O. *J. of Luminiscence* 26 (1981) p 129
- [33].- E.U. Condon and G.H. Shortley, *Theory of Atomic Spectra.* *Cambridge University Pres*(1953).

[34].- Baldassare Di Bartolo *Optical Interactions in Solids*, ed. *Wiley USA* (1968)

Cap. XIV.

[35].- Tesis doctoral Mario E. Alvarez R. Estudio de las Propiedades Ópticas y de los Fenómenos Auto-Inducidos en Materiales Cerámicos con Óxidos Metálicos *UAM-I Méx.*(1997) p 14 -20.