

Compuestos β -aldólicos fotoluminiscentes como indicadores de deformación en polietileno

Fernando A. Blanco-Flores^{A,C}, Sofía Vázquez-Rodríguez^{B,C},
María G. Sánchez-Anguiano^A, Arturo R. Vázquez-Velázquez^{B,C},
Virgilio A. González-González^{B,C}

^AFacultad de Ciencias Químicas, UANL

^BFIME-UANL

^CCIIDIT-UANL

sofia.vazquezrd@uanl.edu.mx; virgilio.gonzalezgznz@uanl.edu.mx

RESUMEN

Se elaboraron películas mediante evaporación de solvente de una mezcla de polietileno de alta densidad (HDPE) con una serie de compuestos β -aldólicos fotoluminiscentes, el 2,6-bis(*p*-fenileno)ciclohexanona y el poli[(2,5-bis(octiloxi)-4-(3-oxo-1-butenil)benzaldeido)]. Los compuestos β -aldólicos en el HDPE mostraron una buena estabilidad térmica y óptica. Aparentemente, los compuestos β -aldólicos forman agregados en el HDPE, por lo que la emisión de fluorescencia de la película tiene un desplazamiento batocrómico de 12 nm con respecto a la emisión de la molécula del β -aldólico en solución. Se observó que las características ópticas podrían controlarse al someter a las películas a un proceso de calentamiento y rápido enfriamiento. Este efecto podría tener un gran potencial para el uso de los compuestos β -aldólicos como sensores de deformación en materiales plásticos.

PALABRAS CLAVE

Fluorescencia, polietileno, sensado, deformación, excímero.

ABSTRACT

Casting films of binary blends were prepared using high density polyethylene (HDPE) and a series of β -aldols photoluminescent the 2,6-bis(*p*-phenylene)cyclohexanone and poly[(2,5-bis(octyloxy)-4-(3-oxo-1-butenyl)benzaldehyde)]. β -aldols photoluminescent compounds showed a good thermal and optical properties. Because of the β -aldols' strong tendencies to form aggregated into HDPE, the film photoluminescent emission showed a batochromic shifts of 12 nm compared to the photoluminescent emission spectra of β -aldol molecules in solution. It was shown that optic properties of the photoluminescent film could be controlled by cycles of heating and rapidly quenching. This effect could be a potential application to β -aldol molecules as internal strain sensor in plastics materials.

KEYWORDS

Fluorescence, polyethylene, sensor, deformation, excimer.



INTRODUCCIÓN

El campo del sensado químico depende enormemente de nuevos materiales, como lo son los polímeros, partículas y nanoestructuras.¹ Los polímeros fluorescentes conjugados han surgido como materiales que pueden transformar una señal química en una medición eléctrica o un evento físico.¹ Existe una rama de sensores que utilizan moléculas orgánicas luminiscentes, que están basados en técnicas de fluorescencia y fosforescencia. Entre sus principales aplicaciones se encuentran:¹ 1) detección de explosivos, 2) detección de DNA, 3) sensado de iones pequeños, 4) polielectrolitos conjugados como biosensores, entre otras. También se han desarrollado estudios sobre el sensado de la deformación de materiales termoplásticos.²⁻⁸ El sensado consiste en incorporar oligómeros fotoluminiscentes (FL) a polímeros semicristalinos, y estudiar los cambios en las propiedades ópticas del oligómero provocados por reordenamientos moleculares del polímero.

Los oligómeros conjugados FL que se han incorporado en polímeros, como polietileno (PE) y polipropileno (PP), han formado agregados estables de pocas moléculas. Las características de la emisión provienen sobre todo de la fluorescencia de cromóforos que interactúan a través de la sobreposición de enlaces π - π de las moléculas, lo cual recibe el nombre de excímero.⁹ Al aplicar una deformación mecánica a la película polimérica, se promueve la desintegración de los agregados que constituyen la fase dispersa. Al no haber excímeros, la fluorescencia emitida por la matriz se debe solo a la emisión individual de cada oligómero FL en estado excitado.^{4,6,7}

C. Lowe y C. Weder^{3,10} utilizaron compuestos fotoluminiscentes de la familia oligomérica de los ciano p-fenileno vinileno (OPVs) como el 1,4-bis(α -ciano-4-metoxiestiril)-2,5-dimetoxibenceno (BCMBD), 1,4-bis(α -ciano-4-metoxiestiril) benceno (BCMB) y 2,5-bis(α -ciano-4-metoxiestiril)tiofeno. Se mezclaron en copolímeros de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con 1.2% y 9.3% de octeno. Encontraron que al incrementar la concentración de los oligómeros, la intensidad de la banda correspondiente al rojo aumenta (entre 573 nm a 644 nm), y el efecto es mayor en el copolímero con 9.3% de octeno. Las películas fueron sometidas a un proceso de deformación de 300% observando

la disminución de la intensidad de la banda de emisión en el rojo del espectro visible. A. Pucci y sus colaboradores² prepararon mezclas mediante mezclado en fundido de PP con bis-(benzoxazolil) estilbenceno (BBS), el cual es un pigmento de uso comercial. Observaron que la emisión de la película cambió de azul (con picos centrados en 410, 430 y 455 nm) a verde (500 nm) a concentraciones 0.2 a 0.5 % en peso con respecto al PP. Además, demostraron que las emisiones de dichas películas regresaban a 410, 430 y 455 nm en el material después de haber aplicado la deformación por tensión.

A pesar del contenido innovador de esta aplicación de sensado en polímeros termoplásticos, son pocas las moléculas conjugadas fluorescentes estudiadas como marcadores. Las moléculas sintetizadas hasta ahora en nuestro grupo de investigación mediante la ruta de condensación aldólica, pueden presentar máximos de emisión en la región del verde, entre 480 y 523 nm.^{11,12} Algunas de las moléculas β -aldólicas FL han sido utilizadas para la fabricación de películas por autoensamblaje, las cuales presentaron una topografía granular uniforme y de baja rugosidad (rugosidad media cuadrada = 0.89 nm).¹¹

En este trabajo se estudió la estabilidad química, térmica y óptica en polietileno de alta densidad (HDPE) de dos moléculas β -aldólicas FL el 2,6-bis(p-fenileno)ciclohexanona (BFC) (figura 1) y poli[(2,5-bis(octiloxi)-4-(3-oxo-1-butenil)benzaldeido)] (pC8Bz). Las moléculas fueron sintetizadas por la ruta de condensación aldólica.^{13,14} Se elaboraron películas y se sometieron a un proceso de calentamiento y rápido enfriamiento, para determinar la capacidad de manipular el rompimiento de los excímeros para una posible aplicación como sensor de deformación en materiales plásticos.

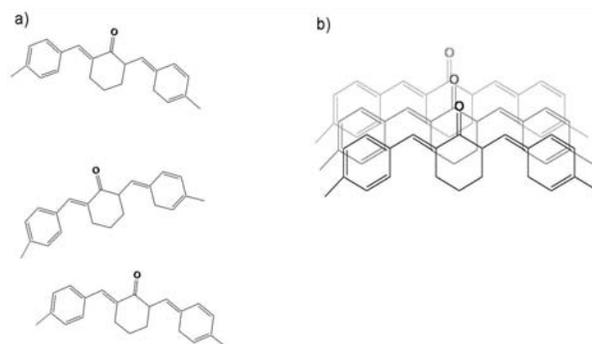


Fig. 1. Moléculas dispersas (a) y agregadas (b) de 1,5-bis(p-fenileno)1,4-penten-3-ona.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Los materiales utilizados para la síntesis de condensación aldólica fueron: tereftaldicarboxaldehído (Sigma Aldrich con 99% de pureza), 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído (Sigma Aldrich con 99% de pureza), acetona y ciclohexanona (J. T. Baker HPLC, con 99.9% de pureza). El hidróxido de sodio (Productos químicos Monterrey con 97.3% de pureza) fue utilizado como catalizador. Los solventes utilizados fueron cloroformo (Tedia HPLC con 99.99% de pureza) y xileno (Fermont HPLC con 99.99%). El polímero utilizado como matriz fue el polietileno de alta densidad (PEMEX). Todos estos reactivos fueron utilizados como se recibieron sin realizar algún proceso de purificación.

Procedimiento Experimental

Los compuestos fluorescentes BFC y pC8Bz fueron sintetizados por la ruta de condensación aldólica.¹³ Para el compuesto BFC se realizó una serie de reacciones variando la relación estequiométrica 1:1, 1:2 y 1:3 entre el tereftaldehído (TFA) y ciclohexanona (CHX). El compuesto pC8Bz fue sintetizado a partir de la reacción entre 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído (OTP) y acetona (AC), a una relación molar 1:1. Primero, se disolvió en un vaso de precipitado 0.3g de NaOH en 20ml de una solución H₂O/EtOH en proporción 1:1. Posteriormente, la solución fue vertida a un matraz bola de 200 mL, y se adicionó el dialdehído aromático más otros 20ml de una solución H₂O/EtOH 1:1 con agitación constante. Después, se calentó el medio de reacción a 60°C y se adicionó gota a gota la cetona con agitación constante. Al finalizar la adición

se mantuvo la temperatura y la agitación por 30 minutos, manteniendo el sistema en reflujo mediante un sistema de refrigeración. Finalmente, se enfrió el medio de reacción y se adicionaron 2 ml de HCl 1.0 N, formándose un precipitado color amarillo, el cual fue posteriormente lavado con una solución de H₂O/EtOH 1:1. Las claves de los productos obtenidos se enlistan en la tabla I.

La incorporación de los oligómeros FL a HDPE se llevó a cabo mediante dispersión en solución. En un matraz bola se disolvieron en 0.8g de HDPE y 0.004 g del compuesto β -aldólico en xileno, lo cual corresponde a 0.5% en peso con respecto al polímero. La solución fue calentada a 130 °C durante 15 minutos con agitación, tiempo en el cual el oligómero y el HDPE se disolvieron por completo. La mezcla se vierte rápidamente en una caja petri previamente calentada a 130°C dentro de una estufa, y se mantiene la temperatura hasta que se obtiene la completa evaporación del disolvente y la formación de la película. Posteriormente las películas fueron sometidas a un tratamiento térmico, el cual se realizó de la siguiente manera: 1) primero se evalúa la emisión de fluorescencia de las películas, 2) se introducen las películas a una estufa a 140°C durante una hora, 3) se retiran las películas de la estufa y se sumergen rápidamente en un baño de hielo, y finalmente 4) se obtiene un segundo espectro de emisión.

Caracterización

Los compuestos BFC y pC8Bz fueron caracterizados mediante espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) en un Perkin-Elmer Lambda 35. Las películas fueron caracterizadas por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) en un equipo Nicolet 6700 en modo de transmitancia a 4 cm⁻¹ de resolución con 32 barridos. Los espectros de emisión se obtuvieron en un equipo Perkin-Elmer Lambda LS55 excitando las muestras a una longitud de onda de 365 nm. Las características térmicas de las películas fueron obtenidas mediante análisis de calorimetría diferencial de barrido en un equipo Perkin-Elmer Diamond DSC a una velocidad de 10°C/min, tomando el valor máximo del pico del segundo barrido de calentamiento como la temperatura de transición.¹⁵

Tabla I. Cantidades utilizadas para la síntesis de los productos BFC y pC8Bz mediante condensación aldólica.

Relación molar	masa del dialdehído aromático (g)	masa de cetona (g)	Clave
1 TFA :1 CHX	1	0.731	BFC-1
1 TFA :2 CHX	1	1.46	BFC-2
1 TFA :3 CHX	1	2.19	BFC-3
OTP:1 AC	0.2	0.029	pC8Bz-1

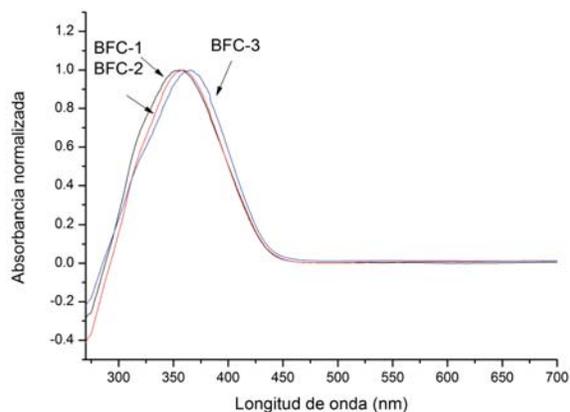


Fig. 2. Espectro de absorción UV-vis para la solución de BFC en cloroformo grado espectroscópico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros UV-vis para todos los compuestos BFC disueltos en cloroformo se muestran en la figura 2. Se observó una banda asociada a los electrones π a π^* (antienlace), resultando los máximos en 356 nm. Sin embargo se observó un desplazamiento batocrómico de 9 nm para la muestra BFC-3, lo cual podría deberse a un aumento en la conjugación¹⁶ por el exceso de ciclohexanona en la reacción.

La emisión máxima de fluorescencia de los productos BFC en solución (cloroformo) fue de 486 nm para los tres productos. También se obtuvieron los espectros de emisión de los productos BFC en estado sólido (figura 3), observándose un máximo de emisión de 509 nm para los productos BFC-2 y BFC-3. El producto BFC-1 presentó un máximo de emisión a 500 nm. La diferencia entre los máximos de

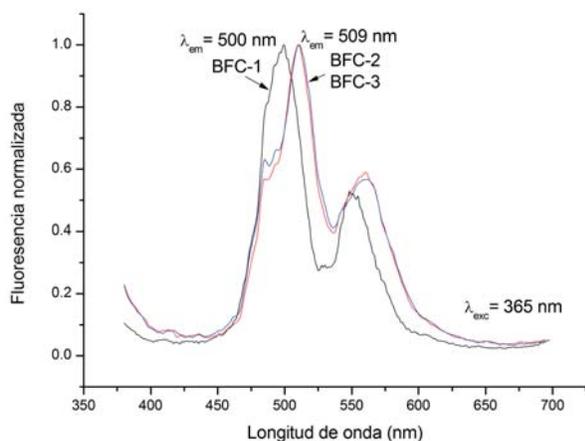


Fig. 3. Espectro de emisión de fluorescencia de los productos BFC en estado sólido a $\lambda_{exc} = 365$ nm.

emisión del compuesto BFC en solución y en estado sólido presentan un desplazamiento hipsocrómico de 14 nm para BFC-1; y de 23 nm tanto para BFC-2 como para BFC-3. El desplazamiento en la emisión podría deberse a la formación de excímeros entre las moléculas fluorescentes.^{4,9}

Para verificar que los compuestos BFC están presentes en el HDPE, se analizaron los espectros de FTIR (figura 4) de las películas. En el espectro se observan los picos característicos del HDPE:¹⁷ una banda alrededor de 2890 cm^{-1} correspondiente al estiramiento $-\text{CH}_2$, dos bandas a 1463 cm^{-1} y 1260 cm^{-1} correspondientes a la flexión C-H, y otra a 728 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C-C. Debido a la baja concentración de BFC en HDPE, las señales detectadas del compuesto son de baja intensidad y corresponden a las señales del C=O a 1700 cm^{-1} .

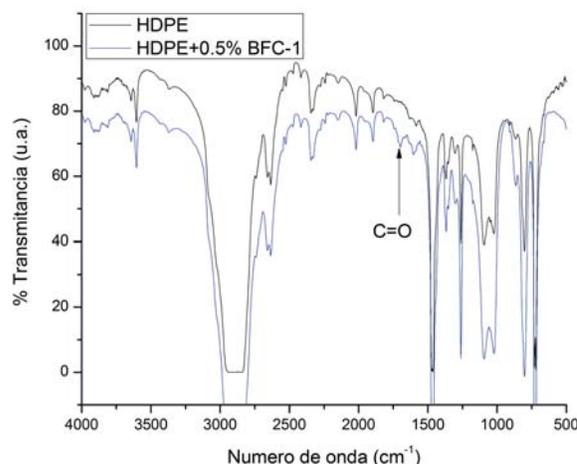


Figura 4. Espectro de FTIR de la película HDPE con 0.5% de BFC-1.

La temperatura de transición de fase (T) y la correspondiente entalpía (ΔH) observada en el segundo calentamiento por DSC se muestran en la Tabla 2. La temperatura de transición en el segundo calentamiento de la película HDPE+BFC, muestra una variación mínima ($1\text{-}2^\circ\text{C}$) con respecto al HDPE inicial. El efecto del BFC en la cristalinidad del HDPE, se evaluó por cambios en el por ciento de cristalinidad, relacionando el ΔH de fusión del segundo calentamiento de las películas con el ΔH de fusión (290 J/g) del HDPE 100% cristalino.¹⁸ El por ciento de cristalinidad obtenido para los materiales HDPE+BFC-1 (49%), HDPE+BFC-2 (57%) y HDPE+BFC-3 (61%) están dentro del rango del error experimental del equipo así como de la manipulación

Tabla II. Características térmicas de las películas de HDPE con todos los BFC.

Muestra	T (°C)	ΔH fusión (J/g)	% cristalinidad
HDPE	131	191.1	66
HDPE+BFC-1	131	140.6	49
HDPE+BFC-2	131	165.5	57
HDPE+BFC-3	132	177.3	61

de la muestra, por lo que no se considera un cambio considerable en la cristalinidad del material.

En la figura 5, se muestran los espectros de emisión ($\lambda_{exc} = 365$ nm) de la película blanco de HDPE antes y después del tratamiento térmico. Las bandas de emisión observadas a 485 nm y 550 nm, podrían asociarse a problemas de dispersión de luz.⁹ Se observó que la posición de las bandas de emisión no cambia aun después del tratamiento térmico.

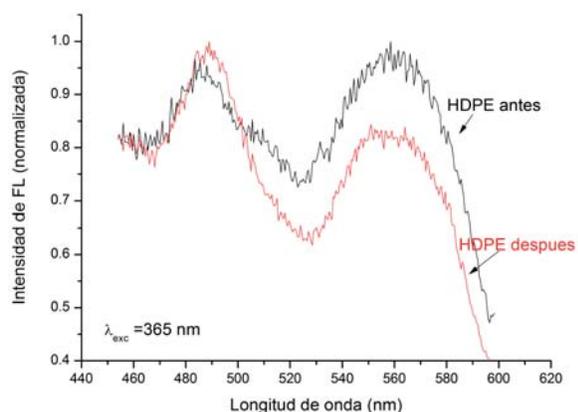


Fig. 5. Espectro de emisión de fluorescencia de las películas de HDPE sometidas a tratamiento térmico excitadas a $\lambda_{exc} = 365$ nm.

Las películas de HDPE con BFC-1 y BFC-2 excitadas a una longitud de onda de 365 nm no mostraron desplazamientos considerables en el pico máximo de emisión después del tratamiento térmico. Sin embargo, en el espectro de emisión de HDPE+BFC-3 (Figura 6) se observó un hombro en el pico máximo de emisión a 510 nm antes del tratamiento térmico. Se realizó la deconvolución del pico máximo de emisión antes del tratamiento térmico utilizando el programa PEAK FIT (modelo de Gauss) para confirmar si el hombro observado

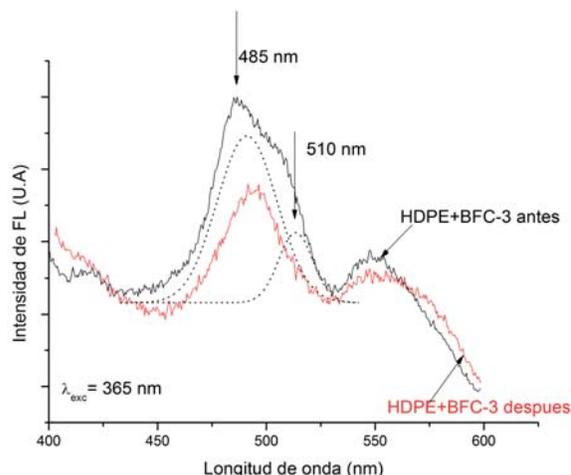


Fig.6. Espectro de emisión de fluorescencia de la película de HDPE+ BFC-3 antes y después del tratamiento térmico ($\lambda_{exc} = 365$ nm). Las líneas punteadas corresponden a las bandas obtenidas por deconvolución.

podría asociarse al pico del excímero. El resultado de la deconvolución (línea punteada en Figura 6) da un pico a 510 nm que corresponde a lo observado en el espectro de emisión de BFC-3 en estado sólido. Después del tratamiento térmico, el pico a 510 nm desaparece, sugiriendo la dispersión de los excímeros de BFC-3.

Para confirmar que el tratamiento térmico utilizado puede dispersar los excímeros, se evaluó una película con el polímero pC8Bz el cual ya ha sido estudiado en aplicaciones de optoelectrónica y que presenta una mayor intensidad de fluorescencia.¹⁴

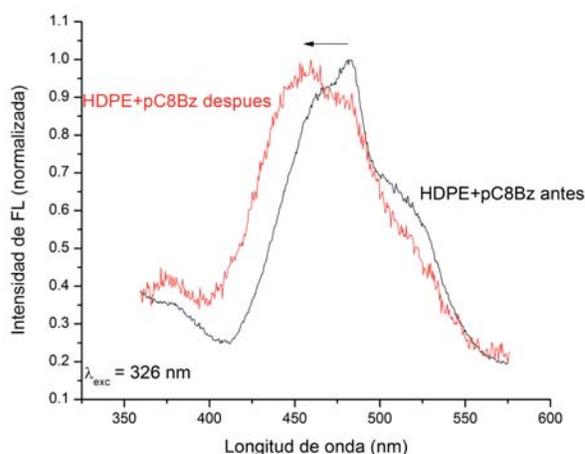


Fig. 7. Espectro de emisión de fluorescencia de la película de HDPE con pC8Bz antes y después del tratamiento térmico ($\lambda_{exc} = 326$ nm).

El espectro de emisión de la película se obtuvo a $\lambda_{exc}=326$ nm de longitud de onda (figura 7). La emisión de la película HDPE+pC8Bz mostró una banda intensa formada por hombros a longitudes de onda de 472 y 517 nm. Después del tratamiento térmico, se observó un desplazamiento hipsocrómico de 12 nm hacia la región azul del espectro dando un máximo a 463 nm. El desplazamiento se puede asociar a la dispersión de los excímeros, y por lo tanto la emisión sería semejante a la molécula en solución. Este resultado coincide con lo observado por otros autores^{2,4} cuando provocan deformación mecánica de las películas que contienen compuestos cromóforos de la familia de los ciano p-fenilenoivinileno.

También se observó que al utilizar un polipropileno injertado con grupos anhídrido maleico (PP-g-AM) como matriz, el pC8Bz presenta una emisión diferente bajo una lámpara de luz UV de 365 nm de longitud de onda (figura 8). En el caso de HDPE, la emisión de la película es semejante a la del pC8Bz en solución; en cambio cuando se utiliza PP-g-AM, la emisión es semejante a la del pC8Bz en polvo. Lo anterior podría deberse a la naturaleza química del polímero, lo cual se reportará en trabajos posteriores.

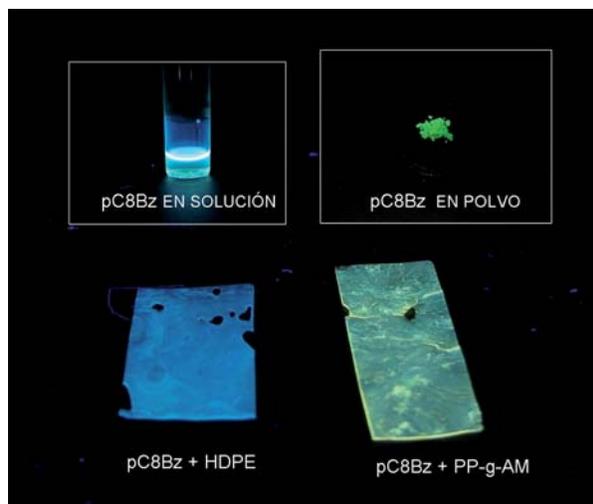


Figura 8. Imagen de pC8Bz y su dispersión en cloroformo, HDPE y PP-g-AM bajo una lámpara de luz UV ($\lambda_{exc}=365$ nm).

CONCLUSIONES

Los compuestos fluorescentes BFC y pC8Bz presentaron formación de excímeros dentro del HDPE, siendo posible la dispersión del excímero por la deformación realizada al polímero durante el tratamiento térmico.

Las películas preparadas con los compuestos BFC presentaron ligeros cambios en la emisión, lo cual se debe tanto a la baja concentración del compuesto en la película, así como a dispersiones de luz provocadas por la superficie de la película.

Por los resultados obtenidos en este trabajo se sugiere que los compuestos β -aldólicos fotoluminiscentes pueden presentar aplicaciones como indicadores de deformación en polímeros termoplásticos

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Programa de Mejoramiento al Profesorado (PROMEP) por el apoyo financiero otorgado al Proyecto PROMEP/103.5/09/4826 con folio UANL-PTC-255.

BIBLIOGRAFÍA

1. S.W. Thomas, G.D. Joly, and T.M. Swager, Chemical sensors based on amplifying fluorescent conjugated polymers, *Chemical Reviews*, 107(2007), 1339.
2. A. Pucci, M. Bertoldo, and S. Bronco, Luminescent bis(benzoxazolyl)stilbene as a molecular probe for poly(propylene) film deformation, *Macromolecular Rapid Communications*, 26(2005), 1043.
3. C. Löwe and C. Weder, Oligo (p-phenylene vinylidene) excimers as molecular probes: deformation-induced color changes in photoluminescent polymer blends, *Advanced Materials*, 22(2002), 1625.
4. B.R. Crenshaw and C. Weder, Deformation-induced color changes in melt-processed photoluminescent polymer blends, *Chemistry of Materials*, 15(2003), 4717.
5. B.R. Crenshaw, et al., Deformation-induced color changes in mechanochromic polyethylene blends, *Macromolecules*, 40(2007), 2400.
6. J. Kunzleman, B.R. Crenshaw, and C. Weder, Self-assembly of chromogenic dyes—a new mechanism for humidity sensors, *Journal of Materials Chemistry*, 17(2009), 2989.
7. F. Donati, et al., New cyclic olefin copolymer for the preparation of thermally responsive

- luminescent films, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 210(2009), 728.
8. M. Kinami, B.R. Crenshaw, and C. Weder, Polyesters with built-in threshold temperature and deformation sensors, *Chemistry of Materials*, 18(2006), 946.
 9. J. Lakowickz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3a. 2006, Baltimore: Springer. 27.
 10. C. Löwe and C. Weder, Synthesis and properties of photoluminescent 1,4-bis-(1-cyano-4-methoxystyryl)benzenes, *Synthesis*, 9(2002), 1185.
 11. R.C. Cabriales-Gómez, Nuevos materiales orgánicos luminiscentes via condensación aldólica, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. 2003, Universidad Autónoma de Nuevo León: San Nicolas de los Garza.
 12. R. Esquivel-González, Efecto de la estructura en aductos de condensación aldólica sobre sus propiedades de fluorescencia, Facultad de Ciencias Químicas. 2007, Universidad Autónoma de Nuevo León: San Nicolas de los Garza.
 13. R. Esquivel and V.A. González, Relación estructuraluminiscencia en aductos de condensación aldólica., *Ingenierías*, X(2007), 69.
 14. V.A. González, et al., β -aldol condensation as a new synthetic approach for the preparation of luminescent oligomers, *Polymer Bulletin*, 58(2007), 627.
 15. A.R.A. Palmans, et al., Tensile orientation behavior of alkoxy-substituted bis(phenylethynyl)benzene derivatives in polyolefin blend films, *Chemistry of Materials*, 12(2000), 472.
 16. B. Valeur, *Molecular Fluorescence Principles and Applications*. 2001: Wiley-VCH. 54.
 17. R.M. Silverstein and F.X. Webster, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 6a., ed. Wiley. 1997.
 18. Y. Kong and J.N. Hay, The measurement of the crystallinity of polymers by DSC, *Polymer*, 43(2002), 3873.

Ingenierías
en línea

A TEXTO COMPLETO
DESDE EL NÚMERO 1

CONSULTA EN:
<http://ingenierias.uanl.mx>