

Nanocompuesto fluorescente de Poliestireno-CdSe (*quantum dots*) mediante la técnica de polimerización en miniemulsión.

B. A. Aguilar, C. A. Hernández[†], R. Ibarra[‡], E.A. Zaragoza[§], *Michael Carpenter**

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, México.

* University at Albany, USA

RESUMEN

Se utilizó la técnica de polimerización en miniemulsión para obtener látexes homogéneos y estables de nanocompuesto fluorescente de *Poliestireno-CdSe (quantum dots)*[1,2]. Las nanopartículas de *CdSe* fueron caracterizadas por espectrometría de absorción y emisión (*UV-vis*), Los Látexes nanocompuestos se analizaron por microscopio electrónico de transmisión (*TEM*), y de barrido (*SEM*), Para comprobar si existe interacción química entre poliestireno y las *QDs* de *CdSe*, se llevó a cabo espectroscopía infraroja (*IR*), Para confirmar la presencia de las *QDs* en películas de polímero, se efectuaron mediciones por espectroscopía Raman y por último se realizaron mediciones de fluorescencia de los *QDs* de *CdSe* dispersadas en monómero de estireno, látex de *CdSe-Poliestireno* y polvo de compuesto seco de *CdSe-Poliestireno*. Se obtuvieron látexes de nanocompuesto estables y homogéneos, según micrografías de *TEM* y *SEM*. El espectro de absorción muestra un pico claro y distintivo alrededor de ~576nm para la solución de *QDs*. En *IR*, tanto el espectro del nanocompuesto de *CdSe-Poliestireno* como el del poliestireno blanco, muestran esencialmente las señales del poliestireno puro. En espectroscopía Raman, se encontraron picos característicos tanto del *CdSe* como del poliestireno. En cuanto a los espectros de fluorescencia, aparece un pico de intensidad fotoluminiscente en

* Betsy Adriana Aguilar Castillo.

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C (CIMAV). Ave. Miguel de Cervantes 120, complejo industrial Chihuahua C.P 31109. Chihuahua, Chihuahua., México. Tel. 614 4 39 11 00

Betsy.aguilar@cimav.edu.mx tel. cel. 614 2 50 97 85

[†] Claudia Alejandra Hernandez Escobar. CIMAV.

[‡] Rigorberto Ibarra. CIMAV

[§] Erasto Armando Zaragoza Contreras. CIMAV

** Michael Carpenter. University at Albany, CNSE, USA

~595nm que indica que la matriz de poliestireno no tiene efecto en la propiedad de fluorescencia de los QDs.

OBJETIVO

Obtener material nanocompuesto fluorescente de *Poliestireno-CdSe* utilizando la técnica de polimerización en miniemulsión.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Lograr la repetitividad de los materiales nanocompuestos de *Poliestireno-CdSe*.
2. Obtener látexes estables, homogéneos y una distribución de tamaño de partícula estrecho.
3. Llevar a cabo la caracterización de los materiales obtenidos.

MÉTODOS

Previo a la polimerización, se llevó a cabo la destilación a presión reducida del monómero de estireno y la purificación de iniciador AIBN.

Para la polimerización en miniemulsión de *estireno-CdSe*, se utilizaron nanopartículas (*puntos cuánticos (QDs)*) de Selenuro de Cadmio (*CdSe*) de 3.6 nm, estabilizadas con óxido de trioctil fosfato (*TOPO*) y funcionalizadas en su superficie con *naftilamina (NA)*, monómero de estireno (*Aldrich Co.*) destilado en vacío antes de la polimerización, bromuro de cetiltrimetilamonio (*CTAB*) (*Aldrich Co.*), 2,2-azobisisobutironitrilo (*AIBN*) (*Akzo Novel*), hexadecilamina (*Aldrich Co.*), hexadecano (*Aldrich Co.*) y agua deionizada grado tridestilada. En un primer vaso de precipitado de 250 ml (*PYREX*®) se mezcló el *CTAB* y el agua tridestilada, después esta mezcla se vertió a un reactor de tres bocas fondo redondo de 250 ml (*PYREX*®) y se puso a revolvimiento a una velocidad de 350 rpm con atmosfera inerte (N_2) por 20 minutos. En un segundo vaso de precipitado se mezclaron las nanopartículas de *CdSe (QDs)*, el monómero de estireno, hexadecilamina y hexadecano, lo anterior fue sonificado por 5 min. Inmediatamente después esta mezcla se añadió al reactor por medio de una jeringa para evitar la inclusión de oxígeno al sistema y este fue puesto a ultrasonificación por 45 minutos utilizando el equipo modelo *Bransonic 2510R-DTH*. Al término de la

sonificación, se sometió el sistema a calentamiento por 10 minutos a una temperatura de 70 °C, utilizando un baño de calentamiento *Fisher Scientific modelo isotemp3006D* donde se ajustó y estabilizó la temperatura antes de la polimerización. En un tercer vaso de precipitado se mezcló previamente el *AIBN* y el monómero de estireno. Al término del calentamiento del sistema se dosificó gota a gota la mezcla anterior utilizando una bureta de 50 ml (*PYREX*®) durante un tiempo de 2 horas. Se alcanzó el máximo de conversión de las polimerizaciones después de las 3 horas de tiempo de reacción.

Para la caracterización de los látexes nanocompuestos se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido (*SEM*) de emisión de campo *JEOL modelo 7401F*. Se utilizó el modo *STEM (Scanning Transmisión electron Microscopy)* en campo claro y un voltaje de aceleración de 30 KV. Las muestras se prepararon dispersando 2 gotas de látex utilizando una pipeta Pasteur de vidrio (*Aldrich co.*) en 30 ml de agua destilada vertidos previamente en un vaso de precipitado de 100 ml (*PYREX*®), por 5 minutos utilizando un ultrasonificador modelo *Bransonic 2510R-DTH*, luego una gota fue puesta en una rejilla de carbón soportada con cobre utilizando un pipeta Pasteur (*Aldrich co.*), la deposición se realizó en el lado del cobre de la rejilla. Finalmente, se dejó secar a temperatura ambiente.

También se usó un microscopio electrónico de transmisión (*TEM*) modelo *Philips CM200* operado a 200 KV de voltaje de aceleración en el modo de campo claro y utilizando el modo *STEM*. Se utilizaron las muestras preparadas previamente para el análisis de *SEM*.

Se usó el software analizador de imágenes *Image-Pro Plus versión 4.5*. para la medición de los diámetros de partículas de los Látexes de las muestras *POLI 3* y *POLIBLANCO 3* (con y sin carga de *QDs* respectivamente) con el fin de obtener una distribución de tamaños de partícula. El tratamiento estadístico de los datos de ambas muestras se llevo a cabo utilizando el software *OriginPro versión 8* usando las herramientas de estadística descriptiva tales como frecuencia descriptiva y conteo acumulativo.

Se utilizó el equipo *TA Instruments DSCQ200 V23.10 Build 79* para llevar a cabo la caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido (*DSC*). La metodología de la

técnica se basó en la norma D 3418-99 de la *American Society for testing and materials (ASTM)*.

Se realizó un análisis termogravimétrico utilizando un equipo *TA Instruments Thermal Analysis—DSC Standard Cell FC closed version 2.0 modelo DSCQ200 V23.10 Build 79*. La metodología de la técnica se basó en la norma E 1131-03 de la *American Society for testing and materials (ASTM)*.

Antes de que el *CNSE (College of Nanoscale Science and Engineering, University at Albany, SUNY)* enviara a *CIMAV* las *QDs* de *CdSe*, se analizaron por espectrometría de absorción ultravioleta-visible utilizando un espectrómetro de absorción en el modo de transmisión modelo *Cary 50 UV-Vis* con longitudes de onda en el rango de 200-800nm. La preparación de la muestra fue sencilla: se dispersaron las *QDs* de *CdSe* en cloroformo para formar una disolución. Una vez recibidas las *QDs* por *CIMAV*, se obtuvieron los látexes nanocompuestos por polimerización en miniemulsión, después estos fueron secados a vacío utilizando la bomba de vacío mencionada anteriormente. Una vez obtenidos los nanocompuestos y polímero puro en polvo seco, se utilizaron para elaborar películas delgadas disolviéndolos en Tetrahidrofuran (*THF*) (*Aldrich co.*) hasta obtener una disolución homogénea utilizando una parrilla de revolvimiento *Corning® modelo SEL-PC 420* y un agitador magnético. Las disoluciones anteriores se vertieron en recipientes de Polipropileno (*PP*) y se dejaron secar bajo flujo de aire.

Tanto los nanocompuestos como el poliestireno puro se mandaron al *CNSE* en forma de látexes, polvo seco y películas delgadas para su caracterización óptica.

Los espectros de infrarrojo de los compuestos fueron obtenidos usando el equipo modelo *Perkin Elmer Spectrum GX*. Las muestras que fueron analizadas por *IR* se obtuvieron utilizando la técnica de *casting*. A partir de los látexes de *CdSe-poliestireno* como de poliestireno puro, se elaboraron disoluciones en agua que se depositaron en una cantidad aproximada a 15µl en un portamuestras formando así cuatro películas que se analizaron usando un espectrómetro *Renishaw* para un análisis Raman y de fotoluminiscencia (*PL*) usando una longitud de onda de excitación de 514 nm a partir de un laser de ion Argon, a una potencia de 300 y 30 mw respectivamente.

Los polvos secos de nanocompuestos y poliestireno puro fueron depositados en un portamuestras de cuarzo para su análisis de fluorescencia usando un espectrómetro de fluorescencia modelo *Varian Eclipse* con resolución de ~ 1 nm y una longitud de onda de excitación de 514nm, como una función de tiempo para determinar la estabilidad fotoluminiscente de las QDs encapsuladas en el polímero.

RESULTADOS

Las figuras 1 y 2 muestran imágenes obtenidas de la caracterización por SEM.

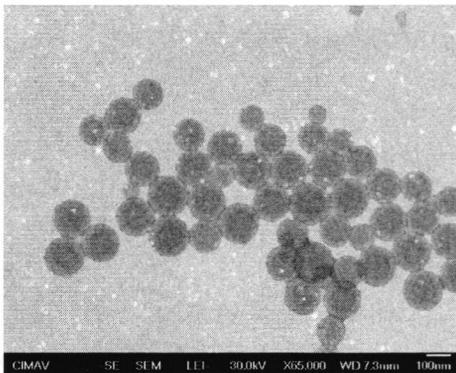


Figura 1.
Micrografía
obtenida a
partir de
SEM en
modo SE.
POLI3 con
QDs.

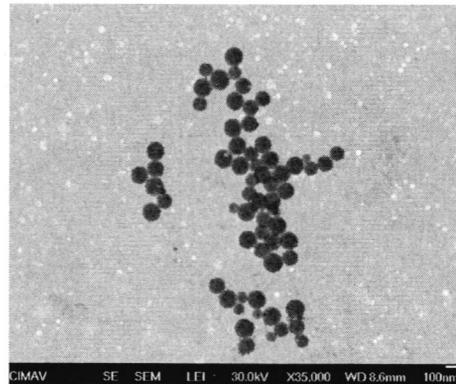


Figura 2.
Micrografía
obtenida a partir
de SEM en
modo SE.
POLIBLANCO 3
sin QDs

El nanocompuesto de *CdSe-Poliestireno* no muestra aglomeración de las QDs en la superficie de las partículas de polímero, ni por fuera de ellas, hecho que sugiere que la mayoría de las QDs estén encapsuladas dentro de la matriz de polímero [3], resultado visualizado también en las micrografías por TEM a continuación (figuras 3 y 4).

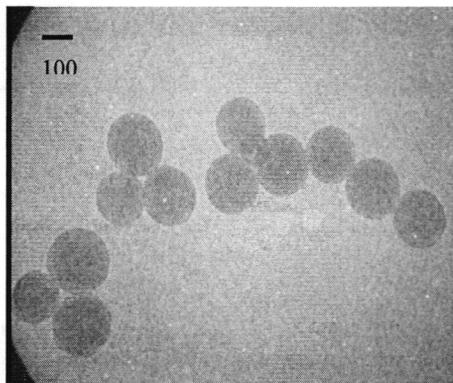


Figura 3.
Micrografía
obtenida por
TEM de
muestra
POLI 3 QDs
de CdSe

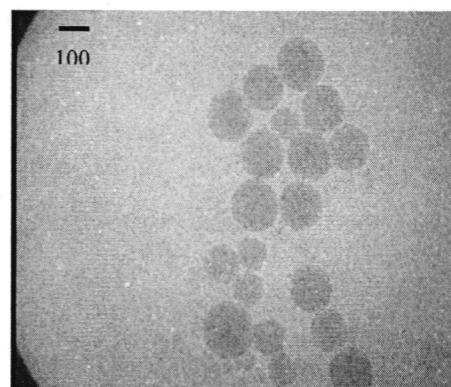
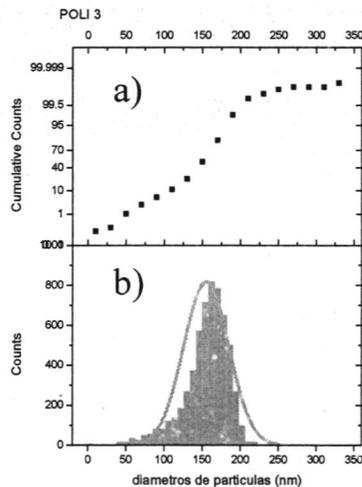
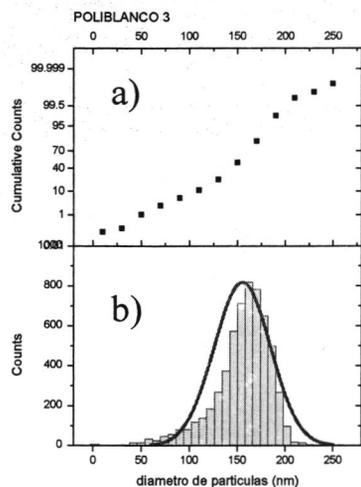


Figura 4.
Micrografía
obtenida a
partir de TEM
de muestra
POLIBLANCO
3 sin QDs de
CdSe.

Se observa que los datos de tamaño de partícula que se visualizan en las figuras 5 y 6 se acercan al comportamiento de una curva normal. Para la muestra de poliestireno puro, el número total de partículas contabilizadas fueron 3279, se obtuvo una media de 134.14782 nm y una desviación estándar de 32.73702 nm.



Figuras 5 y 6 se muestran respectivamente:

a) cuenta acumulativa del número de tamaño de partículas de muestra sin y con QDs de CdSe.

b) histograma de la distribución de tamaños de partículas de muestra sin y con QDs de CdSe y visualización de una curva normal.

Para el nanocompuesto de *CdSe-Poliestireno* el número total de partículas contabilizadas fueron 5869, se obtuvo una media de 155.35113 nm y una desviación estándar de 29.59327nm.

Se realizaron polimerizaciones en miniemulsión con y sin carga de CdSe de QDs para obtener la cinética de polimerización. La figura 7 muestra las curvas de porcentaje (%) de conversión y velocidad de polimerización (R_p) versus el tiempo (min) para la polimerización de estireno puro y nanocompuesto *poliestireno-CdSe*. Como se puede visualizar la polimerización alcanza la conversión mas alta después de 3 horas (~98% determinado por gravimetría). La velocidad de polimerización (R_p) para el nanocompuesto alcanza un valor ligeramente mas bajo que el del poliestireno puro. Se ha reportado la síntesis de partículas de nanocompuesto de CdSe/ZnS/Poliestireno obtenidas por polimerización en miniemulsión y ellos también han determinado que las polimerizaciones con o sin QDs no muestran diferencias cinéticas [4].

La caracterización por calorimetría diferencial de barrido, mostró que no existe un desplazamiento significativo de la temperatura de transición vítrea (T_g) de los nanocompuestos respecto al poliestireno puro. (figura 8).

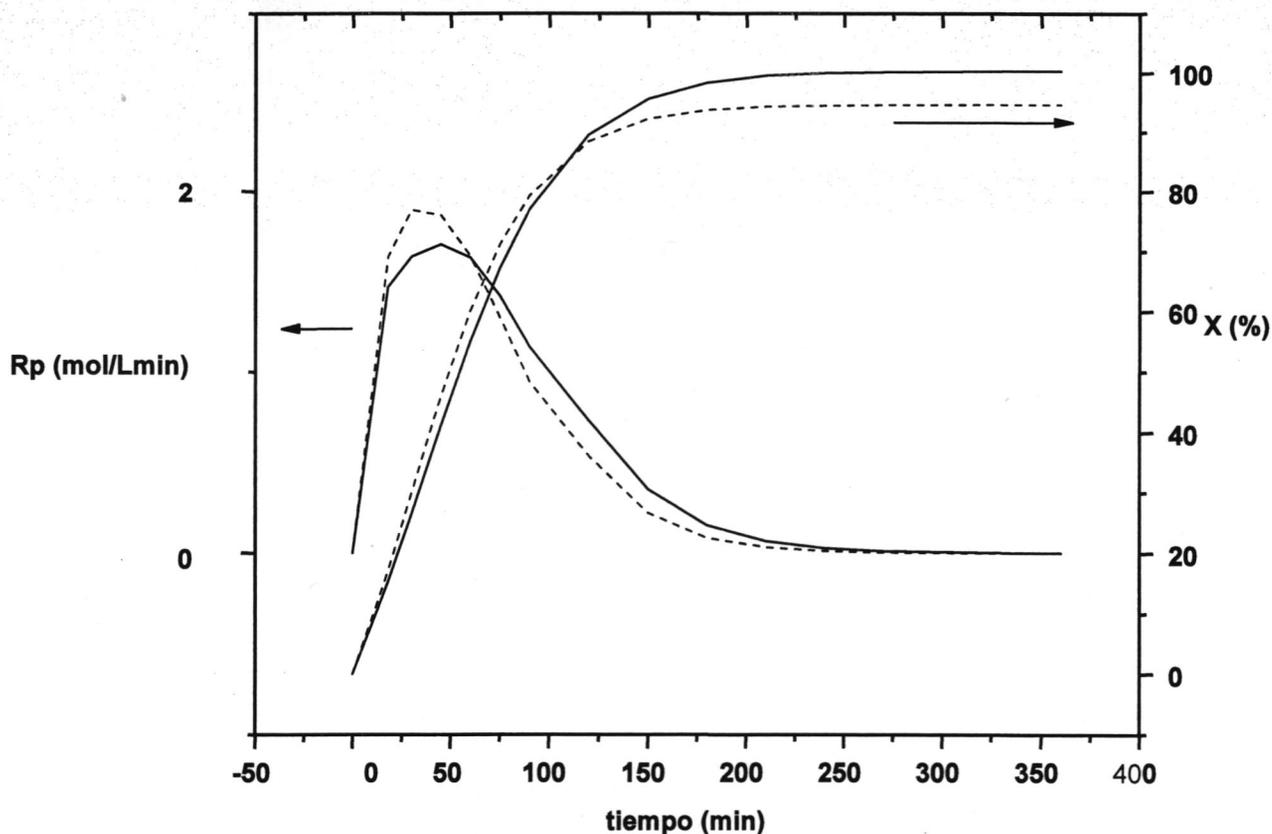


Figura 7. Curvas de conversión (%) y R_p (mol/L-min) vs. tiempo (min) para la polimerización de poliestireno puro y poliestireno con QDs de CdSe (nanocompuesto)

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de nanocompuestos CdSe-poliestireno y poliestireno puro

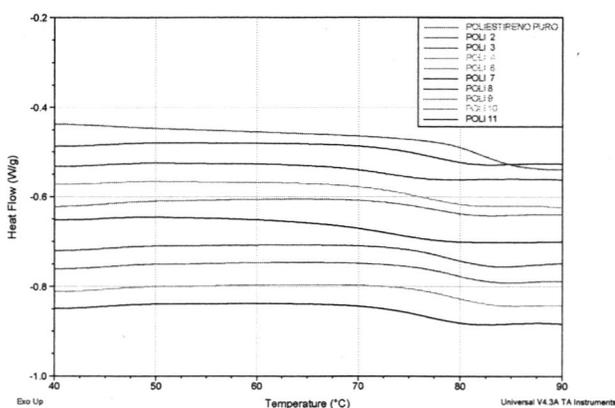


Figura 8. Comportamiento de la T_g del nanocompuesto CdSe-poliestireno y poliestireno puro

Análisis Termogravimétrico (TGA) de nanocompuestos CdSe-poliestireno y poliestireno puro

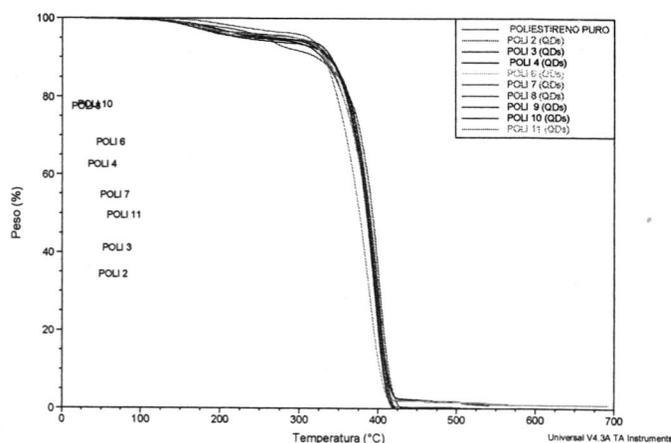


Figura 9. Comportamiento de la temperatura de descomposición de los nanocompuestos CdSe-poliestireno y del poliestireno puro.

En los resultados por *TGA*, se muestra que la existencia de las nanopartículas dentro de la matriz de poliestireno no afecta significativamente la temperatura de descomposición (T_d) de los nanocompuestos al no existir un desplazamiento significativo de la T_d de los nanocompuestos de CdSe-poliestireno respecto al poliestireno puro.

Se elaboró una disolución de QDs de CdSe en cloroformo por parte del CNSE en Albany para asegurar que las QDs fuesen ópticamente activas previo su envío a CIMAV. La figura 10 muestra un pico claro y distintivo alrededor de 576nm.

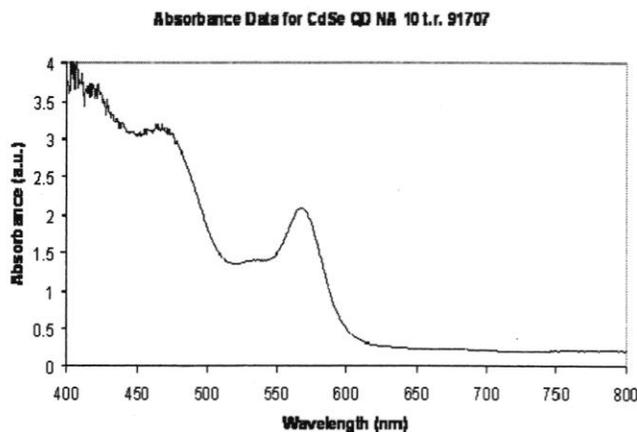


Figura 10. Espectro de absorción para la solución de QDs antes de ser enviadas a CIMAV

En el espectro de absorbancia de las películas producidas no se encontraron picos característicos de las QDs. Asimismo el espectro de absorción a partir de las soluciones de látex no diluido, no se pudo medir debido a los efectos de dispersión excesiva a partir de las esferas de polímero.

Los espectros de fluorescencia fueron también tomados de la solución original de QDs y de las muestras de QDs-Poliestireno que fueron preparados por CIMAV.

La figura 11 muestra el espectro *IR* del nanocompuesto de CdSe-Poliestireno y del poliestireno blanco, ambos espectros muestran esencialmente las señales del poliestireno puro, el cual puede ser descrito como a continuación: los picos entre 3000 y 3100 cm^{-1} que corresponden a las bandas de estiramiento del grupo C-H del anillo aromático; entre 1600 y 2000 cm^{-1} los sobretonos de la sustitución del anillo fenilo; en 685 y 870 cm^{-1} las bandas de la sustitución del anillo fenilo ; en 1602, 1500 y 1450 cm^{-1} las bandas de estiramiento del grupo C=C del anillo aromático; en 2928 y 2950 cm^{-1} las bandas de estiramiento de los grupos C-H de la cadena polimérica.

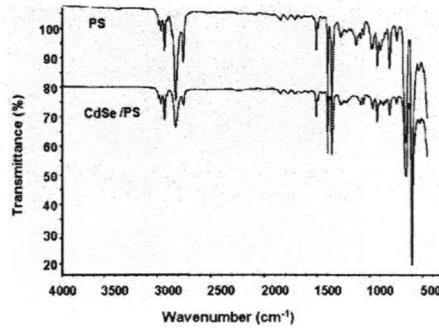


Figura 11 Espectro infrarrojo de el nanocompuesto de CdSe-Poliestireno y del poliestireno puro. (sin QDs) [Resultados de CNSE]

Para confirmar la presencia de las QDs en las películas de polímero, se realizaron mediciones Raman. La figura 12 muestra picos en 215.8 y 403.4 cm^{-1} atribuidos a los nanocristales de CdSe, mientras el pico Raman que se desplaza a 620. 1 cm^{-1} se presume que sea del poliestireno.

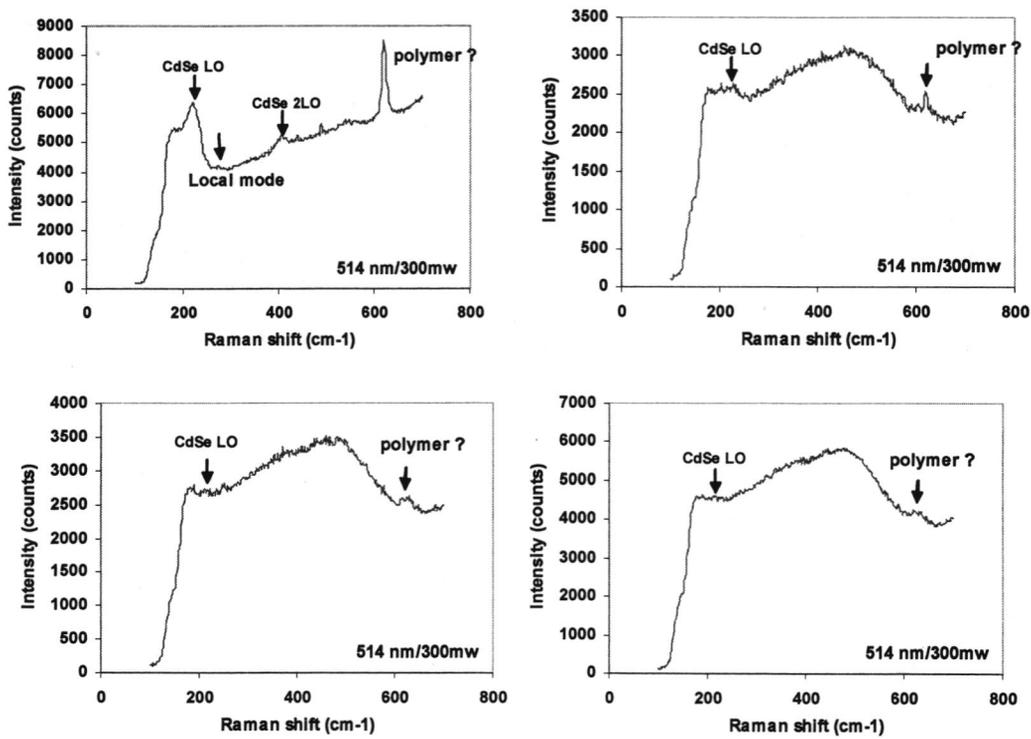


Figura 12. Espectros Raman de las películas de CdSe-POLIESTIRENO elaboradas a partir de soluciones de polvo de la muestra poli 2 en agua a diferentes concentraciones.

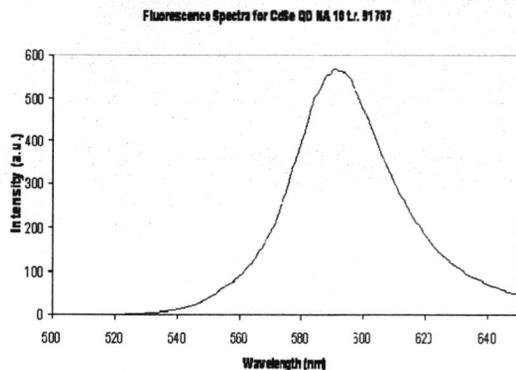


Figura 13. Espectro fluorescente para de CdSe-NA de QDs/POLIESTIRENO durante un solución de QDs en estireno.

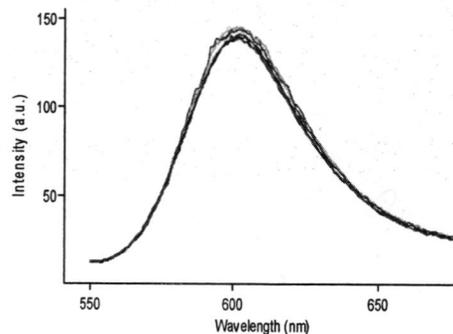


Figura 14. Espectro fotoluminiscente de polvo (poli 3) de CdSe-NA de QDs/POLIESTIRENO durante un periodo de 30min.

En la figura 13 se muestra un pico en $\sim 595\text{nm}$ comprobando la existencia de intensidad fotoluminiscente de la muestra POLI 3. También, Los polvos de CdSe-NA-TOPO (QDs)-poliestireno de la muestra POLI 3 fueron caracterizados para ver su evolución de intensidad fotoluminiscente como una función del tiempo. Como se muestra en la figura 14, bajo una excitación de $\lambda = 514\text{nm}$, el espectro fotoluminiscente tomado consecutivamente muestra una caída mínima en la intensidad durante un período de 30 min. Esto puede ilustrar la calidad de la encapsulación de polímero para las QDs y una resultante fotoestabilidad en el aire ambiental. Esto es muy prometedor ya que el CNSE refiere que han realizado pruebas de estabilidad anteriores de QDs encapsuladas en películas de polímero, mismas que han mostrado una disminución fuerte, en algunos casos por un factor de 10, de la intensidad fotoluminiscente respecto al tiempo, lo cual limita seriamente la calidad de las medidas de detección, tomando en cuenta la aplicación para sensores de hidrocarburos [5].

CONCLUSIONES

La polimerización en miniemulsión mostró ser una técnica apropiada para obtener nanopartículas de compuesto fotoluminiscente de CdSe-poliestireno además de resultados reproducibles. Es importante mencionar que se realizaron modificaciones al procedimiento de polimerización en miniemulsión convencional, mas específicamente en la dosificación del iniciador al sistema, acción que se presume evita la fotooxidación e inhibición de las QDs. Hexadecilamina (HDamina) se añadió al sistema para proveer un mayor recubrimiento a las QDs en algunas polimerizaciones, sólo aquellas con HDamina mostraron fluorescencia [6]. Se

fabricaron películas a partir del látex de *CdSe-poliestireno* y se observó fotoluminiscencia (*PL*) y dispersión Raman. Se ve la posibilidad continuar con este ambicioso proyecto tomando en cuenta que deberán analizarse aspectos como la concentración de QDs y hexadecano, el control del tamaño de QDs y de partículas poliméricas, la cobertura superficial de las QDs, la distribución de tamaño de partícula, y hasta el tipo de monómero. Con lo anterior se podrá iniciar la etapa de aplicación de los materiales nanocompuestos en el desarrollo de sensores químicos fotoluminiscentes [5].

REFERENCIAS

- [1] Sheng W, Kim S, Lee J, Kim S-W, Jensen K, Bawendi MG. 2006. In-situ encapsulation of quantum dots into polymer microspheres. *Langmuir*, 22, 3782-3790.
- [2] Xu C, Bakker E. 2007. Multicolor quantum dot encoding for polymeric particle-based optical ion sensor. *Anal. Chem.* 79, 3716-3723.
- [3] Yang Li, Eric Chun, Yeung Liu, Nigel Pichett, Peter J. Skabara, Siobhan S. Cummins, Stephen Ryley, Andrew J. Sutherland, Paul O'Brien. 2005. Synthesis and Characterization of CdS quantum dots in polystyrene. *Journal of Materials Chemistry* 15:1238–1243.
- [4] Joumaa N, Lansalot M.,Théretz A., Elaissari A. 2005. Synthesis of Quantum dot-tagged submicrometer polystyrene particles by miniemulsion polymerization. *Langmuir* 22:1810-1816.
- [5] Vassiltsova O.V.,Zhao Z.,Petrukhina M.A.,Carpenter M.A. 2006. Surface-funcionalized CdSe quantum dots for the detection of hydrocarbons. *Sensors and Actuators B* 123:522-529.
- [6]Nose K.,Fujita H.,Omata T., Otsuka S.- Matsuo Y.,Nakamura H.,Maeda H. 2007. Chemical role of amines in the colloidal synthesis of CdSe quantum dots and their luminescence properties.*Journal of luminescence.* 126:21-26.