



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S.C.
POSGRADO**

Síntesis de Nanocompuesto fluorescente de *Quantum Dots*
(*QDs*) de CdSe/Poliestireno mediante la técnica de
polimerización en miniemulsión.

Tesis que como Requisito para obtener el Grado de Master en Ciencias en Materiales presenta:

Ing. Bethsy Adriana Aguilar Castillo

Director de tesis: Dr. Erasto Armando Zaragoza Contreras

Chihuahua, Chihuahua., México. A 5 de diciembre del 2008

AGRADEZCO A:

Lic. Federico Stockton por haberme recibido como residente profesional y haberme dado la oportunidad de realizar mi estancia dentro del edificio de investigación.

Al consejo nacional de ciencia y tecnología CONACYT por su apoyo económico.

Dra. Teresita Ochoa Lara por haber sido la primera persona en guiarme en el mundo de la investigación y permitirme realizar mi residencia profesional bajo su dirección así como a mis compañeros del grupo de memoria de forma.

Doctores Armando Zaragoza y Rigoberto Ibarra por la oportunidad que me ofrecieron para realizar el presente trabajo de tesis de maestría bajo su tutela y apoyo durante este tiempo.

Mis compañeros del grupo de polímeros: M.C Jesús Guerrero, Ing. Miguel Orozco, Ing. Mónica Mendoza, M.C Erika López y a mis compañeros de grupo general, en especial a: Raul Pérez, Arely Martínez, Ivonne Alonso y Aldo Gago.

Ing. Claudia Hernández Escobar, M.C Daniel Lardizabal, M.C Carlos Ornelas, Dr. Francisco Paraguay, Ing. Enrique Torres, Ing. Roal Torres, Dr. Rurik Farias, Ing. Luis De la Torre, M.C Manuel Román por su valiosa asistencia técnica.

Mis maestros, especialmente: Dr. Daniel Glossman Mitnik, Dr. Antonino Pérez, Dr. Francisco Espinoza, Dr. Sergio Flores

Ing. Edgar Lara, Ing. Carlos Leal, Ing. Victor Ochoa y Lic. Antonio Soto por su ayuda incondicional en cuestiones de sistemas computacionales y diseño gráfico.

Mis Tios: Sra. Rosa María Castillo, Lic. Juan Manuel Rojas, Dr. Arnulfo Alvarado, Sra. Ma. Del Socorro Castillo, Sra. Ma. Eugenia Castillo, a mis primas Roxanna y Yohanna Rojas.

A mis amigos; Arq. Isla Saenz, Ing. Silvia Silva, José Luis Rodríguez, Lic. Anabel Ordoñez, Ing. Julio Espinoza, Ing. Angel Cancino, Brenda Romero, Verónica Granados que forman parte esencial de mi persona y siempre están conmigo.

A mi Familia, quienes forman el apoyo mas fuerte para el logro de mis metas.

A Dios, por darme entereza y fuerza para el término de mis objetivos.

ÍNDICE GENERAL

I. Resumen	1
II. Abstract	2
III. Introducción	3
Capítulo 1: Antecedentes	5
1.1 Quantum dots (<i>QDs</i>) y sus propiedades ópticas	5
1.2 Nanocompuestos nanopartículas/matriz polimérica	8
1.3 Polimerización en miniemulsión	12
Capítulo 2: Marco Teórico	17
2.1 Puntos cuánticos (<i>QDs</i>) de CdSe	17
2.1.1 Procesos de síntesis	18
2.1.2 Funcionamiento en diversas aplicaciones	19
2.2 Polimerización en miniemulsión	20
2.2.1 Características y propiedades	20
2.3 Consideraciones tomadas en cuenta para la polimerización en miniemulsión de <i>QDs</i> de CdSe-estireno utilizando <i>AIBN</i> como iniciador y <i>CTAB</i> como surfactante	23
IV. Justificación	26
V. Hipótesis	27
VI. Objetivo	27
VII. Objetivos particulares	27
Capítulo 3: Materiales y Métodos	29
3.1 Materiales	29
3.2 Metodología experimental	29
3.2.1 Destilación a presión reducida (a vacío) de monómero de estireno	29
3.2.2 Purificación de iniciador <i>AIBN</i>	30
3.2.3 Síntesis de nanocompuestos de <i>QDs</i> de CdSe/Poliestireno	30
3.2.3.1 Iniciación	31
3.2.3.2 Propagación	31
3.2.3.3 Terminación	32
3.2.4 Cinética de polimerización	34

3.3 Equipo y técnicas de caracterización utilizadas	35
3.3.1 Microscopía electrónica de barrido modo transmisión (<i>STEM</i>)	35
3.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (<i>TEM</i>)	35
3.3.3 Análisis elemental por espectrometría de energía dispersiva de rayos X (<i>EDS</i>)	35
3.3.4 Analizador de imágenes	35
3.3.5 Calorimetría diferencial de barrido (<i>DSC</i>)	36
3.3.6 Análisis termogravimétrico (<i>TGA</i>)	36
3.3.7 Espectrometría de ultravioleta-visible (<i>UV-Vis</i>)	37
3.3.8 Espectrometría de infrarrojo (<i>IR</i>)	38
3.3.9 Espectroscopia Raman y Espectrofotometría de fluorescencia	38
Capítulo 4: Resultados y Discusión	40
4.1 Microscopía electrónica de barrido modo transmisión (<i>STEM</i>) y de transmisión (<i>TEM</i>)	40
4.2 Análisis elemental por Espectrometría de energía dispersiva de rayos X (<i>EDS</i>)	43
4.3 Cinética de polimerización	44
4.4 Distribución de tamaño de partícula (<i>PSD</i>)	45
4.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (<i>DSC</i>) y análisis termogravimétrico (<i>TGA</i>)	48
4.6 Espectrometría de infrarrojo (<i>IR</i>)	51
4.7 Fotoluminiscencia de los nanocopuestos <i>QDs</i> de CdSe/poliestireno	52
4.8 Espectrometría de ultravioleta-visible (<i>UV-Vis</i>)	53
4.9 Espectroscopia Raman y Espectrofotometría de fluorescencia	55
VIII. Conclusiones	62
IX. Literatura citada	63
X. Anexo 1	68
XI. Anexo 2	74

ÍNDICE FIGURAS

Figura 1. Esquema del proceso de polimerización en miniemulsión propuesto por Landfester (2001) y adecuado a la polimerización de <i>QDs</i> de CdSe/estireno	Pp. 23
Figura 2. Esquema propuesto para el proceso de polimerización de <i>QDs</i> de CdSe /estireno	33
Figura 3. Imágenes obtenidas por <i>STEM</i> y <i>TEM</i> para el poliestireno sin <i>QDs</i>	41
Figura 4. Imágenes obtenidas por <i>STEM</i> y <i>TEM</i> para el material nanocompuesto de <i>QDs</i> de CdSe/Poliestireno	42
Figura 5. Análisis <i>EDS</i> del nanocompuesto de CdSe/Poliestireno	44
Figura 6. Curvas de conversión (%) y velocidad de polimerización (R_p) vs. tiempo (min)	45
Figura 7. Distribución de tamaño de partícula de poliestireno sin <i>QDs</i>	46
Figura 8. Distribución de tamaño de partícula de material nanocompuesto	46
Figura 9. Termogramas de <i>DSC</i> de los diferentes nanocompuestos sintetizados y poliestireno sin <i>QDs</i>	49
Figura 10. Termogramas de <i>TGA</i> de los diferentes nanocompuestos sintetizados y del poliestireno sin <i>QDs</i>	50
Figura 11. Espectro infrarrojo del nanocompuesto de CdSe/Poliestireno y del poliestireno sin <i>QDs</i>	51
Figura 12. Fotografía de <i>QDs</i> de CdSe dispersos en monómero de estireno, látex de nanocompuesto y material nanocompuesto seco	53
Figura 13. Espectro de absorción para la disolución de <i>QDs</i> en cloroformo previo a la polimerización en miniemulsión	54
Figura 14. Espectro fotoluminiscente normalizado de solución de <i>QDs</i> de CdSe y material nanocompuesto seco en polvo	56
Figura 15. Espectro fluorescente de diluciones de látex por un factor de 100x. Muestras de Poliestireno sin <i>QDs</i> , Poli 3 y Poli 2	57
Figura 16. Espectro fotoluminiscente de películas elaboradas a partir de cuatro diluciones en agua de látex de material nanocompuesto Poli 3 a diferentes concentraciones	58
Figura 17. Espectros Raman de películas obtenidas a partir de diluciones de látex de material nanocompuesto en agua a diferentes concentraciones	59
Figura 18. Espectro fotoluminiscente de material nanocompuesto en polvo Poli 3 durante un período de 30 min	60
Figura 19. Ejemplos de sistemas con electrones π en distintas configuraciones de spin.	70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Concentración de los componentes utilizados en las diferentes polimerizaciones de QDs de CdSe-estireno y de estireno sin QDs dada en milimoles (mM)	34
Tabla II. Valores para los diferentes momentos de diámetro de partícula (D_n , D_w y D_v), número de partículas de polímero por unidad de volumen (N_p), desviación estándar (s) y polidispersidad (I)	47
Tabla III. Valores de la temperatura de transición vítrea (t_g) de los materiales nanocompuestos y del poliestireno sin QDs.	50

I. RESUMEN

Este trabajo tuvo como propósito el desarrollo de materiales nanocompuestos de CdSe/poliestireno fluorescentes, utilizando para su elaboración la técnica de polimerización en miniemulsión. Los materiales nanocompuestos obtenidos fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (*modo transmisión, STEM*) y de transmisión (*TEM*), espectrometría de energía dispersiva de rayos X (*EDS*), calorimetría diferencial de barrido (*DSC*), análisis termogravimétrico (*TGA*), espectrometría de infrarrojo (*IR*), espectrometría de ultravioleta-visible (*UV-Vis*), espectroscopía Raman y espectrofotometría de fluorescencia.

De acuerdo con los resultados de *STEM* y *TEM*, la polimerización en miniemulsión resultó ser eficiente para obtener látexes nanocompuestos estables, homogéneos y con una distribución de tamaño de partícula estrecha (*PSD*).

Se especuló que la adición de hexadecilamina (*HDamina*) y la forma de dosificar el iniciador 2,2-azobisisobutironitrilo (*AIBN*) al sistema de miniemulsión, fueron factores que ayudaron a preservar la emisión fluorescente de los *QDs-TOPO-NA*.

Se analizó la cinética de polimerización de material nanocompuesto y de poliestireno sin *QDs* resultando en porcentajes de conversión por arriba del 90% en ambos materiales y en una diferencia poco significativa en la velocidad de polimerización de ambas muestras.

En los resultados por *DSC* se observó un desplazamiento dentro de un intervalo de 3-10 °C de la temperatura de transición vítrea (t_g) de los materiales nanocompuestos obtenidos respecto al poliestireno sin *QDs*, a diferencia de los resultados de *TGA*, donde no se encontró un desplazamiento significativo de la temperatura de descomposición (t_d) entre ambos tipos de materiales. Se encontró que no hubo interacción química entre los *QDs* de CdSe y la matriz de poliestireno según resultados por espectroscopía infrarroja (*IR*). Por otro lado, se encontró emisión fluorescente significativa del material nanocompuesto de CdSe/poliestireno seco y además, se comprobó la existencia de la estabilidad en la emisión fotoluminiscente durante un período de evaluación de 30 minutos. Por último, se determinó que la inclusión de los *QDs* de CdSe en las partículas de poliestireno vía polimerización en miniemulsión ayudó a preservar la propiedad fotoluminiscente de estas nanopartículas.

II. ABSTRACT

The purpose of this work was the development of fluorescent nanocomposites materials of CdSe/polystyrene using the miniemulsión polymerization technique. The nanocomposites materials were characterized by scanning electron microscopy (transmission mode *STEM*) and transmission electron microscopy (*TEM*), energy-dispersive X-ray spectrometry (*EDS*), differential scanning calorimetry (*DSC*), thermogravimetric analysis (*TGA*), infrared spectrometer (*IR*), ultraviolet-visible spectrometer (*UV-Vis*), Raman spectroscopy and fluorescence spectrophotometry.

In agreement with *STEM* and *TEM* results, the miniemulsión polymerization proved to be efficient to obtain stable and homogeneous nanocomposites latexes with a narrow particle size distribution (*PSD*).

It was speculated that the addition of hexadecylamine (*HDamine*) and the way of dosing the 2,2-azobisisobutyronitrile (*AIBN*) initiator to the miniemulsion system, were factors that helped to maintain the fluorescent emission of *QDs-TOPO-NA*.

It was analyzed the polymerizations kinetics of nanocomposites and polystyrene without *QDs* materials resulting in conversion rates up to 90% in both materials and a little significant difference in the rate of polymerization of both samples was found.

The results by *DSC* showed a glass transition temperature (t_g) shifted within a range of 3-10 °C of nanocomposites with regard to polystyrene without *QDs*, unlike the *TGA* results, where there is not observed a significant shift of the decomposition temperature (t_d) between the two types of materials. It was found that there was no chemical interaction between CdSe *QDs* and the polystyrene matrix according to the results of infrared spectroscopy (*IR*). On the other hand, significant fluorescent emission of CdSe/polystyrene dry nanocomposite and the stability in the photoluminescent emission during a testing period of 30 minutes was found. Finally, it was determined that the inclusion of CdSe *QDs* in the polystyrene particles by miniemulsión polymerization helped to preserve the photoluminescent property of these nanoparticles.

III. INTRODUCCIÓN

Actualmente, la obtención de materiales nanocompuestos es importante debido a que en la escala nanométrica los materiales presentan propiedades únicas y totalmente diferentes a las exhibidas a escalas substancialmente mayores De la Rosa (2007). Un procedimiento muy prometedor es la utilización de la polimerización en miniemulsión utilizada como técnica para la obtención de látexes nanocompuestos al encapsular partículas submicrométricas, por ejemplo, puntos cuánticos (*Quantum Dots [QDs]*), en partículas de polímero del mismo orden de magnitud Joumaa y col. (2006). Como descripción general, se trata de un sistema heterofase en el que nanopartículas estables de una fase son dispersadas en una segunda fase llamada fase continua Landfester (2006), por lo que también se conocen como sistemas dispersos. Para llevar a cabo eficientemente la polimerización en miniemulsión es necesaria la utilización de dispositivos que provean de energía de alto corte para la creación de gotitas de monómero dentro del intervalo de tamaño de 50-500 nm. También se emplea un surfactante para evitar el fenómeno de coalescencia, alcanos de cadena larga y/o alcoholes (también llamados agentes hidrófobos y cosurfactantes, respectivamente) para prevenir el llamado efecto *Ostwald ripening* que consiste en la formación de partículas de mayor tamaño a causa de la desaparición de partículas en crecimiento por difusión entre ellas Schork y col. (1999).

Por otro lado, los *QDs* son partículas esféricas que no son fluorescentes por si mismas, pero que al ser sintetizadas dentro del intervalo de tamaño de 1-12 nm, emiten cierto color fluorescente en el visible cuando se les irradia con luz ultravioleta (*UV*). Es sabido que el color que emiten está fuertemente relacionado con su tamaño Costa-Fernández (2006). Son partículas inestables, ya que tienden a aglomerarse y de esta forma, a disminuir sus propiedades ópticas (*fotoestabilidad*), tal como el tiempo e intensidad fotoluminiscente. Para contrarrestar y/o evitar lo anterior, diversos autores han sugerido llevar a cabo un proceso de pasivación en la superficie de los *QDs* desde su síntesis, que provea de un impedimento estérico; además de evitar que los electrones salgan de su pequeño volumen en el que están confinados y se genere una transferencia de cargas que pudiese favorecer la inhibición de la propiedad fluorescente Sharma y col. (2007). La encapsulación de los *QDs* en partículas de polímero favorece la distribución homogénea de los mismos en la matriz polimérica, evita su aglomeración y como resultado se favorece la propiedad fluorescente Joumaa y col. (2006).

En el presente trabajo se utilizó la técnica de polimerización en miniemulsión para obtener materiales nanocompuestos de *Quantum Dots* (QDs) de CdSe/poliestireno estables, homogéneos, con una distribución de tamaño de partícula estrecha y con una estabilidad en la propiedad fluorescente, ya que se ha reportado la obtención de una eficiente emisión fluorescente de QDs al integrarse en una matriz polimérica mediante la aplicación de la técnica de polimerización en miniemulsión Joumaa y col. (2006). Para lograr tales objetivos se llevaron a cabo modificaciones al procedimiento de polimerización en miniemulsión propuesto por Lanfester (2001) que se plantean posteriormente.

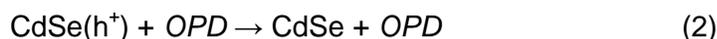
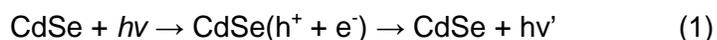
Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Quantum dots (QDs) y sus propiedades ópticas

En la literatura existe una cantidad considerable de trabajos relacionados con las diferentes propiedades y aplicaciones de los QDs. A continuación se muestran aquellos que en su contenido tienen fundamento relevante para el presente trabajo de investigación:

Liang y col. (2005), estudiaron la interacción entre los nanocristales de CdSe y algunas aminas. Utilizaron etilendiamina (EDA), hexanediamina (HDA) y o-fenilendiamina (OPD). Determinaron que, si bien es cierto que un gran número de aminas favorecen la propiedad fluorescente de los QDs de CdSe, esto ocurre sólo a ciertas concentraciones (por ejemplo: a $\sim 0.5\text{-}2.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de etilendiamina (EDA) o hexanediamina (HDA) debido a que ambas aminas pasivan la superficie de los QDs suprimiendo la recombinación no-radiativa en las vacancias superficiales a tales concentraciones, señalando que a concentraciones menores ($2.0\text{-}8.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), ocurre la inhibición de la propiedad. Es por todo lo anterior que los autores sugieren determinar la interacción real del tipo de amina usada con los QDs debido a que existen aminas como la o-fenilendiamina (OPD), la cual es una especie efectiva para inhibir a los QDs de CdSe a cualquier concentración gracias a que, posiblemente tiene la capacidad de interceptar a alguno de los portadores de carga generando la interrupción del proceso de recombinación radiativa. Además mencionan que se debe especificar la concentración a la cual se favorece la propiedad fotoluminiscente. Propusieron el siguiente mecanismo de inhibición generado por la OPD:



Donde los electrones fotoexcitados interactúan con la OPD mediante un mecanismo de transferencia de cargas del tipo donador-aceptor, lo cual conduce a una disminución en la fluorescencia de los QDs de CdSe.

Hammer y col. (2007), estudiaron los ligantes orgánicos conjugados de óxido de tri-n-octilfosfato (TOPO) y trioctilfosfato (TOP) en la superficie de QDs de CdSe. Probaron la

existencia de procesos de transferencia de cargas y energía entre los QDs y dichos ligantes y se discute su uso para la generación de dispositivos a nanoescala. También se menciona que para lograr una fotoluminiscencia luminosa se han realizado esfuerzos por pasivar los defectos superficiales con ligantes orgánicos o inorgánicos, ya sea durante la síntesis de los QDs o después de ella. Hacen énfasis en trabajos previos donde muestran que la incorporación de alquilaminas, particularmente la hexadecilamina (*HDA*), dentro de la síntesis, conduce a un incremento en la eficiencia fotoluminiscente por arriba del 50%; además, se menciona que la transferencia de cargas entre los QDs y el medio que los rodea son las bases para muchas aplicaciones en estado sólido que involucran nanocristales semiconductores, ya que dicha transferencia de electrones (o huecos) entre la matriz de polímero orgánica conjugada y los QDs permite el flujo de carga a través de un dispositivo.

Nose y col. (2007), investigaron el efecto químico de las aminas en la síntesis coloidal de QDs de CdSe y sus propiedades luminiscentes. En dicho trabajo se mencionó que la luminiscencia de los QDs de CdSe ha sido mejorada utilizando una técnica de pasivación superficial utilizando compuestos orgánicos o inorgánicos que pasivan los defectos superficiales, comportándose como centros de relajación no-radiativa para la recombinación electrón-hueco. También se especifica que las alquilaminas en la solución de síntesis coloidal de QDs de CdSe se comportan como ligantes que recubren la superficie de los QDs, pero de igual forma como ligantes más complejos en la solución madre; por lo tanto, se determinó que las aminas afectan propiedades luminiscentes de los QDs tales como: longitud de onda e intensidad; las propiedades anteriores para los QDs de CdSe obtenidos fueron discutidas en términos de las siguientes tres características de las aminas: la longitud de cadena de las n-alquilaminas primarias, los efectos estereoquímicos de las alquilaminas y la habilidad de donación de electrones de las aminas. Se obtuvieron espectros de fotoluminiscencia de soluciones coloidales preparadas a partir de soluciones madre conteniendo n-heptilamina (*HA*), n-octilamina (*OA*), n-dodecilamina (*DDA*) y n-hexadecilamina (*HDA*); se observó un desplazamiento en el pico fotoluminiscente hacia regiones de longitudes de onda más pequeñas conforme la longitud de cadena alquílica de las aminas se incrementa, mientras que ningún cambio significativo se observó en el ancho de banda fotoluminiscente. También se resaltó el hecho de que la concentración de QDs de CdSe en el producto solución fue pequeña cuando las alquilaminas de cadena larga fueron añadidas, basados en la observación de que tanto el tamaño de partícula como la concentración de los QDs de CdSe en el producto solución fueron pequeñas cuando las alquilaminas de cadena larga fueron añadidas, se

concluyó que las cadenas largas de las alquilaminas en la solución madre, suprimen el crecimiento de los cristales de CdSe debido a que forman complejos Cd-amina, los cuales tienen una difusión muy lenta a causa de que la masa de dicho complejo es grande, por lo que el crecimiento de los QDs de CdSe deberá quedar suprimido por la difusión lenta del complejo Cd-amina. Se fundamentaron todas las observaciones anteriores en la pequeña diferencia existente en la habilidad de donación de electrones y tamaños estereoquímicos entre los cuatro tipos de aminas utilizados. Sin embargo, no se observaron cambios en la intensidad fotoluminiscente que dependan de la longitud de cadena y se menciona que tal intensidad fotoluminiscente depende de la habilidad para la donación de electrones y densidad de cobertura por parte de las aminas. Respecto a los efectos estereoquímicos de las alquilaminas, se observó que el tamaño de partícula de los QDs de CdSe obtenidos disminuye con el incremento en el tamaño estereoquímico de las aminas, se probaron: octilamina (OA) como amina primaria, di-n-butilamina (DBA) como amina secundaria y tri-n-propilamina (TPA) como amina terciaria, se observó que las aminas primarias se adsorben en los QDs con gran densidad, mientras las aminas secundarias y terciarias se adsorben con una menor densidad debido a su interferencia estereoquímica. Se concluyó en este aspecto que la intensidad fotoluminiscente se incrementa por la densidad de cobertura, ya que las diferencias en la cantidad de intensidad fotoluminiscente de las tres clases de aminas se deben a la diferencia en la pasivación superficial y ésta a su vez viene de la diferencia en el tamaño estereoquímico de la amina. Respecto al efecto del pK_a de las aminas en la intensidad fotoluminiscente, se obtuvieron los diferentes valores de pK_a de las aminas a partir de la constante de equilibrio de una reacción en agua, se determinó que un valor alto de pK_a en tales condiciones corresponde a una alta estabilidad del ión $R-NH_3^+$. Consecuentemente la amina con un alto valor de pK_a , muestra una habilidad de donación de e^- del par de electrones en el grupo amino y resulta en una intensidad fotoluminiscente incrementada.

Sharma y col. (2008), estudiaron la interacción de aminas con QDs de CdSe cubiertas con óxido de trioctilfosfato (TOPO) y trioctilfosfato (TOP), más específicamente el rol del tamaño de la cristalita y potencial de oxidación de las aminas. Se probaron aminas alifáticas: trietilamina, butilamina y *p*-fenilendiamina anilina (PPD). En este trabajo se mencionó que la razón más común para una pobre fotoluminiscencia, es el mecanismo de recombinación no-radiativa generado por portadores de carga en trampas o defectos superficiales. Además se menciona que la eliminación de estas trampas puede llevarse a cabo con una modificación química apropiada de la superficie de la nanopartícula. No obstante, ellos encontraron que factores

estéricos juegan un rol importante en la inhibición de las diferentes aminas. Así, los QDs más pequeños (~ 5 nm) facilitan una mejor cobertura superficial por parte de las aminas y una posibilidad de inhibición mucho mayor en comparación con aminas de tamaño mas grande (~ 14 nm) debido a una interacción directa existente entre la superficie del CdSe y los grupos funcionales amino que pasivan su superficie y bloquean el atrapamiento de electrones por los sitios de defectos superficiales. También se determinó que la propiedad de donación de electrones de la n-butilamina fue la causa de inhibición fotoluminiscente de los QDs. No obstante, hacen hincapié en el hecho de que la estabilidad de las nanopartículas no ha sido estudiada cuantitativamente; el efecto del tamaño de partícula y los agentes pasivadores de superficie en la fotodegradación de los nanocristales de CdSe y concluyen que los cambios en las propiedades de emisión y tiempo de vida de los QDs de CdSe surgen a partir de interacciones con diferentes aminas que son fuertemente influenciadas por la combinación de dos propiedades: el potencial de oxidación de las aminas y el tamaño de la cristalita de los QDs.

Shi y col. (2008), sintetizaron QDs de CdSe con el fin de utilizarlos en el desarrollo de sensores químicos de compuestos nitroaromáticos para la detección de explosivos y tierras minadas. El objetivo era obtener un cambio en la respuesta de intensidad fotoluminiscente cuando los QDs son inmersos en disolventes de compuestos tipo nitroaromático: 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), 2,4-dinitrotolueno (DNT), nitrobenzeno (NB), 2,4-dinitroclorobenzeno (DNBCl) y p-nitrotolueno (NT). Lo anterior se realizó debido a que los efectos de inhibición de la propiedad fluorescente de los QDs como los de transferencia de energía de resonancia fluorescente han logrado la atención para el desarrollo de sensores químicos basados en mecanismos de adsorción, fluorescencia y conductividad, además de que pueden ser fácilmente incorporados dentro de dispositivos microelectrónicos portátiles y baratos. No obstante, en mencionado trabajo se aclara que la razón principal para desarrollar tales dispositivos son los ataques terroristas que se han visto incrementados en los últimos años en todo el mundo. Se encontró que los compuestos nitroaromáticos utilizados inhiben la fluorescencia de los QDs y especulan que es debido a que las moléculas inhibitoras están intercaladas entre la capa hidrofóbica que cubre a los núcleos de CdSe e interactúan con los QDs y que tales interacciones afectan la eficiencia de la recombinación del par electrón-hueco y por ende la emisión fotoluminiscente.

1.2 Nanocompuestos Quantum dots/matriz polimérica

Si bien es cierto que los QDs tienen propiedades ópticas importantes y que además tales propiedades se incrementan y eficientizan al tener en la superficie especies químicas que les proveen de una mayor densidad de cobertura para así mantener su confinamiento cuántico. En los últimos años ha habido un incremento en trabajos relacionados a encontrar una forma de proveer un aislamiento aún mayor al ofrecido por los ligantes pasivadores de superficie, con el único objetivo de incrementar la eficiencia de las propiedades ópticas de los QDs. Para llegar a mencionada meta, diversos autores han reportado la inclusión de los QDs en matrices poliméricas. A continuación se describen los aspectos más importantes de los trabajos considerados con mayor trascendencia para este proyecto:

Han y col. (2002), prepararon nanocápsulas de poliestireno conteniendo fotocromóforos utilizando la técnica de polimerización en miniemulsión, probaron tres iniciadores: 2,2 azobisisobutironitrilo (*AIBN*), azo-polietilenglicol (*PEGA*) y persulfato de potasio (*KPS*). Los fotocromóforos actuaron como agentes hidrófobos. Se concluyó que la formación y estructura de las nanocápsulas fueron afectadas en gran medida por el tipo de iniciador obteniendo nanocápsulas simétricas con el uso del *AIBN* y no-simétricas con el uso del *PEGA*. El uso de *KPS* dió como resultado la no encapsulación de los fotocromóforos en partículas poliméricas, hecho que se evidenció por la morfología perfectamente esférica de las partículas de poliestireno.

Takasu y col. (2004), encapsularon pigmentos fluorescentes de naturaleza hidrófoba en partículas de polímero vía polimerización en miniemulsión. Usaron además estabilizadores impedidos de amina (*HAS*) y obtuvieron un incremento en la fotoestabilidad de los pigmentos fluorescentes dentro de la matriz polimérica.

Holzapfel y col. (2005), obtuvieron partículas de poliestireno funcionalizadas con grupos carboxilo y amino vía polimerización en miniemulsión con el objetivo de usarlas como marcadores de células al tener embebidos pigmentos fluorescentes. Se especifica que la modificación superficial llevada a cabo en las partículas de polímero por la inserción de grupos amino y carboxilo es importante desde el punto de vista de su aplicación; ya que de esta manera, es posible el acoplamiento por enlace covalente con otras biomoléculas, mismo que ha probado ser más eficiente y estable que la unión por adsorción física.

Joumaa y col. (2006), llevaron a cabo la síntesis de QDs de 3.5-4 nm de diámetro, de CdSe como núcleo, capa externa de ZnS y una recubierta de óxido de trioctilfosfato (TOPO). Los QDs de naturaleza hidrófoba, fueron incorporados dentro de partículas de poliestireno vía polimerización en miniemulsión para obtener un material nanocompuesto fluorescente. Se obtuvo una longitud de onda de emisión fluorescente de 589 nm del nanocompuesto comparado con la de 583 nm de los QDs solos, lo cual indicó que se llevó a cabo una pequeña alteración en las propiedades ópticas de los QDs, a causa de cambios inducidos por el proceso de polimerización en la superficie de los QDs. Proponen que los QDs deberían estar dentro de las gotitas de monómero desde el inicio de la polimerización para evitar cualquier pérdida de estos en la fase acuosa y para que los QDs queden teóricamente, distribuidos de manera uniforme en las partículas de polímero. Además se menciona que; si se lograra lo anterior, todas las partículas exhibirían las mismas propiedades fluorescentes. También se encontró que la incorporación de QDs en partículas de poliestireno no tuvo un efecto marcado en la cinética de polimerización observándose una completa conversión en 4 horas y que la concentración inicial de QDs no influyó significativamente en el tamaño final de partícula de poliestireno.

Sharma y col. (2007), llevaron a cabo el estudio de las propiedades ópticas y estructurales de nanocompuestos de CdSe/polímero. Con su trabajo mostraron evidencia de procesos de transferencia de carga y fotoestabilidad. Obtuvieron dos tipos de nanocompuesto: uno con poli(*p*-fenilenvinileno) conductor y otro con poliestireno no conductor. Se encontró que las propiedades estructurales y de emisión de compuestos de polímero y CdSe son dependientes del tamaño y morfología de los nanocristalitos de CdSe. De esta manera, QDs de CdSe pequeños de ~ 5 nm aseguran un proceso eficiente de transferencia de cargas a lo largo de la interface CdSe/polímero, como lo evidenció la casi completa inhibición de la emisión fotoluminiscente (PL) comparada con puntos cuánticos de CdSe más grandes (~ 7 nm). Las especies tales como trioctilfosfato (TOP) y óxido de tri-*n*-octilfosfato (TOPO) proveen de un impedimento estérico para la inhibición de la propiedad fluorescente y la consecuente transferencia de carga para nanocristalitos más grandes de CdSe. El nanocompuesto CdSe/poliestireno mostró procesos de transferencia de cargas en la interface CdSe/poliestireno pero, debido a su pequeña longitud de cadena, los nanocristalitos de CdSe tuvieron mejor cobertura superficial en el material CdSe-poliestireno en comparación con el nanocompuesto de CdSe-poli(*p*-fenilenvinileno) y esto resultó en una fotoestabilidad de los QDs de CdSe dentro de la matriz polimérica.

Steier y Landfester (2007), realizaron la encapsulación de pigmentos orgánicos en partículas de polímero vía polimerización en miniemulsión. En dicho trabajo se muestra que la encapsulación de pigmentos hidrofílicos puede lograrse llevando a cabo una modificación de su superficie previa a la polimerización, acción que es llamada también como funcionalización superficial y se menciona que puede ser lograda a través de métodos de adsorción simples, como por ejemplo: utilizando iniciadores catiónicos los cuales se adsorben en superficies cargadas negativamente. También usaron iniciadores tipo azo, solubles en fase oleica, los cuales se usaron para iniciar la polimerización radicalica dentro de las gotitas de monómero y prevenir la nucleación homogénea en la fase acuosa, ya que este tipo de nucleación conduce a la formación de partículas de polímero secundarias. Se menciona que cuando no se visualizan aglomerados de las partículas se tiene una completa cobertura de los pigmentos orgánicos por las partículas de polímero y que cuando estos aglomerados se presentan es a causa de las fuerzas atractivas de London entre las partículas de pigmentos orgánicos. Además, establecen que el éxito de la encapsulación depende de varios parámetros físicos y químicos tales como las entalpías de adsorción e interacciones específicas, tales como: interacciones π - π y la existencia de complejos de transferencia de cargas que aseguran que el comportamiento térmico del material nanocompuesto (también llamado híbrido) no es exactamente consistente con el comportamiento de una mezcla simple de sus constituyentes. Por otro lado, se comprobó que en el caso de la obtención de látex de poliestireno puro, al omitir el uso de hexadecano como agente hidrófobo y utilizar las mismas condiciones de polimerización del nanocompuesto, se logró obtener un incremento de la temperatura de transición vítrea (t_g) cercana a los 98 °C, lo cual indicó que el hexadecano actuó como un plastificante para el poliestireno. Los nanocompuestos o materiales híbridos tendieron a poseer valores de $t_{g's}$ más grandes en comparación con los correspondientes valores de los látexes libres de pigmentos, presumiblemente debido a sus mayores pesos moleculares o a las cristalitas de los pigmentos vecinos.

Vassiltova y col. (2007), estudiaron la funcionalización superficial de QDs de CdSe con el objetivo de que estos pudiesen ser usados para la detección de hidrocarburos. Se compararon QDs teniendo en su superficie grupos modificadores tales como: óxido de trioctilfosfato (TOPO) y ácido ascórbico (SA) respecto a QDs funcionalizados con ácido benzoico (BA) y ácido pentafluorobenzoico (FBA). Los QDs modificados en su superficie fueron incorporados dentro de una matriz de poli(metilmetacrilato) (PMMA) con el fin de obtener películas de

nanocompuesto basadas en QDs. Las pruebas de exposición de las películas obtenidas mostraron un incremento en la selectividad de xilenos sobre toluenos, mostrando límites de detección en concentración de 15 y 50 ppm respectivamente. Con esto se evidenció un incremento en la selectividad de xilenos sobre toluenos debido a la modificación superficial de los QDs.

1.3 Polimerización en miniemulsión

A causa de trabajos reportados en los últimos 10 años relacionados con la inclusión de nanopartículas dentro de matrices poliméricas, se ha determinado que la técnica de polimerización en miniemulsión es una técnica eficaz y eficiente para obtener materiales nanocompuestos. Sin embargo, en la actualidad se ha determinado una nueva meta: llegar a un control total de los procesos y mecanismos fisico-químicos que pueden desencadenarse dentro de una polimerización en miniemulsión, de tal manera que, siempre se logren las características de homogeneidad, estabilidad y distribución de tamaño de partícula estrecho; características que, favorecen el funcionamiento teórico esperado por el material nanocompuesto. Es por lo anterior que aún en la actualidad se han reportado trabajos que investigan minuciosamente los efectos de los diferentes componentes dentro del proceso de polimerización en miniemulsión, algunos de los cuales se muestran a continuación:

Rodriguez y col. (1989), estudiaron el transporte de monómero interpartícula que ocurre en polimerizaciones en miniemulsión. Observaron que el uso de un sistema surfactante-cosurfactante impone una resistencia significativa para el transporte de monómero desde las gotitas de monómero hacia la fase acuosa, debido a complejos interfaciales con propiedades viscoelásticas o a los niveles altos de adsorción del surfactante en las gotitas de monómero en presencia de cosurfactante. Utilizaron hexadecano como cosurfactante en polimerizaciones en miniemulsión y obtuvieron la formación y estabilización de gotitas de monómero cuyas superficies adsorbieron gran parte de surfactante. Se determinó en dicha investigación, que la concentración de cosurfactante afecta tanto la cantidad total de monómero transportado como la velocidad a la cual esto ocurre.

Landfester y col. (1999), obtuvieron látexes de poliestireno con un tamaño de partícula dentro del intervalo de 30-180 nm utilizando la técnica de polimerización en miniemulsión. Se mencionó la existencia de un equilibrio entre procesos por colisiones que debe ser alcanzado y el cual representan por medio de una ecuación de velocidad donde se involucran procesos de

fusión (crecimiento de las gotitas de monómero por aglomeración entre ellas, también llamado efecto *Ostwald ripening*) y fisión de las gotitas de monómero por la acción de un ultrasonificador. Se especifica que las miniemulsiones hacen uso eficiente de la cantidad de surfactante por lo que las define como un proceso “críticamente estabilizado” y que la cobertura superficial de las partículas con surfactante es fuertemente dependiente del tamaño de partícula; de esta forma, entre más pequeñas sean las partículas, se genera mayor área superficial y un requerimiento mayor de cobertura superficial por el surfactante. Además, se enfatiza que se logra suprimir el efecto *Ostwald ripening* al adicionar un agente hidrófobo que se debe caracterizar por su muy baja solubilidad en agua (menor que 10^{-7} m·L⁻¹). También se hace mención de que se pueden obtener miniemulsiones estables por grandes tiempos adicionando una segunda dosis de surfactante después del paso de dispersión.

Anderson y col. (2002), obtuvieron partículas de poliestireno vía polimerización en miniemulsión de 50 nm de diámetro. Para lograr lo anterior, usaron surfactante en cantidades relativas a la cantidad de monómero utilizada. Determinaron que un tiempo de 5 minutos entre la etapa de emulsificación e iniciación es suficiente para reducir la probabilidad de degradación de las gotitas a causa del efecto *Ostwald ripening*, así como el uso de ácido ascórbico y peróxido de hidrógeno como sistema de iniciación tipo redox. Lograron determinar con dicho trabajo que: el diámetro de gotita disminuye conforme la concentración de surfactante se incrementa, la tensión interfacial entre las gotitas de monómero y el agua es factor determinante en el diámetro de las gotitas de miniemulsión; también, especificaron que entre más pequeñas sean las gotitas de monómero estas requieren menor tensión interfacial y por ende mayores cantidades de surfactante en la miniemulsión durante la etapa de emulsificación y que en cualquier caso la densidad de carga superficial deberá ser suficiente para mantener una estabilidad coloidal por lo que es necesario tener una cobertura superficial suficiente.

Antonietti y Landfester (2002), llaman a las gotitas de miniemulsión “nanoreactores” y mencionan que es debido a que dentro de las gotitas se desarrollan procesos bajo consideraciones termodinámicas y de alto corte, que infieren un control en el tamaño final de la partícula. Aunado a lo anterior, hablan de la existencia de la presión de Laplace (llamada también como presión de la gotita de miniemulsión) que se incrementa con la disminución del tamaño de partícula, resultando en un flujo neto másico por difusión si no se utiliza un agente hidrófobo para estabilizar a las gotitas de miniemulsión contra la degradación difusional. Explican que, cuando se adiciona un agente hidrófobo, se reduce la presión de vapor total

(como lo define la ley de Raoult). Es decir, en el caso de un sistema puro en fase oleica, las gotitas mas pequeñas tienen una presión de vapor (o solubilidad) ligeramente mas grande que las gotitas mas grandes. Para que el sistema alcance el equilibrio, la fase oleica constituyente deja las gotitas mas pequeñas y pasa a las gotitas mas grandes. Esta pérdida causa un incremento en la fracción mol del ultrahidrófobo en las gotitas pequeñas y un decremento en las gotitas grandes. Así, las pequeñas gotitas tendrán una presión de vapor osmóticamente reducida con respecto a las gotitas mas grandes la cual continuará incrementándose hasta obtener una presión en equilibrio. También mencionan que a diferencia de la difusión molecular de la fase dispersa, otro aspecto por controlar en una polimerización en miniemulsión es la desestabilización de la miniemulsión que puede ocurrir por procesos de colisión y coalescencia y se previene al adicionar un surfactante que provee de estabilidad electrostática y/o estérica a las gotitas de miniemulsión. Mencionaron que todo lo anterior forma parte del principio de la técnica de polimerización en miniemulsión que lucha por obtener tamaños pequeños de partícula (50-500 nm) y evitar procesos difusivos, y también trabaja para evitar la inestabilidad de las partículas debido a que la estabilidad de cualquier emulsión es proporcional al volumen de las partículas. Por último, propusieron que los aspectos anteriormente mencionados forman parte del porque la polimerización en miniemulsión es favorable para la generación de nanopartículas metálicas y cerámicas así como para la encapsulación de nanopartículas dentro de partículas de polímero y de esta manera generar nanocompuestos de alta estabilidad y procesabilidad.

Asua (2002), describe en su trabajo que la polimerización en miniemulsión es una técnica solo por la cual se desarrolla un amplio rango de materiales poliméricos. Define los aspectos fundamentales involucrados en la preparación de miniemulsiones: formulaciones, métodos de preparación, dispositivos de homogenización, medición de la distribución de tamaño de partícula, procesos para controlar la distribución de tamaño de partícula, procesos de nucleación y crecimiento de la gotita de miniemulsión. Además, hace mención de algunas aplicaciones de la polimerización en miniemulsión y demás contribuciones tales como: la producción de látexes de baja viscosidad y alto contenido sólido, la generación de reactores para polimerización continua, el uso de la polimerización radicalica controlada en medio disperso, polimerización catalítica, encapsulación de sólidos inorgánicos, incorporación de monómeros hidrofóbicos, generación de partículas híbridas de polímero, polimerización aniónica, el uso de la polimerización en miniemulsión en sistemas no acuosos, producción de polímero de bajo peso molecular en medio disperso, látexes con morfología de partícula

especial etc. Menciona que la polimerización en miniemulsión es una técnica que combina algunas características útiles de la polimerización en emulsión convencional (libre de solvente, fácil control térmico, compartimentalización radical que permite simultáneamente una alta velocidad de polimerización y altos pesos moleculares) con la posibilidad de usar reactivos insolubles en agua. Además que la nucleación de la gotita de miniemulsión es la característica distintiva de la polimerización en miniemulsión y que el uso de agentes hidrófobos permite minimizar la transferencia de masa a través de la fase acuosa. De esta forma, materiales que no son posibles de obtener por otra técnica de polimerización pueden lograrse vía polimerización en miniemulsión. algunos ejemplos de estos materiales son: 1) polímeros dispersados de microestructuras bien definidas obtenidas por *CRP* (*controlled radical polymerization in dispersed media*); 2) polietileno lineal producido por polimerización catalítica; 3) látexes de 1,4-polibutadieno completamente solubles obtenidos por polimerización en miniemulsión por apertura de anillo; 4) látexes hidrofóbicos obtenidos a partir de monómeros hidrofóbicos; 5) encapsulación de partículas inorgánicas; 6) látexes superparamagnéticos etc. No obstante, se menciona que algunos de los procesos no son viables para su implementación comercial debido a que los látexes son sintetizados bajo condiciones que no permiten su implementación a escala industrial. Hecho que ha originado en los últimos años una investigación exhaustiva por acelerar la implementación comercial de la técnica de polimerización en miniemulsión.

Schork y col. (2005), mencionan las características críticas y ventajas de la polimerización en miniemulsión con el fin de compararla con la polimerización en emulsión convencional así como las áreas en donde la polimerización en miniemulsión ha sido adoptada comercialmente. Respecto a la polimerización en emulsión convencional, se menciona que el mecanismo de nucleación micelar es el que genera la formación de partículas de polímero, su cinética no es mayor a la de la polimerización por radicales libres debido a que el pequeño tamaño del núcleo de polimerización introduce efectos de segregación en los cuales la terminación bimolecular de las cadenas de polímero en crecimiento es suprimida por la existencia de dos cadenas en crecimiento existentes en la misma partícula y esto da lugar a un peso molecular alto a una velocidad de polimerización constante. El diámetro promedio de partícula se encuentra dentro del intervalo de 50-500 nm. La reacción en emulsión convencional se divide en tres intervalos, el intervalo 1, que se caracteriza por que en el ocurre la nucleación de la partícula y se completa en una baja conversión del monómero (2-10%), el intervalo 2, en donde se lleva a cabo la generación de partículas de polímero a partir de procesos de difusión desde las gotitas de monómero y por último el intervalo 3, que empieza cuando las gotitas reservorios de

monómero desaparecen. Por último se menciona que debido a que se considera que el mecanismo de nucleación de la polimerización en emulsión convencional es irreproducible, este tipo específico de polimerización tiene gran importancia comercial.

Por parte de la polimerización en miniemulsión, se menciona que es una técnica que hace uso efectivo del sistema surfactante/costabilizador para producir gotitas de monómero muy pequeñas (0.01-5 μm) siendo el área superficial grande de estas gotitas y donde la mayor parte del surfactante es adsorbido. La nucleación de la partícula es principalmente radical; es decir, especies radicálicas primarias u oligoméricas entran dentro de las gotitas de monómero y de esta manera se generan las partículas de polímero. Se menciona que la polimerización en miniemulsión tiene la posibilidad de usar iniciadores tanto solubles en aceite como en agua y por último hace hincapié en que la característica principal es que la reacción procede por la polimerización del monómero dentro de las gotitas de miniemulsión. Finalmente, se hace énfasis en la importancia de encontrar que la técnica de miniemulsión sea viable para producir materiales con estructura en nanoescala que pudiesen ser comerciales.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1 Puntos cuánticos (QDs) de CdSe

Las nanopartículas de CdSe son heteroestructuras semiconductoras casi-cero-dimensionales (0D) llamadas puntos cuánticos (*Quantum Dots*[QDs]) que están dentro de la escala nanoscópica y tienen propiedades ópticas que se pueden manipular desde el proceso de su síntesis (*Beham y col., 2004*). Los QDs son estructuras de tamaño comparable o incluso menor que la longitud de onda asociada de *De Broglie* de sus electrones y huecos denominados "Portadores de carga" (*Costa-Fernández, 2006*). El confinamiento de los portadores de carga: pares electrón-hueco (*conocidos en ciencia física como excitones*) en un pequeño volumen (un punto), es la causa de los distintos efectos y propiedades optoelectrónicas exhibidas por los QDs, incluyendo su alta eficiencia cuántica de emisión y sus bandas espectrales estrechas dependientes del tamaño (*Elices, 2003*). Los puntos cuánticos no son fluorescentes por sí mismos pero al ser sintetizados en tamaño nanométrico dentro del intervalo de 1-12 nm (dimensiones cercanas al radio del *excitón de Bohr*) se favorece el efecto de confinamiento cuántico y la fluorescencia (*ver Anexo 1*) (*Rao, 2007*). El confinamiento de electrones en los QDs produce un ensanchamiento de la banda de energía prohibida del semiconductor así como la aparición de sub-bandas discretas en la banda de valencia y de conducción (*De La Rosa, 2007*), efectos también denominados como desplazamiento hacia el azul del *gap* fundamental y la discretización de los niveles de energía respectivamente, hechos por los cuales a los QDs es común que se les llame como "átomos artificiales" (*Pérez, 2003*). Los QDs tienen la ventaja de poder variar sus niveles de energía, la frecuencia de su luz emitida y consecuentemente la longitud de onda de su emisión fluorescente al variar su tamaño, ya que son propiedades dependientes entre ellas (*Elices, 2003*). Además, es interesante el comportamiento que tienen las nanopartículas al disminuir significativamente su tamaño, debido a que al ser cada vez más pequeñas, emiten radiación de energía más grande, correspondiente a una longitud de onda más pequeña en la región espectral; donde se encuentra que, particularmente las nanopartículas de CdSe emiten fluorescencia desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano (*Costa-Fernández, 2006*).

Cuando los QDs son recubiertos con ligantes modificadores de superficie siendo estos funcionalizadores (pasivadores) y/o estabilizadores de superficie, las nanopartículas presentan anchos de banda más estrechos y una intensidad de emisión fotoluminiscente más duradera (efecto denominado eficiencia cuántica), en sus espectros fotoluminiscentes. Lo anterior hace pensar que los QDs son susceptibles a interacciones físicas y/o químicas que ocurren entre especies moleculares en su superficie. La consecuencia de tales interacciones denominadas como “estados de superficie” son modificaciones en las cargas electrostáticas existentes en la superficie de los QDs que afectan invariablemente la emisión fotoluminiscente de los mismos (Costa-Fernández, 2006).

Las especies químicas usadas como modificadores de superficie de los puntos cuánticos, al ser añadidas desde la síntesis de los QDs funcionan como agentes controladores de crecimiento, ya que establecen ciertas condiciones que favorecen determinados tamaños de partícula (1-12 nm) según la naturaleza de la especie química usada (Duck y col., 2002). Si bien es cierto, entre más pequeño sea un determinado punto cuántico, éste tendrá una mayor curvatura superficial, lo que favorece el intercambio de electrones por la proximidad de estos con el electrón excitado en la banda de conducción pero se puede especular que, en el caso de las nanopartículas más pequeñas, una curvatura mayor causa la posible apertura de las especies químicas pasivantes, facilitando el acercamiento de inhibidores a la superficie del CdSe. Además, la funcionalización superficial previene la aglomeración de los QDs y es importante que las especies químicas que recubran el núcleo de la nanopartícula tengan una banda prohibida más grande (Callan y col., 2007).

Como se puede dilucidar con lo mencionado anteriormente, tanto el band-gap como el tamaño de los QDs, su curvatura superficial y los ligantes que funcionalizan la superficie de los QDs son factores característicos por los cuales estas nanopartículas semiconductoras de alta calidad poseen propiedades ópticas únicas.

2.1.1 Procesos de síntesis

Existe un vasto número de formas reportadas en la literatura para obtener puntos cuánticos (QDs) de CdSe que actualmente son utilizadas. Algunas de ellas se presentan a continuación:

1. A partir de soluciones coloidales de aminas teniendo éstas varias longitudes de cadena alquílica, tamaños estereoquímicos y habilidades de donación de electrones (*Nose y col., 2007*).
2. Utilizando la técnica de pirolisis de moléculas organometálicas y métodos que involucran precursores moleculares organometálicos complejos y agentes tóxicos como H_2Se (*Duck y col., 2002*).
3. Sintetizando nanocristales de CdSe usando reactivos organometálicos en solución micelar inversa, utilizando óxido de tri-n-octilfosfato (*TOPO*) y trioctilfosfino (*TOP*) como ligantes funcionalizadores de superficie (*Joumaa y col., 2006*).
4. Utilizando la ruta de inyección en caliente que genera QDs coloidales y monodispersos en disolventes orgánicos que involucra el uso de moléculas alquilfosfonatos (ácidos *metil, hexil, tetradecil y octadecilfosfónico*, donde el uso de los ligantes fosfonatos reducen la velocidad de crecimiento en las diferentes facetas, además de que la concentración del precursor y la secuencia de inyección en caliente provee parámetros de síntesis para el control de la forma de los QDs (*Asokan y col., 2007*).
5. Síntesis química coloidal donde el crecimiento del cristal en el medio (mayormente orgánico) termina cuando la superficie es cubierta por monocapa de moléculas de surfactante; cristales con diámetro de pocos nanómetros son obtenidos (*Shulz y col., 2007*).

2.1.2 Funcionamiento en diversas aplicaciones

Una aplicación funcional de los QDs de CdSe se encuentra en la elaboración de componentes basados en dispositivos semiconductores con funcionabilidad electrónica y optoelectrónica para el procesamiento de información teniendo como fundamento la cuántica del estado sólido, láseres de inyección, detectores de un solo punto y estructuras de memoria (*Beham y col., 2004*).

También se han desarrollado sensores basados en transferencia de electrones fotoinducidos (*Photoinduced electron transfer PET*) usando p-fenilendiamina y n-butilamina como ligantes pasivadores de superficie dentro de una solución coloidal con CdSe. En estos sensores tipo *PET* se observó la inhibición de la propiedad fluorescente debido a que la p-fenilendiamina actuó como hueco-aceptor favoreciendo el proceso de recombinación, pero curiosamente después de la excitación provocó la reducción de los huecos en la banda de valencia y con esto disminuyó el proceso de recombinación radiativa. Sin embargo, se presentó un incremento

en la emisión fluorescente con el uso de n-butilamina, ya que pasivó los sitios de trampas superficiales (Callan y col., 2007).

También los QDs semiconductores se han utilizado en la fabricación de diodos emisores de luz (LED's), y otras aplicaciones en nanoescala; fotónica, fotovoltaica, electrónica (Hammer y col., 2007).

Los QDs semiconductores de CdSe se han utilizado como fluoróforos para la obtención de imágenes de células biológicas (técnica denominada como bioimagen) debido a que los QDs son de 10 a 20 veces más brillantes que los colorantes orgánicos utilizados para tales fines (Bakalova y col., 2007); en la elaboración de dispositivos de detección fluorescente de células cancerígenas, tumores y otras zonas específicas dentro del cuerpo humano o en animales; técnica conocida como biosensado. Todas estas aplicaciones son debidas gracias a que los QDs son mucho más resistentes a presentar la aniquilación total de la propiedad fluorescente (*photobleaching*) y a que tienen la posibilidad de disminuir la probabilidad de presentar inhibición de la emisión fluorescente (*quenching*) por medio de una pasivación superficial realizada desde su síntesis (Zhang y col., 2008).

Además, una aplicación potencial de reciente aparición de los QDs de CdSe se encuentra en el desarrollo de nuevos sensores fluorescentes para la detección de explosivos o tierras minadas en los cuales se utiliza el efecto de inhibición de la propiedad fluorescente a causa de la detección selectiva de compuestos nitroaromáticos como 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), 2,4-dinitrotolueno (DNT), nitrobenzono (NB), 2,4-dinitroclorobenceno (DNBCL) y p-nitrotolueno (NT), lo anterior debido al terrorismo incrementado en los últimos años en todo el mundo (Shi y col., 2008).

2.2 Polimerización en miniemulsión

La utilización de la técnica de polimerización en miniemulsión ha sido investigada y utilizada de manera ascendente dentro de los últimos 10 años. Sin duda alguna son sus características, las condiciones para su aplicación y sus propiedades inherentes lo que ha llevado a este tipo de polimerización a ser usada por más grupos de investigación en todo el mundo.

2.2.1 Características y propiedades

La técnica de polimerización en miniemulsión es un tipo de polimerización en fase dispersa que típicamente se desarrolla a través del mecanismo de polimerización en cadena (*ver Anexo 2*). La definición anterior es debida a que una fase de naturaleza hidrófoba es dispersada en una segunda fase hidrofílica o fase continua aunque en la experimentación se llegue a un estado en el que coexistan tres fases: gotitas de monómero, fase acuosa y partículas de polímero.

La polimerización en miniemulsión es un sistema que comprende a los siguientes componentes: monómero, iniciador, surfactante, coestabilizador y/o agente hidrófobo, y una fase continua o disolvente.

El proceso para llevar a cabo la polimerización en miniemulsión puede ser de dos formas: “directa”, involucrando el uso de agua como disolvente, o “inversa”, la cual contempla el uso de disolventes hidrocarbonados u otros disolventes orgánicos; lo anterior favorece en gran medida la generación de nanopartículas metálicas, cerámicas así como la encapsulación de nanopartículas dentro de partículas poliméricas para generar materiales nanocompuestos con alta estabilidad y procesabilidad (*Landfester, 2006*).

Sin duda alguna, es una ventaja la polimerización en miniemulsión, la obtención de látexes de polímero utilizando agua como fase continua, ya que se lleva a cabo el proceso de polimerización bajo una atmósfera más saludable y segura, en referencia a su naturaleza no tóxica en comparación con el uso de disolventes orgánicos. También, a causa de su alta conductividad térmica, ofrece un medio efectivo para la transferencia de calor de tal manera que mantiene la viscosidad del sistema en un nivel bajo al favorecer la remoción de calor. Además, el agua es un componente abundante y barato (*Schork y col., 2005*).

El sistema surfactante/coestabilizador es característico de la polimerización en miniemulsión. El surfactante es una molécula (también llamado emulsificante) que posee dos partes, una liofílica y otra lífóbica, hecho por el cual se concentra en las interfaces y en donde también actúa reduciendo la energía libre del sistema en el cual interactúa por adsorción en su superficie. Además, como componente dentro de la polimerización en miniemulsión, previene la coalescencia, precipitación y por ende, favorece la estabilidad de los látexes (*Samer y Schork, 1999*). Una clasificación para los tipos de surfactantes está dada según la naturaleza de los mismos: catiónicos, aniónicos o no-iónicos.

El coestabilizador, denominado también como cosurfactante, es un componente que generalmente es un alcohol. Las propiedades que como requisito debe tener cualquier componente candidato a usarse como coestabilizador dentro de una polimerización en miniemulsión son: alta solubilidad en el monómero, baja solubilidad en agua y bajo peso molecular (*Schork y col., 2005*). El cosurfactante, llena los espacios vacíos en la superficie de las gotitas de monómero a causa de una ineficiente adsorción de surfactante, de esta manera, favorece la nucleación de la gotita de miniemulsión al evitar la difusión de monómero a través de la interfase gota de monómero-agua y así la posible nucleación en el agua, llamada también nucleación homogénea; es decir, provee estabilidad adicional a las gotitas de monómero. Más aún, previene la generación de gotitas de monómero de mayor tamaño a partir de otras gotitas de monómero en etapa de crecimiento, efecto llamado *Ostwald Ripening*.

El sistema surfactante/coestabilizador junto con la energía de alto corte, producida por un homogenizador mecánico o un sonificador, produce gotitas de monómero muy pequeñas (0.01-0.5 μm) con área superficial global muy alta. Los beneficios anteriores por parte del sistema surfactante/coestabilizador se pueden generalizar debido a que inducen una estabilidad termodinámica, que permite que los sistemas obtenidos por miniemulsión prevalezcan sin precipitarse en una escala de tiempo que ocupa hasta varios meses.

Por otra parte, la técnica de miniemulsión puede usar iniciadores del tipo soluble en agua y en aceite, su elección dependerá de la hidrofobicidad y solubilidad del monómero, ya que con lo anterior se sabrá qué tipo de nucleación se verá favorecida.

El uso de un agente hidrófobo que generalmente es un alcano de cadena larga, se usa dentro de la polimerización en miniemulsión, debido a que produce látexes con alta estabilidad en comparación con el solo uso de cosurfactante. No obstante, en la polimerización en miniemulsión se puede prescindir de él o del cosurfactante, o bien, hacer uso de los dos y formar el sistema surfactante/cosurfactante/agente hidrófobo.

Otras características de la miniemulsión son: la correspondencia 1:1 entre las gotas de miniemulsión y partículas de polímero respecto a su tamaño; sin embargo, respecto al número de gotitas de miniemulsión existentes previo a la polimerización y el número de partículas poliméricas existentes una vez efectuada la polimerización no existe tal efecto de "copia". Es importante mencionar que la falta de correspondencia en el número de gotitas de monómero y

las partículas de polímero formadas depende de las concentraciones tanto de iniciador como de surfactante. Las gotitas de monómero que son consideradas como reactores individuales son características también de la polimerización en miniemulsión, ya que una variedad de reacciones y procesos pueden llevarse a cabo en su interior sin ser perturbados por el medio que las rodea, hecho por el cual también se les denomina “nanoreactores”. Dentro de estos “nanoreactores” se pueden llevar a cabo diferentes tipos de polimerizaciones, tales como radicalica, aniónica y enzimática, así como también polimerización por adición y condensación, lo cual permite la formulación de una variedad de polímeros, copolímeros o partículas híbridas que no han sido sintetizadas en otros procesos heterofase (Landfester, 2006).

La Figura 1 muestra el esquema teórico del proceso de polimerización en miniemulsión propuesto en el presente trabajo. El esquema obedece al propuesto por Landfester, (2001).

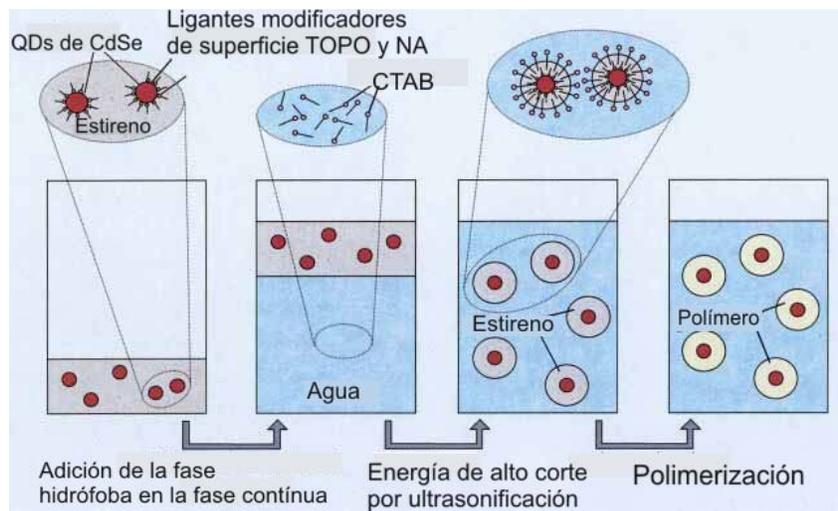


Figura 1. Esquema propuesto del proceso de polimerización en miniemulsión por Landfester (2001). Dicho esquema ha sido adecuado a la polimerización de QDs de CdSe/estireno.

2.3 Consideraciones tomadas en cuenta para la polimerización en miniemulsión de QDs de CdSe-estireno utilizando AIBN como iniciador y CTAB como surfactante

La transformación de un monómero en particular en polímero depende de consideraciones tanto termodinámicas como cinéticas. Cualquier polimerización no se lleva a cabo si no pasa la prueba de factibilidad termodinámica; es decir, la diferencia de la energía de Gibbs (ΔG) entre

el monómero y el polímero deberá ser negativa. Además, la habilidad para llevar a cabo una polimerización, que de antemano es factible termodinámicamente, depende a su vez de su factibilidad cinética, de si el proceso procede a una velocidad razonable bajo un conjunto propuesto de condiciones de reacción, por lo que pueden existir reacciones que sean factibles termodinámicamente pero no lo son desde el punto de vista cinético. Para resolver la contradicción anterior, se considera el “tiempo de vida media” de la molécula de iniciador a una temperatura determinada, ya que este parámetro define el tiempo en el cual la concentración de iniciador disminuye el 50% de su valor original; es decir, es el tiempo de vida en el que se asegura que la mitad de la concentración de iniciador se descompone. El valor del tiempo de vida media de un determinado iniciador determina el tiempo mínimo de duración de la reacción de polimerización y con esto se asegura que la reacción de polimerización se inicie, se propague y se alcance un peso molecular determinado y el máximo de porcentaje en conversión correspondiente. El tiempo de vida media para la molécula de *AIBN* a una temperatura de 70 °C en soluciones de benceno o tolueno es de 4.8 horas (*Odian, 1991*).

La eficiencia del iniciador (f), es otro parámetro de este componente que depende de la viscosidad del medio, provee información cuantitativa en un intervalo de valores de $0 < f < 1$ donde un 0 representa la ausencia de procesos difusivos de las especies radicálicas hacia fuera del disolvente y la unidad representa que tales especies radicálicas reaccionan con la molécula de monómero para así iniciar la polimerización. Es debido a lo anterior que: se debe utilizar un dispositivo (condensador) para disipar el calor generado por la naturaleza exotérmica de la reacción de polimerización y así mantener una viscosidad adecuada del medio. Además, se debe remover el oxígeno de la solución por burbujeo con nitrógeno u otro gas inerte, ya que debido a su naturaleza paramagnética, el oxígeno disuelto es un fuerte inhibidor de los radicales libres (*AIBN*), además de que también es un aniquiliador de la fluorescencia (*Shi y col., 2008*) ya que promueve fuertemente el cruzamiento intersistemás (ver **Anexo 1**) favoreciendo de esta forma a la fosforescencia (*Castaño, 1970*).

Otra consideración importante para llevar a cabo una polimerización en miniemulsión, es que se puede inducir un solo tipo de nucleación: “nucleación de la gota de miniemulsión” si se mantiene la concentración de surfactante en la fase acuosa por debajo de su concentración micelar crítica (*cmc*). La *cmc* es la concentración por debajo de la cual deberá estar la concentración del surfactante en solución [*S*] para evitar la formación micelar y otros agregados

moleculares. La *cmc* del surfactante (CTAB) en la fase acuosa a 60 °C es de 1.0 milimolar (mM) (Myers, 1992).

IV. JUSTIFICACIÓN

La obtención de materiales nanocompuestos en donde nanopartículas fluorescentes de naturaleza inorgánica quedan embebidos dentro de una matriz polimérica es importante debido que a tales dimensiones las propiedades de los componentes utilizados cambian, y se generan materiales nanoestructurados que contribuyen a la investigación y desarrollo de dispositivos como sensores y biosensores, diodos emisores de luz (*LED`s*), etiquetadores biológicos, membranas para liberación controlada de fármacos, etc., en áreas como electrónica, fotónica, fotovoltaica, optoelectrónica, biomedicina, biología, biomateriales, biofotónica entre otras, en donde se espera que desarrollen al máximo sus propiedades y por ende ofrezcan un desempeño con mayor sensibilidad y selectividad.

Se propuso el uso de *QDs* de CdSe de 3.6 nm; ya que, debido a su naturaleza inorgánica y a sus dimensiones, ofrecen una mayor eficiencia en sus propiedades luminiscentes (estabilidad fotoluminiscente) respecto a nanopartículas orgánicas como cromóforos y fluoróforos. Además, las nanopartículas inorgánicas presentan una resistencia a la aniquilación de la propiedad fluorescente (*photobleaching*) que se puede presentar a causa de mecanismos de recombinación no-radiativa y aunque pueden presenciar inhibición de la propiedad fluorescente (*quenching*), ésta se puede ver disminuida desde su síntesis.

Complementariamente se propuso la técnica de polimerización en miniemulsión para llevar a cabo la inclusión de *QDs* fluorescentes en partículas de poliestireno, debido a que esta técnica ha mostrado ser eficiente al obtener materiales nanocompuestos homogéneos, estables y su proceso de polimerización permite resguardar a nanopartículas de naturaleza hidrófoba como lo son los *QDs* de CdSe dentro de partículas de polímero y de esta forma preservar sus propiedades fotoluminiscentes.

Por último se determinó que el presente trabajo contribuirá en gran manera a la exhaustiva investigación de materiales nanocompuestos fluorescentes en matriz polimérica generada en los últimos años. Además de proponer que la meta ya trazada tiene como objetivos principales determinar:

- 1) Las ventajas de la procesabilidad del polímero, incluyendo su procesamiento en solución
- 2) La compatibilidad entre componentes inorgánicos y el polímero
- 3) La versatilidad física y funcional del material nanocompuesto

- 4) La existencia de transporte de cargas y los efectos de cuantización
- 5) El control interfacial nanopartículas-matriz polimérica y
- 6) La eficiencia fotoluminiscente del material nanocompuesto

Deseando que todo lo anterior quede constituido dentro de lo que actualmente es una motivación para seguir en la búsqueda de materiales nanocompuesto eficientes, para aplicaciones en sensado y otros dispositivos de nueva generación.

V. HIPÓTESIS

De acuerdo a la literatura la incorporación de QDs en una matriz polimérica favorece, entre otras cosas, la compatibilidad de los QDs con diferentes sustratos, la estabilidad química de los QDs, la protección al lavado de los aditivos pasivadores y protectores coloidales; es decir, la matriz polimérica provee de un ambiente altamente favorable para la aplicación práctica de los QDs en diversas aplicaciones ya señaladas anteriormente. Por tal motivo en este proyecto se planteó que **“la técnica de polimerización en miniemulsión es un procedimiento eficaz para la elaboración de materiales nanocompuestos de QDs de CdSe/poliestireno con propiedades fluorescentes”**. Para dilucidar este planteamiento se realizó un estudio sistemático de la polimerización en miniemulsión en presencia de los QDs de CdSe, en el que se hicieron algunas modificaciones al procedimiento tradicional de esta técnica de polimerización.

VI. OBJETIVO

Sintetizar y caracterizar materiales nanocompuestos de CdSe/poliestireno con propiedades fluorescentes utilizando para su elaboración la técnica de polimerización en miniemulsión.

VIII. OBJETIVOS PARTICULARES

1. Desarrollar la metodología para la obtención de látexes nanocompuestos estables, homogéneos y con una distribución de tamaño de partícula estrecha, y que además presenten fotoluminiscencia estable

2. Estudiar el efecto de la incorporación de *QDs* de CdSe sobre las variables de respuesta (cinética, velocidad de polimerización, tamaño de partícula y distribución de tamaño de partícula) de la polimerización en miniemulsión del estireno
3. Determinar los efectos de la incorporación de *QDs* de CdSe en una matriz de poliestireno sobre las propiedades térmicas (*DSC* y *TGA*)
4. Determinar las propiedades fluorescentes de los materiales nanocompuestos de CdSe/poliestireno mediante técnicas de espectrofotometría de fluorescencia y espectrometría *UV* visible.

Capítulo 3

Materiales y Métodos

3.1 Materiales

Se utilizaron nanopartículas (*Quantum Dots [QDs]*) de Selenuro de Cadmio (CdSe) de 3.6 nm (sintetizadas en *University at Albany, NY*), estabilizadas con óxido de trioctil fosfato (*TOPO*) y funcionalizadas en su superficie con naftilamina (*NA*), monómero de estireno (*Aldrich Co.*) destilado a vacío antes de la polimerización, bromuro de cetiltrimetilamonio (*CTAB*) (*Aldrich Co.*), 2,2-azobisisobutironitrilo (*AIBN*) (*Akzo Novel*) recristalizado de metanol, hexadecilamina (*Aldrich Co.*), hexadecano (*Aldrich Co.*), hidroquinona (*Fisher Scientific*®). Como disolventes se utilizaron acetona (*Aldrich Co.*), metanol (*Aldrich Co.*), Tetrahidrofurán (*THF*) (*Aldrich Co.*) y agua deionizada grado tridestilada.

3.2 Metodología experimental

3.2.1 Destilación a presión reducida (a vacío) de monómero de estireno

Se llevó a cabo la destilación del monómero de estireno utilizando un rotovapor. La descripción del procedimiento utilizado es la siguiente: En un matraz de pera de 1000 mL se vertió la cantidad de monómero de estireno a destilar y se añadieron perlitas de ebullición. El control de revoluciones del rotovapor se ajustó a 38 rpm y un baño de agua se ajustó a una temperatura de 85 °C. Una vez lograda la estabilización de la temperatura, tanto de calentamiento como de enfriamiento, se inició el proceso de destilación controlando la válvula que regula el vacío del sistema hasta hacer ebullicir al monómero, ya que al generar vacío el punto de ebullición del monómero disminuye. Se utilizó una bomba de vacío para llevar al sistema desde 1000 mbar hasta 250 mbar de presión; la ebullición no debe ser violenta, ya que esto podría ser la causa de que monómero sin purificar se proyecte hacia el sistema, contaminando tanto al monómero ya purificado como al propio sistema de destilación. La ebullición controlada de la sustancia a purificar se logra teniendo un control de la cantidad de vacío que se va generando con el tiempo. Por último, con el fin de evitar que los compuestos volátiles, producto de la destilación, entren a la bomba, se utilizó una trampa de vacío que se colocó dentro de un dewar con una mezcla de hielo seco y etanol manteniendo una temperatura de ~ 65 °C.

3.2.2 Purificación de iniciador *AIBN*

Se vertieron 55 mL de metanol en un recristalizador, el cual se puso sobre una parrilla de calentamiento y agitación; se utilizó un agitador magnético y se ajustó el sistema a una temperatura de 55 °C. Al haber obtenido una estabilidad en la temperatura, se comenzó a adicionar el *AIBN* en cantidades de aproximadamente 2 g, se esperó a que el total de *AIBN* se disolviera en el metanol; enseguida, se empezaron a adicionar 70 mL de agua destilada por dosificación gota a gota con extremo cuidado para no pasar el límite de saturación del *AIBN*. Al observar la formación de los primeros cristales, se retiraron tanto la temperatura como la agitación de agua y se dejó enfriar a temperatura ambiente para permitir el crecimiento de los mismos. Los cristales obtenidos se guardaron en un recipiente de vidrio y se almacenaron en refrigeración (4 °C).

3.2.3 Síntesis de nanocompuestos de QDs de CdSe/poliestireno

Los nanocompuestos de QDs de CdSe/Poliestireno se sintetizaron como sigue: En un primer vaso de precipitado se mezclaron 0.2 g de *CTAB* y 80 mL de agua tridestilada. Después, esta mezcla se adicionó a un reactor de tres bocas de fondo redondo y se ajustó el equipo a una velocidad de agitación de 350 rpm con atmosfera inerte (N_2) por 20 min.

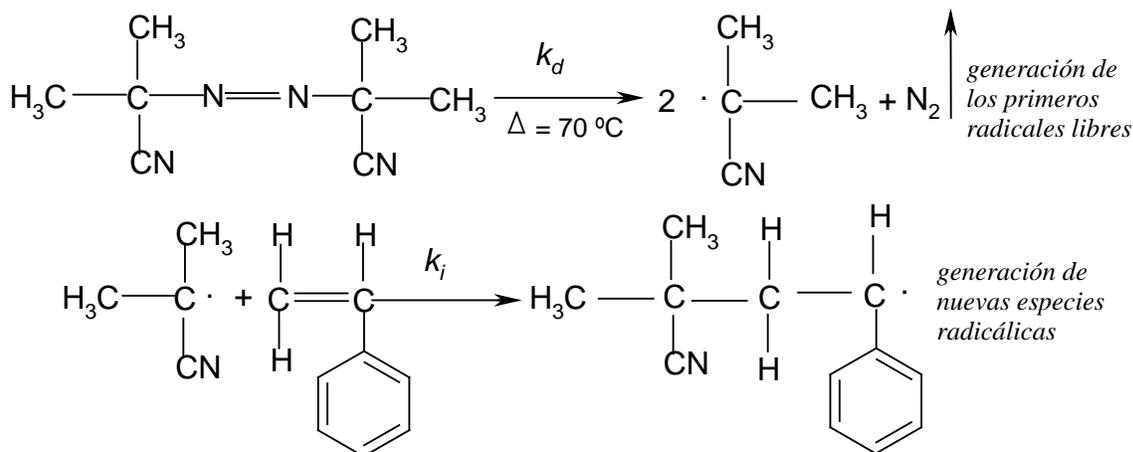
En un segundo vaso de precipitado se mezcló las nanopartículas de CdSe (QDs) (0.15 g), el monómero de estireno (15 mL), hexadecilamina (0.13 g) y hexadecano (0.7 g) y la mezcla fue expuesta a la energía de alto corte de un ultrasonificador por 5 min. Inmediatamente después esta mezcla se añadió al reactor por medio de una jeringa para evitar la inclusión de oxígeno al sistema y nuevamente el sistema fue puesto a ultrasonificación; en esta ocasión, por un tiempo de 45 minutos. Al terminar la ultrasonificación con energía de alto corte, se sometió el sistema a calentamiento por 10 minutos a una temperatura de 70 °C utilizando un baño de calentamiento.

Por último, en un tercer vaso de precipitado se mezcló previamente el *AIBN* (0.2 g) y el monómero de estireno (5 mL). Al término del calentamiento del sistema se dosificó gota a gota la mezcla anterior utilizando una bureta de 50 mL durante un tiempo de 2 horas. El tiempo de reacción inició cuando la primera gota de la mezcla *AIBN*+estireno se introdujo al sistema existente dentro del reactor.

A continuación se muestra el mecanismo de reacción para la polimerización de estireno mediante la técnica de polimerización en miniemulsión:

3.2.3.1 Iniciación

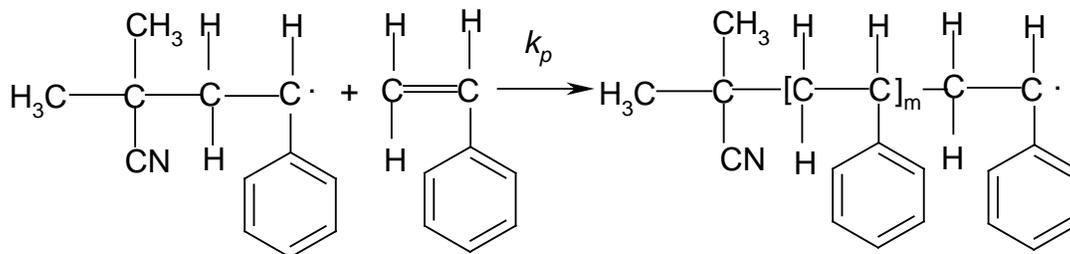
La etapa de iniciación para la polimerización de QDs de CdSe-estireno consta de dos pasos: el primero, se da cuando a la temperatura de 65 °C la molécula de *AIBN* sufre rompimiento homolítico del enlace π (C-N) denominado dialquildiaceno, acción con lo cual se forman dos primeras especies radicáticas que tienen que difundir hacia fuera del solvente.



El segundo paso de la etapa de iniciación, se da cuando los primeros radicales libres se unen a otra molécula de monómero, generando nuevas especies radicáticas.

Cuando el solvente es agua, se tiene que tomar en cuenta que, dada su naturaleza altamente polar puede afectar a la velocidad de descomposición (k_d) del iniciador y evitar que las especies radicales formadas reaccionen con el monómero, quedando estos atrapados dentro del solvente, efecto conocido como *“jaula del solvente”* (Odian,1991). Después de haber formado nuevas especies radicáticas, estas se unen a mas moléculas de monómero en una reacción de propagación como se ilustra a continuación:

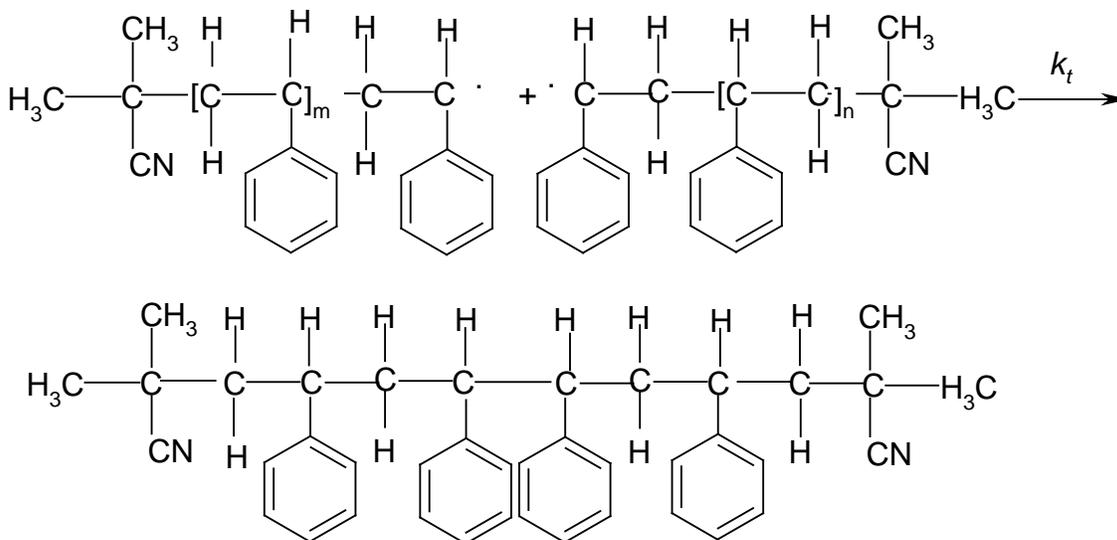
3.2.3.2 Propagación



El grupo fenilo del monómero de estireno estabiliza por efecto de resonancia a las especies aniónicas propagantes por deslocalización de las cargas positivas. Contrariamente a la alta selectividad mostrada en polimerizaciones del tipo catiónica y aniónica, los iniciadores radicales son neutrales y no tienen requerimientos en cuanto a impedimentos estéricos de sustituyentes para atacar el enlace π o para la estabilización de las especies radicáticas propagantes. Por lo anterior, se puede decir que los monómeros de vinilo son mejores estabilizadores que el átomo de hidrógeno que se hallaría como grupo terminal del macrorradical en una disposición cabeza-cabeza y de esta forma, la secuencia habitual en la reacción de propagación con radicales libres es la de cabeza-cola (*Seymour, 2002*). Finalmente el crecimiento de las cadenas llega a su fin con la etapa de terminación descrita a continuación.

3.2.3.3 Terminación

La terminación de las cadenas de radicales libres en crecimiento se produce normalmente por acoplamiento de dos macrorradicales. La terminación se caracteriza por la aniquilación de los centros radicales que ocurre por medio de una reacción bimolecular entre radicales; pudiendo ser esta, un mecanismo de acoplamiento o de disproporción. La terminación para la polimerización de QDs de CdSe/estireno es por acoplamiento y es debida a que el crecimiento de las cadenas se realiza de la forma cabeza-cola y además a la ausencia de una especie atómica que favorezca la transferencia de un radical hidrógeno a otro centro radical, hecho que describe la forma en la que se llevaría a cabo la terminación por disproporción (*Odian, 1991*).



A continuación, la Figura 2 muestra la representación propuesta del proceso de polimerización en miniemulsión de QDs de CdSe-estireno en el presente trabajo y la Tabla I muestra la composición de las diferentes polimerizaciones realizadas.

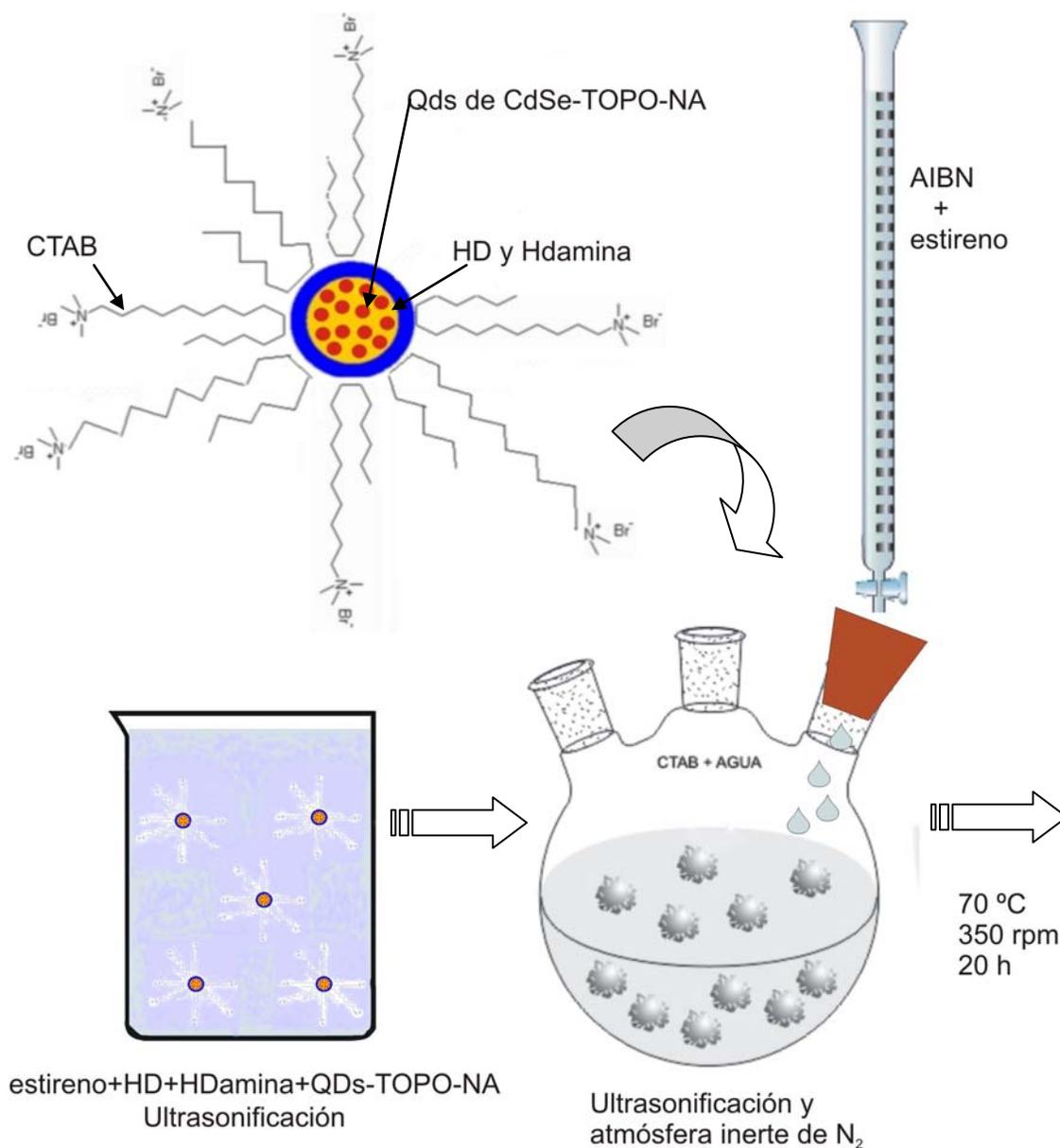


Figura 2. Esquema propuesto para el proceso de polimerización de QDs de CdSe /estireno.

EN MILIMOLES	CTAB	AGUA	ESTIRENO	QDS	HD	HD AMINA	AIBN
Poliestireno sin QDs	0.5532	4444.4444	171.5094	0	3.1518	0.4361	1.2356
Poli 2	0.5515	4444.4444	171.5094	0.5445	3.1660	0.5086	0.6193
Poli 3	0.5529	4444.4444	171.5094	0.8069	3.3430	0.3384	1.2581
Poli 4	0.5674	4444.4444	171.5094	0.7901	3.1721	0.5537	1.2849
Poli 6	0.5559	4444.4444	171.5094	0.8460	3.0940	0.5409	1.2362
Poli 7	0.5515	4444.4444	171.5094	0.7880	3.1677	0.5508	1.3209
Poli 8	0.5482	4444.4444	171.5094	0.5320	3.8244	0	1.2314
Poli 9	0.5924	4444.4444	171.5094	0.5466	3.1121	0.6125	1.2618
Poli 10	0.5603	4444.4444	171.5094	0.6924	3.7069	0	1.2338
Poli 11	0.5488	4444.4444	171.5094	0.7912	3.1072	0.4725	1.2545

Tabla I. Concentración de los componentes utilizados en las diferentes polimerizaciones de QDs de CdSe-estireno y de estireno sin QDs dada en milimoles (mM). Los nombres Poli 2-4 y Poli 6-11 se refieren a materiales nanocompuestos de QDs de CdSe/Poliestireno.

3.2.4 Cinética de polimerización

Se preparó todo el material de vidrio, equipo y componentes utilizados en la polimerización en miniemulsión de QDs de CdSe-estireno. Se usaron cajas Petri de vidrio, en las cuales se pesaron .01 g de hidroquinona (*Fisher Scientific*®) y utilizando una jeringa de plástico de 20 mL, se tomaron muestras de la polimerización en curso cada 15 minutos durante las primeras dos horas en las que se dosificó el iniciador y cada media hora después de haberlo dosificado por completo. Se pesaron ~ 2 g de cada muestra húmeda. Las cajas Petri con muestra húmeda se colocaron dentro de dos recipientes cerrados herméticamente y unidos por una manguera por la cual circuló aire comprimido para acelerar el proceso de secado. Las muestras una vez secas, se pesaron y se determinaron los diferentes valores de conversión en porcentaje respecto al tiempo por gravimetría.

3.3 Equipo y técnicas de caracterización utilizadas

3.3.1 Microscopía electrónica de barrido modo transmisión (STEM)

Se obtuvieron micrografías del nanocompuesto y poliestireno sin QDs utilizando 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. El límite de resolución del microscopio es 1 nm y se utilizó una magnificación de 1×10^6 X. La atmósfera en la que se encontró la muestra durante el análisis por SEM fue de ultra alto vacío. La preparación de muestras fue de la siguiente manera: se dispersaron 2 gotas de látex utilizando una pipeta Pasteur de vidrio en 30 mL de agua tridestilada vertidos previamente en un vaso de precipitado. Después, la dispersión se sonificó por 5 min. utilizando un ultrasonificador con el fin de homogenizar las muestras. Después, una gota fue puesta en una rejilla de carbón soportada con cobre. La deposición se realizó en el lado del cobre de la rejilla. Finalmente, se dejó secar a temperatura ambiente.

3.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se obtuvieron micrografías del material nanocompuesto y del poliestireno sin QDs utilizando 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. No hubo preparación de muestra ya que se utilizaron las muestras preparadas previamente para el análisis de SEM.

3.3.3 Análisis elemental por espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Se realizó análisis elemental utilizando la técnica EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry) y su correspondiente software EDAX. No hubo preparación de muestra ya que se utilizaron las muestras preparadas previamente para el análisis de SEM.

3.3.4 Analizador de imágenes

Se realizó la medición de los diámetros de partículas de los látexes del nanocompuesto y del poliestireno sin QDs con el fin de obtener una distribución de tamaños de partícula. Se utilizaron las micrografías obtenidas a partir de TEM a una magnificación de 8800 kx, por lo que no se requirió una preparación de muestra. Se usó el software analizador de imágenes Image-Pro Plus® versión 4.5.

El tratamiento estadístico de los datos de ambas muestras se llevó a cabo utilizando el software *OriginPro® versión 8* mediante las herramientas de estadística descriptiva tales como frecuencia descriptiva y conteo acumulativo. Se obtuvieron: distribuciones de tamaño de partícula (*PSD*), los valores de desviación estándar, mediana y valor promedio.

3.3.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se obtuvieron termogramas del nanocompuesto y del poliestireno sin *QDs* mediante la técnica de caracterización por calorimetría diferencial de barrido (*DSC*). El equipo usado fue un *TA Instruments® DSCQ200 V23.10 Build 79*. El análisis se realizó dentro de una atmósfera estática, a todas las muestras se les borró el historial térmico previamente al análisis, acción que consiste en el calentamiento de las muestras desde temperatura ambiente hasta 160 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera estática; luego la muestra fue enfriada hasta 10 °C y de nuevo calentada a 200 °C bajo las mismas condiciones.

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

La preparación de la muestra fue de la siguiente manera: se pesaron ~ 6 g de cada una de las polimerizaciones de nanocompuesto y de poliestireno sin *QDs* en polvo utilizando una balanza analítica. Después, se posicionaron dentro de crisoles de aluminio y estos se sellaron herméticamente a presión.

3.3.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizó un análisis termogravimétrico de los látexes nanocompuestos y poliestireno sin *QDs* para determinar la temperatura de descomposición y la estabilidad térmica del polímero. Los termogramas se obtuvieron de un equipo *TA Instruments® Thermal Analysis—DSC Standard Cell FC closed version 2.0 modelo DSCQ200 V23.10 Build 79*. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera estática.

La preparación de muestras fue sencilla: se pesaron ~ 0.04 g tanto del poliestireno sin *QDs* como de los nanocompuestos obtenidos utilizando una balanza analítica y se vertieron en bolsas de plástico para impedir la contaminación y esperar el análisis.

La metodología de la técnica se basó en la norma E 1131-03 de la *American Society for testing and materials* (ASTM).

3.3.7 Espectrometría de ultravioleta-visible (UV-vis)

Los materiales nanocompuestos y el poliestireno sin QDs 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 un intervalo de 200-800 nm. La preparación de la muestra fue sencilla: se dispersaron los QDs de CdSe en cloroformo para formar una solución, esta fue analizada por espectrometría UV-Vis, para asegurar que los QDs estuviesen ópticamente activos previo al proceso de polimerización en miniemulsión.

Una vez obtenidos los látexes de material nanocompuesto y el poliestireno sin QDs vía polimerización en miniemulsión, A los látexes se les adicionó metanol en cantidades aproximadas a la cantidad que se quería precipitar. Después de haber logrado la coagulación de la emulsión, la mezcla fue vertida en un papel filtro suspendido en un vaso de precipitado que se mantuvo a temperatura ambiente para obtener material nanocompuesto en polvo seco.

Una vez obtenidos los nanocompuestos y el poliestireno sin QDs en polvo seco, ambos tipos de materiales se utilizaron para elaborar películas delgadas disolviéndolos en Tetrahidrofurán (THF) (Aldrich Co.) hasta obtener una disolución homogénea utilizando una parrilla de agitación y un agitador magnético. Las disoluciones anteriores se vertieron en moldes y se dejaron secar bajo flujo de aire.

Tanto los materiales nanocompuestos como el poliestireno sin QDs en forma de látexes, polvo seco y películas delgadas se prepararon para su caracterización óptica; los látexes de los materiales nanocompuestos se utilizaron para elaborar diluciones por factores de 10x, 100x y 1000x debido a que en primera instancia no fue posible llevar a cabo su caracterización óptica debido a efectos de dispersión fuertes inducidos por la alta densidad de las partículas de polímero. También se realizó dilución de los látexes nanocompuestos en agua por 10^2 , 10^4 , 10^6 y 10^8 veces con el fin de crear cuatro soluciones (a,b,c,d correspondientes a las diluciones nombradas anteriormente en el orden respectivo) con el objetivo de elaborar depósitos de ~ 15 μ L de las diferentes disoluciones en un portamuestras de vidrio y dejarlas secar a temperatura ambiente para su análisis óptico.

3.3.8 Espectrometría de infrarrojo (IR)

El espectro de infrarrojo del material nanocompuesto y del poliestireno sin QDs fue obtenido usando el equipo modelo *Perkin Elmer® Spectrum GX* por la técnica de *ATR (time resolved infrared attenuated total reflection measurements)*.

Las muestras que fueron analizadas por *IR* se prepararon utilizando la técnica de *casting*, donde se obtienen películas a partir de una solución que es preparada colocando gotas de la solución concentrada sobre una superficie; cada gota que se coloca es evaporada antes de colocar la siguiente, de manera que el sólido pueda concentrarse en forma de película delgada y transparente. La superficie de preparación debe ser fácil de desprender de la película por lo que se utilizaron portamuestras de cuarzo (*Aldrich Co.*).

3.3.9 Espectroscopía Raman y Espectrofotometría de fluorescencia

Las películas de material nanocompuesto elaboradas previamente como fue descrito en la sección de espectrometría *UV-Vis*, se analizaron usando un espectrómetro *Renishaw®* para su análisis Raman y de fotoluminiscencia (*PL*) usando una longitud de onda de excitación de 514 nm a partir de un láser de ion Argón, a una potencia de 300 y 30 mw respectivamente.

Los polvos secos de los materiales nanocompuestos se depositaron 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 514 nm, como una función de tiempo para determinar la estabilidad fotoluminiscente de los QDs encapsulados en el polímero.

Para intentar obtener una señal espectral de intensidad fotoluminiscente mayor a la obtenida por el espectrómetro *Varian Eclipse®* para los materiales nanocompuestos en polvo, se analizaron las muestras de polvo seco de *Poli 1* (poliestireno sin QDs), *Poli 2* y *Poli 3* (materiales nanocompuestos) usando un espectrómetro basado en fibra óptica *Ocean Optics®* cuyas especificaciones establecen que es un equipo apropiado para aplicaciones de sensado químico. El equipo utilizó una luz de ~ 380 nm para excitar la muestra y esta fue colectada a través de un cable bifurcado, exclusivo para probar muestras en polvo. (recordar que anteriormente se usó una longitud de onda de excitación de 514 nm).

En cuanto a las mediciones del espectro fotoluminiscente de las películas producidas por deposición tanto de látex en solución como de polvo dentro de substratos, estos no se pudieron

obtener utilizando los equipos de medición espectral fotoluminiscente *Varian*® y *Ocean Optics*®. Sin embargo, debido a que la intensidad fotoluminiscente de estas películas sirve de base para el desarrollo futuro de plataformas de sensado químico, se generó un tercer equipo de espectroscopía fotoluminiscente realizando una modificación la cual consistió en el uso de una fuente de excitación láser de ion Argón y un microscopio Leica acoplado a un espectrómetro Renishaw® que sirvió como una estación de prueba fotoluminiscente para estas películas de nanocompuesto de QDs de CdSe-poliestireno. Las películas de nanocompuesto fueron depositadas y probadas en este sistema fotoluminiscente descrito.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

Tomando en cuenta las consideraciones del tiempo de vida media del iniciador (*AIBN*), la *cmc* del *CTAB*, uso de atmósfera inerte para desplazar el oxígeno dentro del sistema y evitar la inhibición de la fluorescencia y de radicales libres, además de otros aspectos mencionados en la sección de marco teórico dentro del apartado 2.3, se llevó a cabo el proceso de polimerización en miniemulsión con el fin de resguardar a los *QDs* de *CdSe* dentro de las partículas de polímero y obtener un material nanocompuesto fluorescente.

Los látexes de *QDs* de *CdSe*/poliestireno resultaron ser estables después de su obtención mediante la polimerización en miniemulsión, ya que no se observó precipitación del polímero durante el período estipulado de polimerización. Los látexes se secaron y al ser irradiados con luz ultravioleta (*UV*) mostraron fluorescencia, lo cual indica que no hubo inhibición de los *QDs* durante el proceso de polimerización. La emisión de fluorescencia de los látexes fue un resultado alentador, ya que se ha reportado la generación del efecto de inhibición de los *QDs* durante su encapsulación dentro de matrices poliméricas utilizando el procedimiento de polimerización por radicales libres (*Xu y Bakker, 2007*).

A continuación se presentan a detalle los resultados obtenidos así como los elementos de discusión concerniente a los mismos.

4.1 Microscopía electrónica de barrido modo transmisión (*STEM*) y de transmisión (*TEM*)

La Figura 3 muestra imágenes obtenidas de la caracterización por *STEM* y *TEM* para el material de poliestireno sin carga de *QDs*. Se puede apreciar gracias a tales micrografías que el tamaño promedio de partícula se encuentra por arriba de los 100 nm.

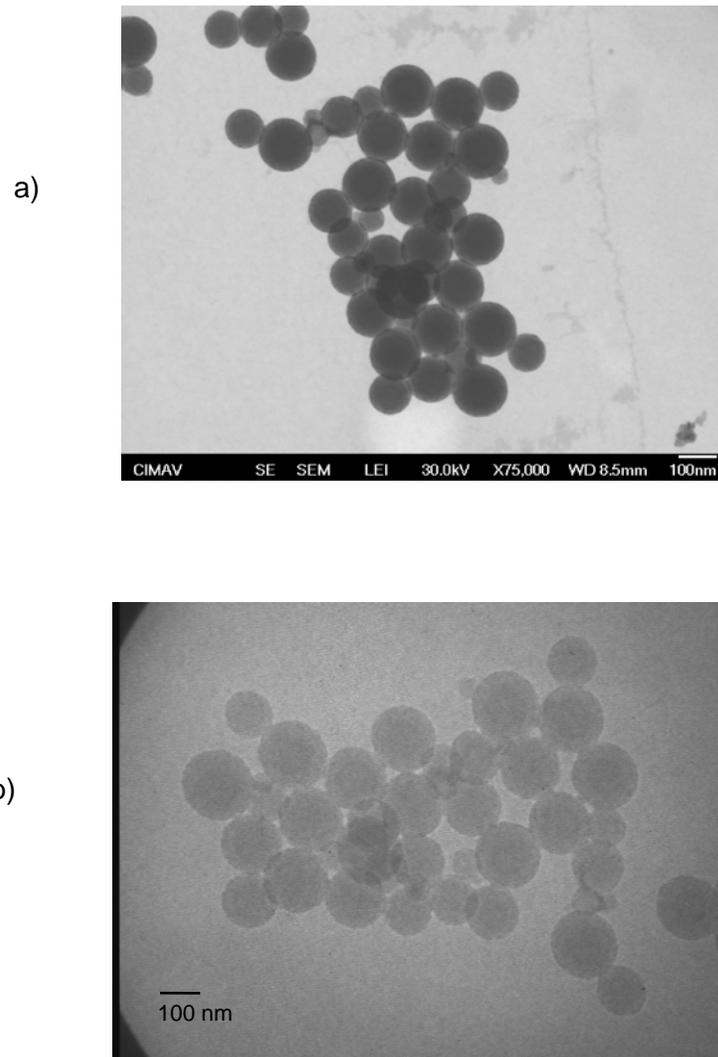


Figura 3. Imágenes obtenidas por a) *STEM* y b) *TEM* para el poliestireno sin *QDs*.

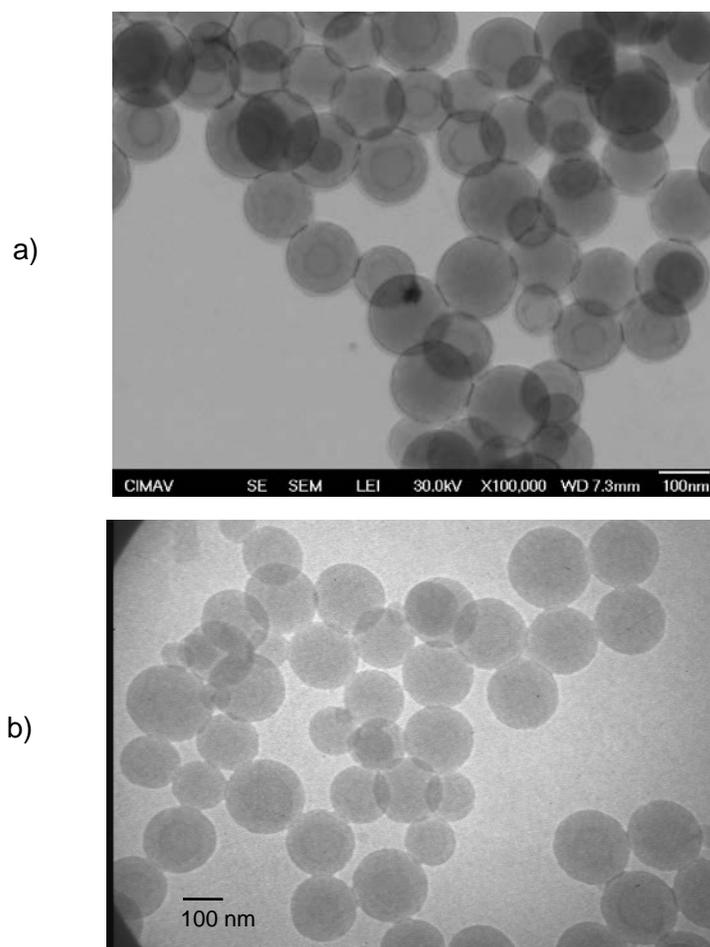


Figura 4. Imágenes obtenidas por a) *STEM* y b) *TEM* para el material nanocompuesto de *QDs* de CdSe/poliestireno.

La Figura 4 muestra las micrografías obtenidas por *STEM* y *TEM* de material nanocompuesto de *QDs* de CdSe/poliestireno. Se puede observar que el tamaño promedio de partícula en ambas imágenes se encuentra por arriba de los 150 nm, a diferencia de las imágenes del poliestireno sin *QDs* (100 nm). Como se observa, el material nanocompuesto presentó una superficie limpia; es decir, no se observó aglomeración de los *QDs* en la superficie de las partículas de polímero o fuera de ellas, lo cual sugiere que la mayoría de los *QDs* están encapsulados dentro de la matriz de polímero. Esto es importante, ya que de ser así, la integridad de los nanocristales de CdSe y sus propiedades fotoluminiscentes serán preservados (Shik y col., 2002). Además, en ambos tipos de materiales se observó una homogeneidad en el tamaño de partícula, resultado visual que fundamenta el hecho de que la

inclusión de QDs de CdSe dentro de partículas de poliestireno no afecta significativamente la morfología de las partículas del material nanocompuesto y la posibilidad de que los QDs estén distribuidos de una forma homogénea dentro de las partículas de poliestireno. Si lo anterior fuese verídico, todas las partículas de polímero exhibirían las mismas propiedades fluorescentes (*Joumaa y col., 2006*). Esto último tiene un trasfondo importante, porque si se pudiese cuantificar el número de QDs embebidos dentro de las partículas de poliestireno y se obtuviera una homogeneidad o diferencias no significativas, estaríamos comprobando que el proceso de polimerización en miniemulsión es eficiente al incorporar compuestos de naturaleza hidrófoba dentro de partículas de polímero, de ahí que los QDs están en las gotitas de monómero desde el inicio de la polimerización, evitando cualquier pérdida en la fase acuosa (*Joumaa y col 2006*). No obstante, los resultados observados en las imágenes obtenidas por *STEM* y *TEM* de ambos tipos de materiales sintetizados muestran la veracidad potencial de lo anteriormente mencionado.

4.2 Análisis elemental por espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Los resultados del análisis elemental llevado a cabo para verificar la presencia de CdSe en los látexes de material nanocompuesto utilizando la técnica *EDS* (Energy dispersive X-ray spectrometry), muestran que la concentración de QDs de CdSe es tan pequeña que sólo un 2% y 1% en peso de Cd y de Se fue detectado, respectivamente. El porcentaje restante de un 97% en peso (99.6% en peso atómico) corresponde al carbón, debido a que la rejilla en la cual fueron depositados los materiales nanocompuestos es del tipo carbón-cobre.

El hecho de que se hayan cuantificado el Cd y Se en pequeñas cantidades, habla de la influencia de la concentración inicial de los QDs dentro del proceso de polimerización aunado a que la concentración de QDs es muy baja con respecto a los demás componentes (0.84213% en peso) y que además, dicha concentración está muy cerca de los límites de detección del equipo. No obstante, existe una diferencia significativa en la concentración de QDs utilizada en la polimerización de QDs de CdSe en estireno del presente trabajo ($4.0345 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}_{\text{st}}^{-1}$), respecto al valor que se ha reportado en trabajos similares ($4.9 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}_{\text{st}}^{-1}$) (*Joumaa y col 2006*). La Figura 5 muestra los resultados obtenidos mediante el análisis elemental por *EDS* en el que se detecta la presencia del Cd.

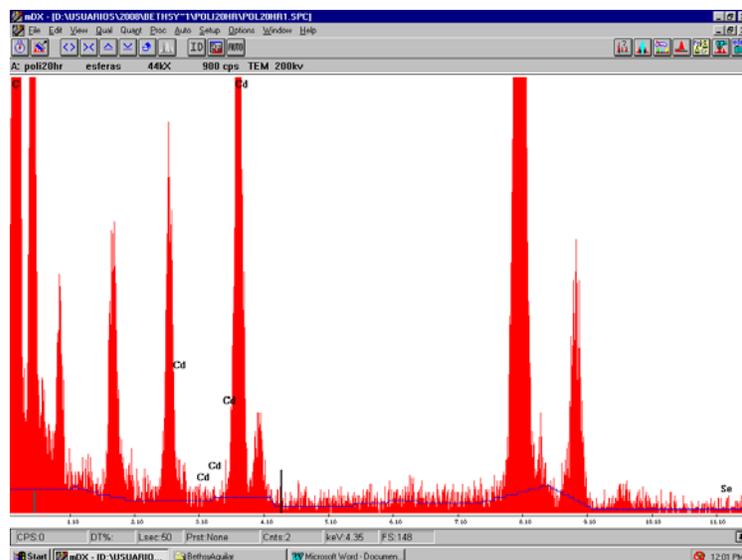


Figura 5. Análisis EDS del nanocompuesto de CdSe/poliestireno.

4.3 Cinética de polimerización

Se realizaron polimerizaciones en miniemulsión de estireno en presencia de los QDs de CdSe, para estudiar el efecto de éstos sobre la cinética de la polimerización y polimerizaciones de estireno sin QDs para obtener poliestireno para efecto de comparación. El consumo de monómero se determinó por análisis gravimétrico de pequeñas muestras extraídas del reactor de polimerización (e inhibidas con hidroquinona (*Aldrich Co.*)) a diferentes tiempos. La Figura 6 muestra las curvas de porcentaje de conversión ($X\%$) y velocidad de polimerización (R_p) versus tiempo (*min*) para ambos materiales. Como se puede observar, la polimerización de material nanocompuesto alcanza una conversión ligeramente más alta respecto al poliestireno sin QDs después de 4 horas (~ 98 % determinado por gravimetría) pero con respecto a la velocidad de polimerización, el material nanocompuesto presenta un valor de R_p ligeramente menor a la del poliestireno sin QDs. De manera general se considera que ambas polimerizaciones se comportan básicamente de la misma manera, resultado que concuerda con lo observado por Joumaa y col. (2006), quienes encontraron diferencias no significativas, fundamentando el hecho de que la inclusión de QDs en partículas de poliestireno no conlleva un efecto en la cinética de polimerización.

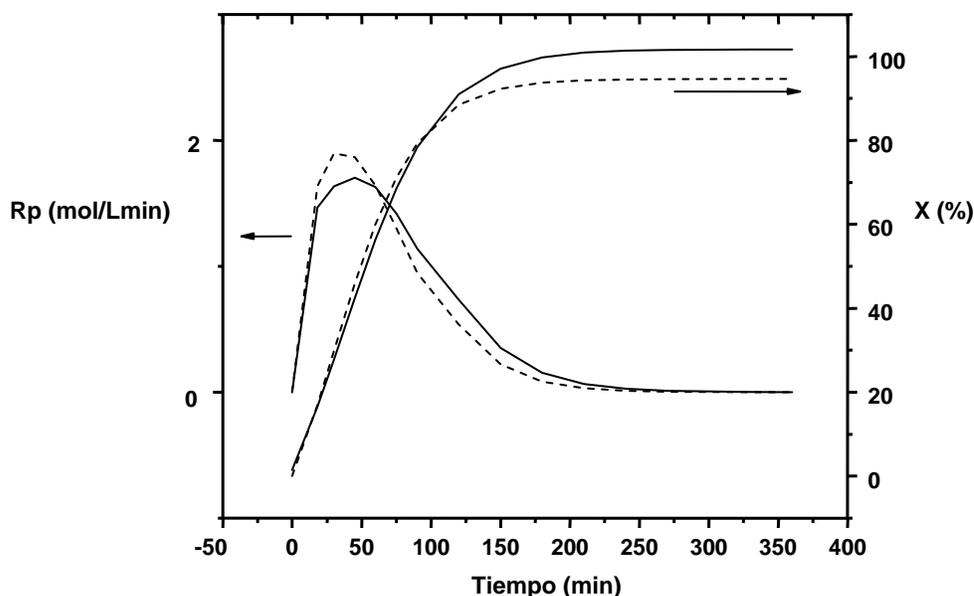


Figura 6. Curvas de conversión (%) y velocidad de polimerización (R_p) vs. tiempo (min) para la polimerización de poliestireno sin QDs (líneas fraccionadas) y poliestireno con QDs de CdSe (líneas continuas)

4.4 Distribución de tamaño de partícula (PSD)

Los valores de tamaño de partícula obtenidos por el análisis de las micrografías de TEM y analizador de imágenes *Image-Pro Plus® versión 4.5*, se manipularon con el uso del programa *Originpro® versión 8* donde se realizó un análisis de estadística descriptiva. Se puede observar en las Figuras 7 y 8 que los distintos valores de tamaño de partícula se ajustan al comportamiento de una curva normal.

En las Figuras 7 y 8 se puede observar que el material nanocompuesto tiene una distribución de tamaño de partícula (PSD) ligeramente más ancha respecto a la distribución del poliestireno sin QDs; es decir, en promedio las partículas del material nanocompuesto son un poco más variables en tamaño (diámetro) que las partículas del poliestireno sin QDs y que además, la distribución de tamaños de partícula del material nanocompuesto se desplaza hacia valores de diámetro de partícula más grandes respecto a los encontrados para el poliestireno sin QDs.

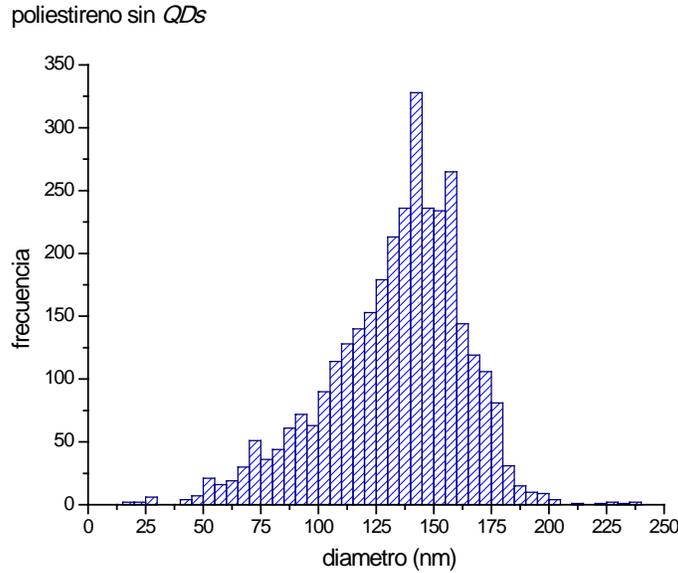


Figura 7. Distribución de tamaño de partícula de poliestireno sin QDs.

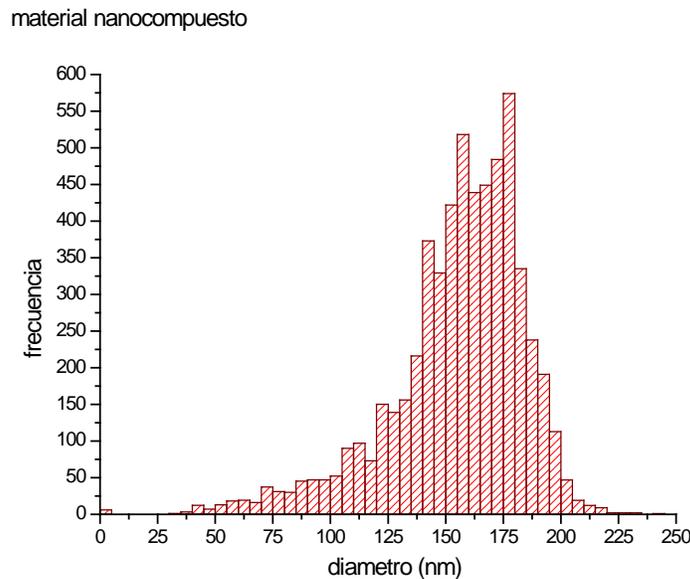


Figura 8. Distribución de tamaño de partícula de material nanocompuesto.

De forma complementaria, se obtuvieron los valores promedio de los diferentes momentos de diámetro de partícula: en número (D_n), en peso (D_w), en volumen (D_v) y desviación estándar (s). También, el número de partículas de polímero por unidad de volumen (N_p) y polidispersidad (I) fueron calculadas usando las ecuaciones 1 a 5.

$$D_n = \sum n_i D_i / \sum n_i \quad (1)$$

$$D_w = \sum n_i D_i^4 / \sum n_i D_i^3 \quad (2)$$

$$D_v = \left[\sum n_i D_i^3 / \sum n_i \right]^{1/3} \quad (3)$$

$$I = D_w / D_n \quad (4)$$

$$N_p = \frac{6P_M X}{\pi V \delta_p (D_v)^3} \quad (5)$$

Donde n_i es el número de partículas de polímero con diámetro D_i , X es el porcentaje de conversión (%), P_M es el peso del monómero (g) al tiempo $t=0$, V es el volumen de agua (cm^3) y δ_p es la densidad del poliestireno ($1.05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

En la Tabla II se muestran los valores de los diferentes momentos del diámetro de partícula, N_p e I . Se observa que los diámetros promedio son más grandes para el material nanocompuesto, lo cual implica una reducción en el valor de N_p en comparación con el poliestireno sin QDs.

	Partículas medidas	D_n (nm)	D_w (nm)	D_v (nm)	s	I	$N_p \times 10^{-16}$ (cm^{-3})
PS sin QDs	5867	133.6	149.3	139.6	29 nm	1.118	1.699
Nanocompuesto	3279	150.3	169.2	157.3	33 nm	1.126	1.041

Tabla II. Valores para los diferentes momentos de diámetro de partícula (D_n , D_w y D_v), número de partículas de polímero por unidad de volumen (N_p), desviación estándar (s) y polidispersidad (I).

Por los resultados obtenidos tras el análisis de la PSD tanto del material nanocompuesto como del poliestireno sin QDs, se especula que la presencia de los QDs produjo coagulación de las partículas poliméricas y/o que tuvieron lugar procesos difusivos descritos por el efecto *Ostwald Ripening* en el que partículas en crecimiento desaparecen a causa de su unión hacia partículas más grandes. Ambos mecanismos no afectan a la velocidad de polimerización; sin embargo, causaron una polidispersidad ligeramente más amplia en el material nanocompuesto. Tal

suposición posee correlación con lo determinado por Sheng y col. (2006), ya que ellos propusieron que la causa de una *PSD* más ancha para un material nanocompuesto respecto a la obtenida en el poliestireno sin *QDs* es debida a que los *QDs* afectan los procesos de nucleación y crecimiento de las partículas de polímero. No obstante, otra razón por la cual se observa una *PSD* más ancha en el material nanocompuesto respecto al poliestireno puro, fue explicada por Qiu y col. (2007), quienes afirman que lo anterior es debido a una heterogeneidad en la partículas de polímero; es decir, algunas partículas contienen nanopartículas encapsuladas en su interior y otras no.

4.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (*DSC*) y análisis termogravimétrico (*TGA*)

Para estudiar si hubo un efecto sobre la temperatura de transición vítrea (t_g) del poliestireno debido a la inclusión de los *QDs* de CdSe desde el inicio de la polimerización, se realizaron evaluaciones mediante calorimetría diferencial de barrido (*DSC*).

La Figura 9 muestra los termogramas de *DSC* de los diferentes materiales sintetizados. Como se observa, existe un desplazamiento hacia menores temperaturas de la t_g en los nanocompuestos respecto al poliestireno sin *QDs*; es decir, se observa que el poliestireno sin *QDs* tiene una temperatura de transición vítrea más alta respecto a los materiales nanocompuestos. Las diferencias entre los valores de la t_g del poliestireno sin *QDs* y cada valor de t_g de los materiales nanocompuestos están dentro del intervalo de 3-10 °C, Tabla III. Se propone que el desplazamiento significativo de la t_g de los materiales nanocompuestos hacia un valor de temperatura por debajo de la t_g del poliestireno sin *QDs* es debido a que el espacio (volumen libre) entre las cadenas macromoleculares se incrementa a causa de una débil afinidad entre las nanopartículas de CdSe (*QDs*) y las cadenas de poliestireno. Al parecer el estabilizador coloidal (*TOPO*) y el ligante (*NA*) no favorecen la interacción superficial entre las *QDs* de CdSe y la matriz de poliestireno, generando un efecto de incompatibilidad por lo cual la t_g se ve reducida.

En la Figura 10 se muestran las trazas (*TGA*) de los diferentes materiales sintetizados y del poliestireno sin *QDs*. Las curvas muestran que la temperatura de degradación de todos los materiales inicia cerca de los 320 °C; es decir, la presencia de las nanopartículas en la matriz de poliestireno no afectó la temperatura de descomposición (t_d) de los nanocompuestos, ya que no se presentó algún desplazamiento de la t_d de los nanocompuestos de CdSe/poliestireno respecto al poliestireno sin *QDs*. Los resultados mostraron que el proceso de polimerización no

generó alguna reacción química de los QDs con las cadenas de poliestireno; por ejemplo, injertamiento. Lo anterior está en acuerdo con lo observado en trabajos ya reportados en los cuales proponen que cualquier interacción por más débil que sea, se observa en las gráficas de TGA, debido a que al llegar a cierta temperatura la afinidad química entre nanopartículas y matriz de polímero desaparece, quedando esto manifestado con un desplazamiento en la t_d de los materiales que contienen nanopartículas respecto a los materiales puros (Hu y col., 2008).

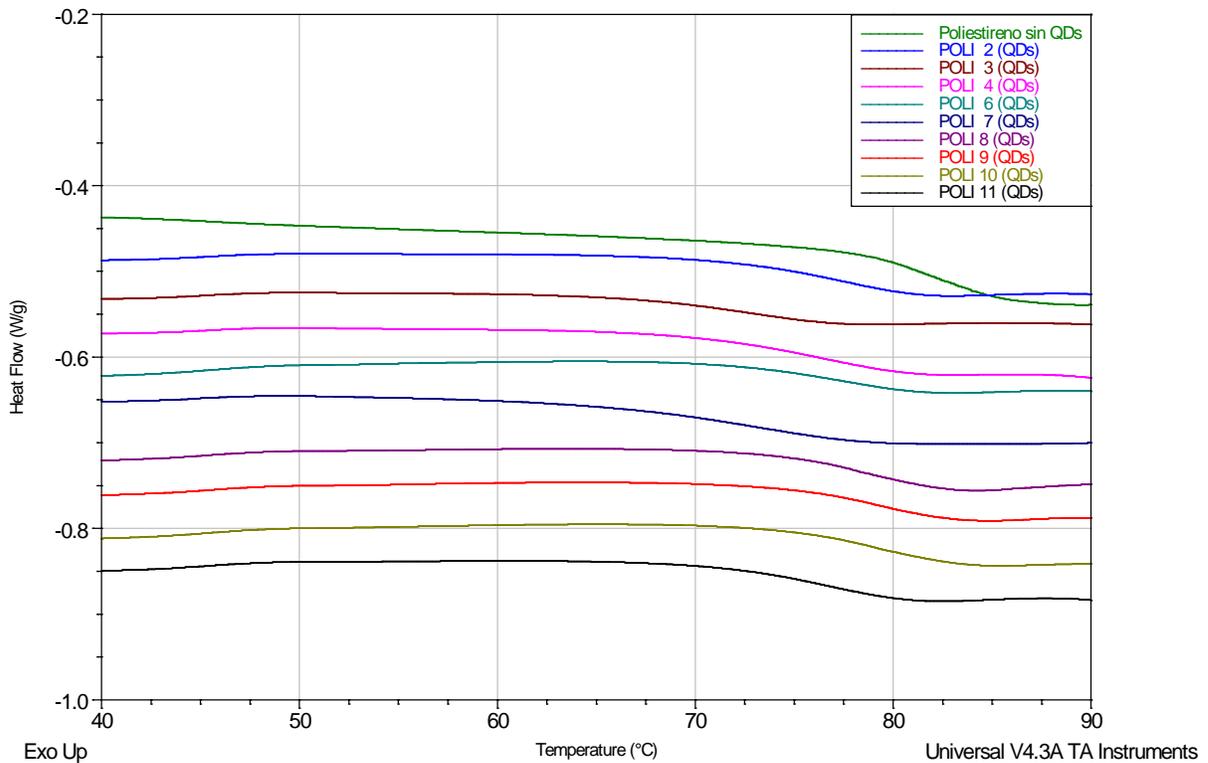


Figura 9. Termogramas de DSC de los diferentes nanocompuestos sintetizados y poliestireno sin QDs.

Material	t_g (°C)
Poliestireno sin QDs	81.95
Nanocompuesto poli 2	77.53
Nanocompuesto poli 3	72.31
Nanocompuesto poli 4	76.48
Nanocompuesto poli 6	77.63
Nanocompuesto poli 7	72.69
Nanocompuesto poli 8	77.99
Nanocompuesto poli 9	78.83
Nanocompuesto poli 10	78.96
Nanocompuesto poli 11	76.26

Tabla III. Valores de la temperatura de transición vítrea (t_g) de los materiales nanocompuestos y del poliestireno sin QDs.

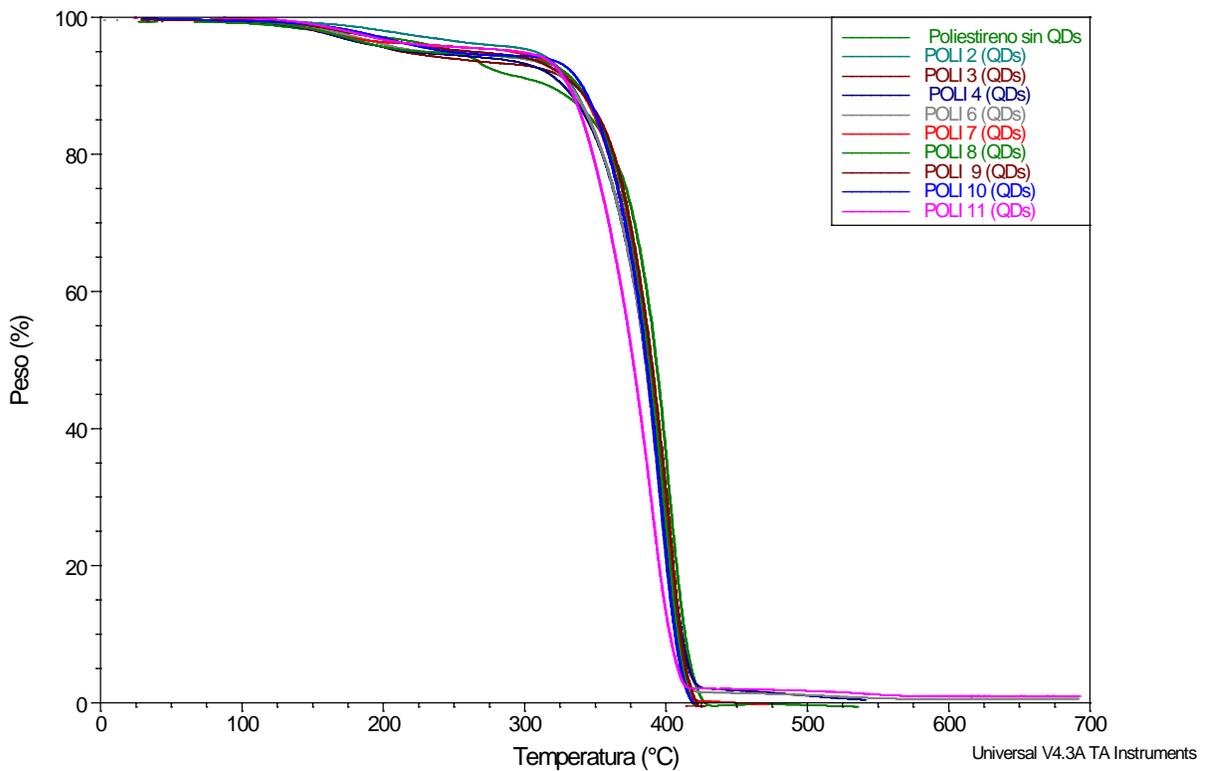


Figura 10. Termogramas de TGA de los diferentes nanocompuestos sintetizados y del poliestireno sin QDs.

4.6 Espectrometría de Infrarrojo (IR)

Para analizar la presencia de algún tipo de interacción química entre la matriz de poliestireno y los QDs de CdSe, se llevó a cabo caracterización por espectroscopía infrarroja de los diferentes nanocompuestos sintetizados. La Figura 11 muestra el espectro del material nanocompuesto Poli 3, ya que todos los materiales generaron el mismo espectro y del poliestireno sin QDs. Como se observa, ambos espectros muestran esencialmente las señales características del poliestireno, el cual puede ser descrito como a continuación: los picos entre 3000 y 3100 cm^{-1} 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. Por lo tanto, puede concluirse a partir de la caracterización por espectroscopia infrarroja que no existió interacción química entre los QDs de CdSe y el poliestireno durante la polimerización por radicales libres, ya que el patrón original del poliestireno no fue modificado, lo cual concuerda con los resultados obtenidos de TGA.

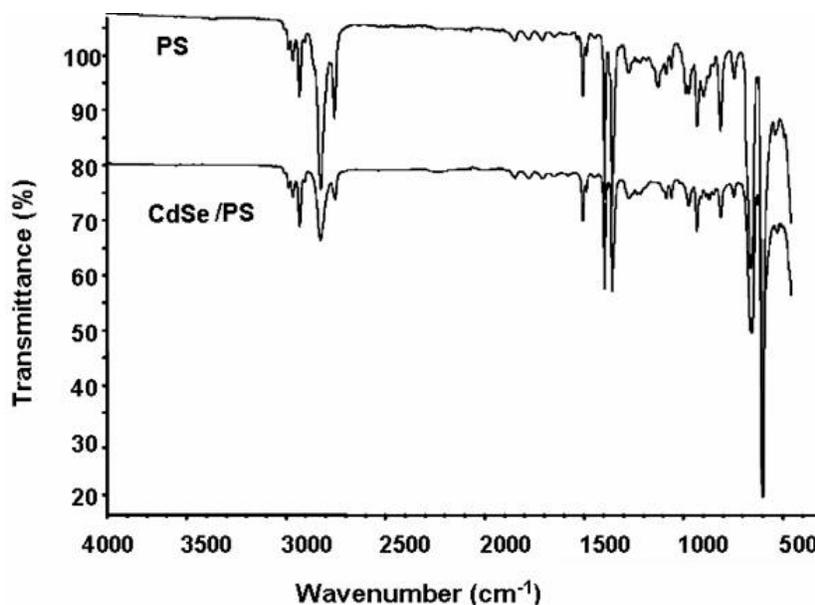


Figura 11. Espectro infrarrojo del nanocompuesto de CdSe/poliestireno y del poliestireno sin QDs.

4.7 Fotoluminiscencia de los nanocopuestos QDs de CdSe/poliestireno

La Figura 12 muestra una fotografía de los QDs de CdSe dispersados en monómero de estireno, látex de material nanocompuesto y polvo de nanocompuesto seco. Como se observa la dispersión de QDs en estireno emite un color naranja brillante, mientras que el polvo de material nanocompuesto emite un color rosa. Aunque todavía no se sabe la causa de este cambio de color, la obtención de fluorescencia de los QDs en monómero de estireno y en los materiales nanocompuestos secos se debe a procesos que se mencionan a continuación:

La naftilamina (NA) tiene la función de pasivar los estados de superficie de los QDs, ya que los estados de superficie de los QDs influyen la forma en la que se lleva a cabo la relajación de los portadores de carga una vez que son irradiados con la fuente de excitación correspondiente (Morello y col., 2008). En primera instancia, se genera la disociación de los portadores de carga=excitones=pares e^-h^+ . Al generarse esta disociación, se genera un hueco (aceptor de electrones) y un electrón que tendrá la posibilidad de subir al primer estado vibracional electrónico singulete una vez que haya absorbido la energía suficiente. Se genera fluorescencia durante el tiempo de relajación de los portadores de carga; tiempo que dura en caer el electrón desde el estado singulete hacia el estado fundamental para recombinarse nuevamente con un hueco. Cuando esto sucede, se dice que se llevó a cabo un mecanismo de recombinación radiativa que en el caso del material nanocompuesto de CdSe/poliestireno, se presenta como fluorescencia.

No obstante, en ocasiones no se obtiene fluorescencia debido a una disminución en la movilidad y confinamiento de los portadores de carga, a causa del acercamiento de especies donadoras de electrones, también llamadas especies inhibidoras, a la superficie de los QDs con la capacidad de interceptar a alguna de las especies portadoras de carga y generar la interrupción del proceso de recombinación radiativa (Liang y col., 2005).

Precisamente lo descrito en el párrafo anterior es lo que se especula esté pasando con el látex de material nanocompuesto (Figura 12-b), debido a que este compuesto no emite fluorescencia, más bien, emite un tipo de luz blanca que se especula sea una inhibición temporal de la propiedad fluorescente. Las causas que se proponen para fundamentar la inhibición del látex nanocompuesto son; el oxígeno del agua que causa fotooxidación de los QDs a causa de su naturaleza paramagnética en correspondencia a lo citado por Shi y col. (2008), efectos de dispersión fuertes inducidos por una alta densidad de las partículas de

polímero en la solución y/o a lo citado explícitamente por Sill y Emric (2004) y también mencionado por Laferriere y col. (2006): la inhibición de la propiedad fluorescente se genera por la presencia de radicales libres remanentes del proceso de polimerización.

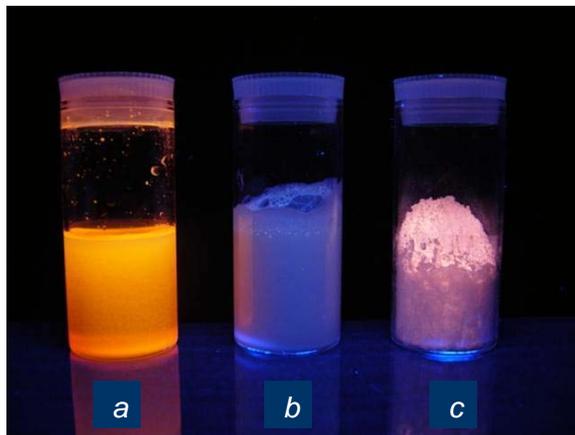


Figura 12. Fotografía de a) QDs de CdSe dispersos en monómero de estireno, b) látex de nanocompuesto y c) material nanocompuesto seco.

4.8 Espectrometría ultravioleta-visible (UV-Vis)

La Figura 13 muestra el espectro UV-visible de los QDs de CdSe dispersos en cloroformo. En el espectro se observa un pico prominente y distintivo en ~ 575 nm, con lo cual se aseguró que los QDs estuvieron ópticamente activos antes de utilizarlos en el proceso de polimerización en miniemulsión. El motivo de haber utilizado cloroformo como disolvente para la dispersión de los QDs fue debido a la naturaleza no polar de éste. De acuerdo con la literatura, existe una tendencia hacia disolventes no polares respecto a polares debido a que los primeros evitan la aparición de un cambio de color en los QDs y la precipitación de los mismos en el tiempo (Xu y Bakker, 2007).

Luego de haber determinado que los QDs estuvieron ópticamente activos se incluyeron en las diferentes polimerizaciones, obteniéndose látexes de material nanocompuesto.

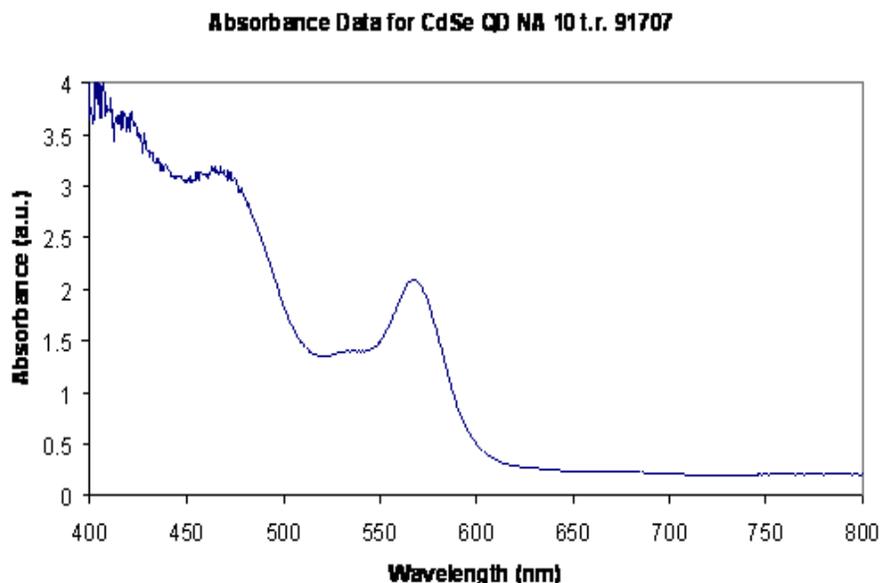


Figura 13. Espectro de absorción para la disolución de QDs en cloroformo previo a la polimerización en miniemulsión.

Se realizaron los análisis de absorbancia (*UV-Vis*) del nanocompuesto en forma de látex, polvo seco y película. Sin embargo, en el espectro de absorbancia de las películas producidas no se encontraron picos característicos de los QDs. De igual manera el espectro de absorción del látex de material nanocompuesto, no se pudo obtener debido a efectos de dispersión fuertes inducidos por la gran densidad de las partículas de polímero en la solución. Para poder obtener los espectros de absorción del látex nanocompuesto se procedió a realizar su dilución por factores de 10x, 100x y 1000x. No obstante, tampoco se obtuvieron los espectros de absorción de tales disoluciones, debido a efectos de dispersión todavía existentes y para el caso de la muestra más diluída, simplemente no fue posible hacer la medición debido a la escasez de especies ópticamente activas. Para el caso del nanocompuesto en polvo seco tampoco se pudo obtener el espectro de absorción debido a que el equipo de instrumentación utilizado no contaba con la adaptación adecuada para la caracterización de muestras en polvo.

Sin embargo, a pesar de que no se pudo obtener espectro de absorción de los materiales nanocompuestos, el hecho de que se obtuviese el valor de ~ 575 nm como longitud de onda a la cual absorben los QDs sustentó que podría estar ocurriendo lo descrito por Skaff y col. (2004), quienes reportaron que tanto el estabilizador de superficie (*TOPO*) como el funcionalizador de superficie (*NA*), están proveyendo una cobertura efectiva que limita el

transporte de cargas entre los QDs y especies cercanas envolventes, por lo que se puede esperar la fluorescencia de los materiales nanocompuestos a una longitud de onda mayor a la registrada en el espectro de absorción de los QDs y de esta forma generar la imagen especular correspondiente a ambos espectros. Además, la evidencia de fluorescencia mostrada por los polvos secos del nanocompuesto (Figura 12-c) sustenta que la inhibición (quenching) presentada en el látex nanocompuesto fue temporal debido a que se observa claramente una emisión fluorescente en el polvo seco de material nanocompuesto que generó la posibilidad de esperar una intensidad de emisión fluorescente por espectrofotometría de fluorescencia.

4.9 Espectroscopía Raman y Espectrofotometría de Fluorescencia

La Figura 14 muestra el espectro de fluorescencia de la solución de QDs de CdSe y del material nanocompuesto en polvo. Como se puede observar ambos espectros muestran un pico de intensidad fotoluminiscente a ~ 595 nm, lo cual indica que la matriz de poliestireno no afecta la fotoluminiscencia de los QDs; sino que por el contrario, preserva el confinamiento cuántico de los QDs-*TOPO-NA* actuando como cubierta de aislamiento al encapsular a los QDs y no permitir que especies inhibitoras puedan acercarse e inducir procesos de transferencia de cargas del tipo donador-aceptor y, por ende, modificar sus propiedades fotoluminiscentes. Lo anterior se fundamenta en lo citado por Costa-Fernández y col. (2006), quienes especifican que la eficiencia cuántica de cualquier especie molecular que emite fluorescencia es función de mecanismos de recombinación radiativa (que producen luz) y no-radiativa. La recombinación no-radiativa (que no produce luz) es el mecanismo inhibitor de la propiedad fluorescente de especies mencionadas que se caracteriza por el tiempo tan pequeño en el que puede ocurrir en comparación con el mecanismo de recombinación radiativa, precisándose de esta manera como un mecanismo rápido que además depende fuertemente de una química superficial favorable a procesos de transferencia de cargas; es decir, el mecanismo de recombinación no-radiativa (inhibición de la propiedad fluorescente) se favorece cuando el confinamiento cuántico de los excitones (pares e^-h^+) disminuye al permitir transferencia de cargas (e^-) entre el núcleo del punto cuántico y las especies inhibitoras.

También se puede observar en la Figura 14 que debido a que la dispersión de los QDs en estireno muestra un pico de intensidad fotoluminiscente significativo en ~ 595 nm, se forma una imagen especular junto con el pico de absorbancia anteriormente observado en ~ 575 nm, hecho que indica que los QDs no sólo estuvieron ópticamente activos antes de utilizarse en la elaboración del material nanocompuesto utilizando la técnica de polimerización en

miniemulsion, sino que además, los QDs preservaron sus propiedades fotoluminiscentes tras mencionado proceso.

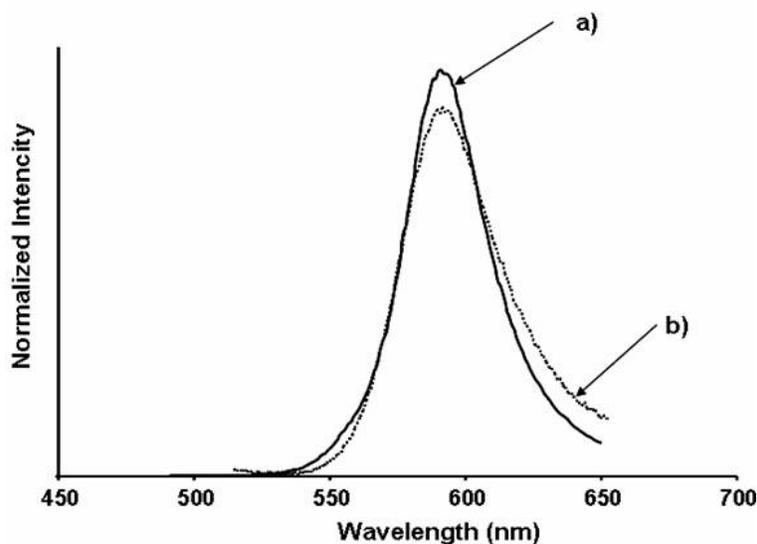


Figura 14. Espectro fotoluminiscente normalizado de a) solución de QDs de CdSe y b) material nanocompuesto seco en polvo.

Por otro lado, las disoluciones de los látexes 10x y 1000x no mostraron una intensidad fotoluminiscente significativa debido a efectos de dispersión (alta concentración de partículas de polímero) y a la escasez de QDs debido a la gran dilución, respectivamente. Sin embargo, como se observa en la Figura 15, la muestra diluida 100x mostró un pico muy pequeño. El pico crece en aproximadamente ~ 590 nm para la muestra Poli 3 la cual es una muestra de látex de material nanocompuesto en dilución 100x. La muestra Poli 2 que también es material nanocompuesto en dilución 100x, muestra un pico de intensidad situado ligeramente por debajo del pico correspondiente a la muestra Poli 3 y la Poli 1, no tiene por qué mostrar un pico de intensidad fluorescente debido a que es poliestireno sin QDs. Por tanto, se concluye que sólo la muestra Poli 3 tiene un pico de intensidad fotoluminiscente ligeramente significativo.

Aunque se obtuvieron picos de intensidad fotoluminiscente para las muestras de látex y polvo seco de material nanocompuesto, estas intensidades fotoluminiscentes, que son mostradas en las Figuras 14 y 15, son de baja intensidad.

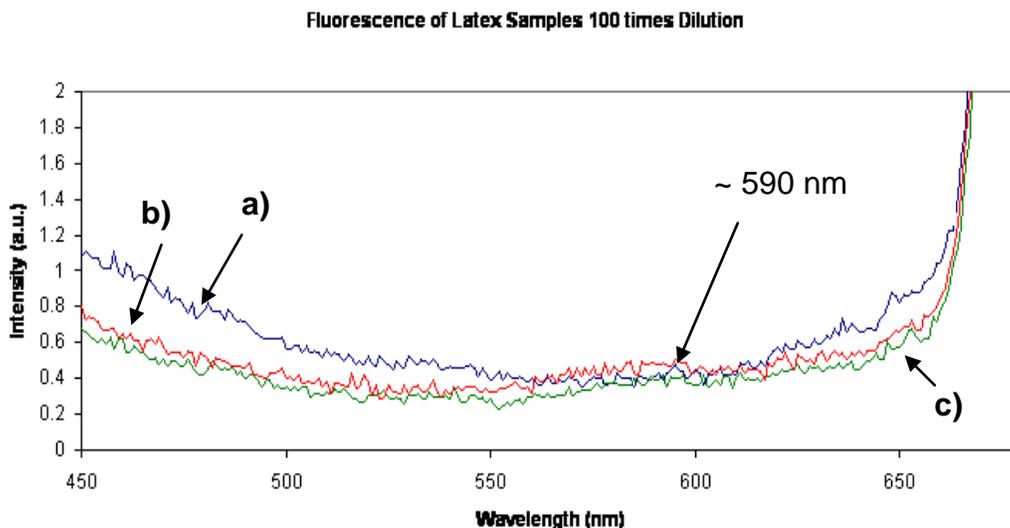


Figura 15. Espectro fluorescente de diluciones de látex por un factor de 100x. a) Poliestireno sin QDs, b) Poli 3 y c) Poli 2

En cuanto a las mediciones del espectro fotoluminiscente de las películas producidas por deposición tanto de látex en solución como de polvo dentro de sustratos, estos no se pudieron obtener utilizando los equipos de medición espectral fotoluminiscente *Varian®* u *Ocean Optics®*. Por lo que se realizó un acoplamiento en un tercer equipo de espectroscopia fotoluminiscente (descrito en la sección de materiales y métodos) que sirvió como una estación de prueba fotoluminiscente para estas películas de nanocompuesto de QDs de CdSe/poliestireno.

El espectro fotoluminiscente de las cuatro películas **a**, **b**, **c** y **d** (correspondientes a: film 1= 10^2 , film 2= 10^4 , film 3= 10^6 y film 4= 10^8) elaboradas como se describe previamente en el apartado de espectrometría de ultravioleta y radiación visible (*UV-vis*) en la sección de materiales y métodos y, que corresponden a diferentes concentraciones de material nanocompuesto en agua, se muestra en la Figura 16. Se observa claramente un pico en ~ 592 nm que disminuye de la película **a** a la **d** (1 a 4), siendo esto consistente con la cobertura superficial de la película. Esto es un resultado por demás importante, debido a que se corrobora que las propiedades fotoluminiscentes de los QDs no solo se preservaron tras someterse al proceso de polimerización en miniemulsión, sino que también al llevarse a cabo un procesamiento como lo es la elaboración de películas. Lo anterior genera la posibilidad de pensar en usar los materiales nanocompuestos de CdSe/poliestireno para alguna aplicación práctica.

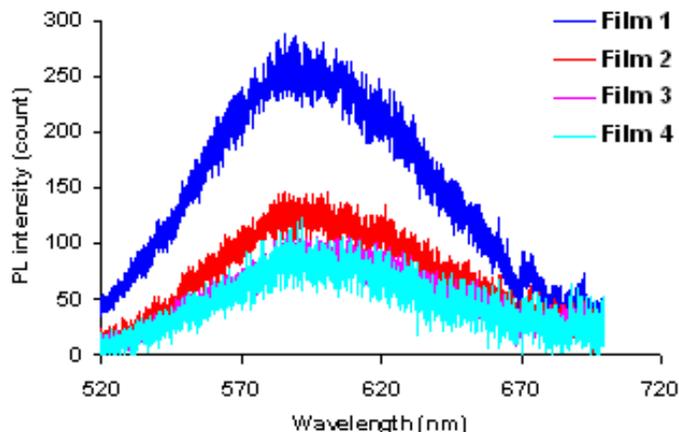


Figura 16. Espectro fotoluminiscente de películas elaboradas a partir de cuatro diluciones en agua de látex de material nanocompuesto Poli 3 a diferentes concentraciones.

Gracias a las propiedades fluorescentes inherentes a los *QDs* y a que tales nanopartículas pueden ser utilizadas como generadores de respuesta de intensidad fotoluminiscente en la exposición a ciertos vapores de hidrocarburos, por medio de una interacción entre estas moléculas y las especies que se encuentran en la superficie de los *QDs* (ligantes modificadores de superficie), es posible pensar en el desarrollo de sensores químicos simples basados en la interacción de *QDs* semiconductores de alta calidad con ciertas moléculas (Liang y col., 2005) sin dejar de lado la posibilidad de poder desarrollar una nueva generación de sensores con mayor selectividad y sensibilidad hacia vapores de hidrocarburos (Vassiltova y col, 2007).

Con el propósito de corroborar la presencia de *QDs* de CdSe en las diferentes diluciones del látex del material nanocompuesto Poli 3 analizadas en el punto anterior, se realizó análisis de espectroscopia Raman de cada una de las muestras, Figura 17. De acuerdo a la literatura las señales a 215.8 y 403.4 cm^{-1} corresponden con las bandas de fonón ópticas longitudinales de primer y segundo orden de los nanocristales de CdSe. Además, como en las cuatro muestras se observan tales picos característicos del CdSe, se comprueba la homogeneidad en el tamaño de los nanocristales de CdSe utilizados en las polimerizaciones correspondientes. Lo anterior se correlaciona con lo descrito por Nien y col. (2008), quienes mencionan que el pico Raman cambia de posición según el tamaño de los nanocristales de CdSe a causa del efecto de confinamiento de fonón. El pico Raman que se desplaza a 620.1 cm^{-1} es atribuido al poliestireno (Yuan y col., 2007).

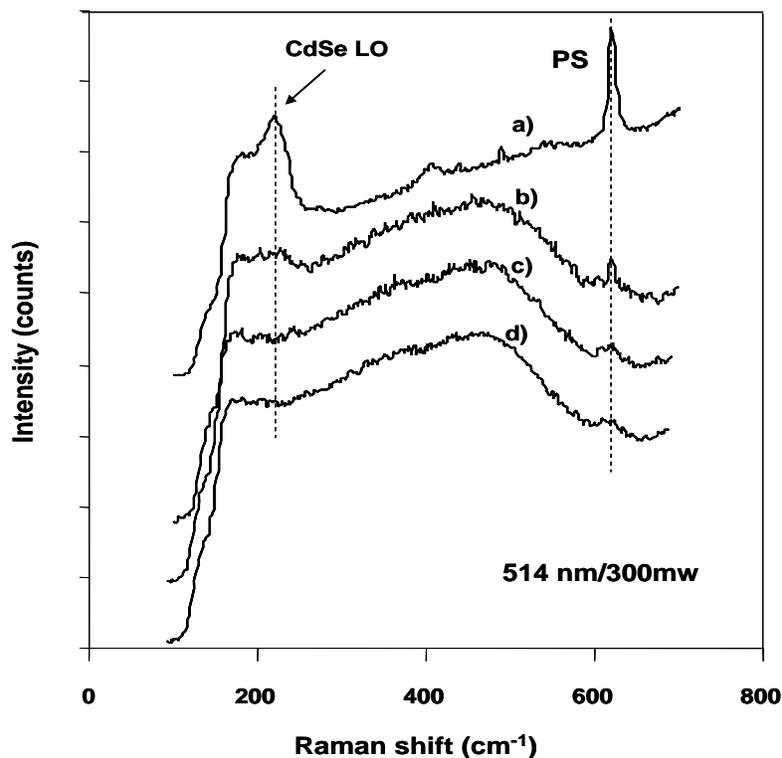


Figura 17. Espectros Raman de películas obtenidas a partir de diluciones de látex de material nanocompuesto en agua a diferentes concentraciones.

Por otro lado, la banda ancha centrada en $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$ de las películas **a**, **b**, **c** y **d** (correspondientes a la dilución de látexes en agua a concentraciones de: 10^2 , 10^4 , 10^6 y 10^8) resulta de la cobertura reducida del sustrato vítreo en las películas. La caída por debajo de $\sim 170 \text{ cm}^{-1}$ está relacionada con la disposición experimental. La identificación para los picos Raman a partir de los QDs de CdSe y poliestireno es marcado por flechas en la figura. Nuevamente la intensidad de pico disminuye a partir de la película **a** a la **d**, en correspondencia a la cobertura superficial de la película.

Tomando en cuenta la aplicación mencionada, el material nanocompuesto Poli 3 en polvo fue caracterizado para ver su evolución de intensidad fotoluminiscente en función del tiempo. Se hace hincapié en observaciones encontradas en la literatura relacionada con el desarrollo de sensores químicos (Wang y col., 2007; Vassiltova y col., 2007), en donde explícitamente hablan de que la estabilidad en la intensidad fluorescente en función del tiempo es la característica

buscada en este tipo de materiales, ya que al obtenerla el material nanocompuesto será viable a utilizarse en la aplicación de dispositivos de sensado químico debido a que la estabilidad fotoluminiscente respecto al tiempo ilustra una eficiencia cuántica en la propiedad luminiscente del material nanocompuesto.

El espectro fotoluminiscente de la Figura 18 se generó utilizando una excitación de $\lambda = 514$ nm irradiando la muestra de nanocompuesto en polvo consecutivamente durante un período de 30 min. El resultado fue más que alentador, ya que el espectro mostró una caída mínima en la intensidad fotoluminiscente en cada medición y una resultante fotoestabilidad del material en el aire ambiental. Se propone que esto sea a causa de una buena calidad de la encapsulación de los QDs en la matriz de poliestireno.

Lo anterior es muy importante, ya que se han reportado trabajos en donde se refieren pruebas de estabilidad de películas obtenidas a partir de un material nanocompuesto de QDs encapsulados en partículas de polímero que han mostrado una disminución fuerte de la intensidad fotoluminiscente respecto al tiempo, en algunos casos por un factor de 10, lo cual limita seriamente la calidad de las medidas de detección, tomando en cuenta la aplicación en el desarrollo de sensores químicos para la detección selectiva y sensible hacia vapores de hidrocarburos aromáticos (Vassiltova y col., 2007).

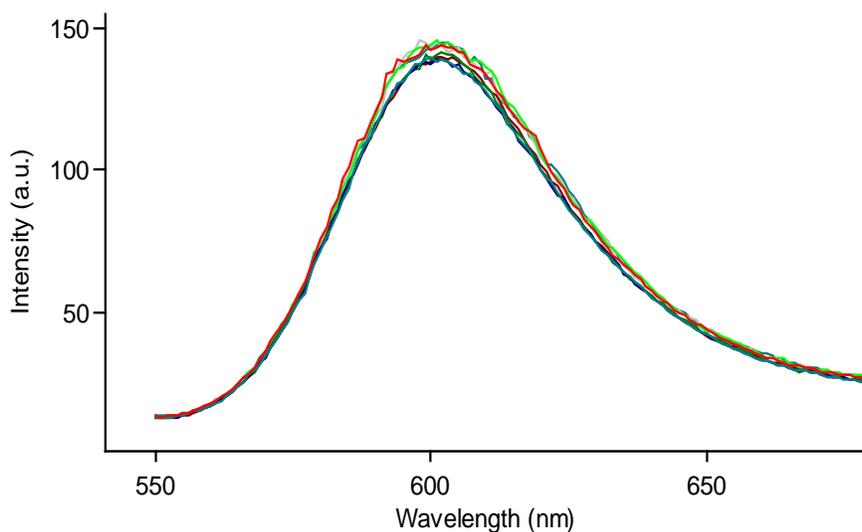


Figura 18. Espectro fotoluminiscente de material nanocompuesto en polvo Poli 3 durante un período de 30 min.

De acuerdo a los resultados del presente trabajo, se debe dejar en claro que el objetivo de encapsular QDs en partículas de polímero, es lograr que prevalezca la propiedad fotoluminiscente de los QDs y por ende el confinamiento cuántico de sus portadores de carga y su movilidad electrónica. En búsqueda del objetivo anterior se ha originado el estudio de los cristales semiconductores de escala nanométrica (QDs), lo cual ha permitido una profunda comprensión del efecto del tamaño en los materiales semiconductores y sus propiedades electrónicas; es decir, los QDs han ofrecido la oportunidad de investigar la evolución del comportamiento electrónico en un tamaño intermedio entre los materiales en bulto y la escala molecular de la materia, lo que ha proporcionado la posibilidad de controlar y determinar las propiedades de los materiales. Más específicamente, se ha podido determinar la dependencia del tamaño en las propiedades electrónicas debido a que este es un factor que afecta la cuantización de los QDs, afecta la forma en la que se llevan a cabo los mecanismos de formación de pares electrón-hueco (excitones) cuando los QDs semiconductores tienen un tamaño más pequeño en comparación con el radio del excitón de Bohr (*Pejova, 2008*).

Por otro lado, los polímeros han sido objeto de un interés considerable en los últimos 10 años para encapsular QDs fluorescentes de manera eficiente. Debido a su ligero peso, propiedades mecánicas excelentes, facilidad en su procesamiento y flexibilidad al obtener películas delgadas (que pudiesen ser utilizadas como materiales para aplicación en sensores químicos), por lo que son candidatos ideales para aplicaciones que requieren portabilidad.

A partir de los resultados aquí mostrados se genera la expectativa de trabajo a desarrollar en un futuro cercano; se pretende generar una motivación hacia la mejora de la movilidad de los portadores de carga y la eficiencia cuántica externa de la luminiscencia en nanocompuestos QDs/polímero, para que en un futuro no muy lejano se puedan desarrollar dispositivos para sensado de nueva generación (*Shik y col., 2002*).

VIII. CONCLUSIONES

Con el presente trabajo se determinó que la técnica de polimerización en miniemulsión es un proceso eficaz y eficiente para la elaboración de materiales nanocompuestos de QDs de CdSe/poliestireno fluorescentes en los cuales la propiedad fotoluminiscente de los nanocristales de CdSe fue preservada por la matriz polimérica y se generó un mecanismo de obtención fácil considerando los complicados procesos actuales que se han reportado en la literatura para la obtención de materiales nanocompuestos similares.

Los resultados obtenidos tras la caracterización de estos materiales nanocompuestos fueron reproducibles y mostraron una estabilidad en la intensidad fotoluminiscente en función del tiempo. Se determinó que aunque la inclusión de los QDs en la matriz de poliestireno tuvo un ligero efecto en algunas de las propiedades del material, estos no cambiaron las propiedades inherentes a los nanocristales de CdSe; es decir, se logró preservar el confinamiento cuántico de los QDs al ser utilizados dentro del proceso de polimerización en miniemulsión y además en el desarrollo de películas delgadas.

Sin duda alguna, los resultados obtenidos en el presente trabajo son una contribución importante a la investigación de este tipo de materiales nanocompuestos y generan una motivación para alcanzar en un futuro no muy lejano el uso de materiales nanocompuestos de CdSe/poliestireno para el desarrollo de sensores químicos de nueva generación.

IX. LITERATURA CITADA

- 1) Anderson C.D, Sudol E.D, El-Aasser M.S. 2002. 50 nm Polystyrene Particles via Miniemulsion Polymerization. American Chemical Society, *Macromolecules* 35:574-576.
- 2) Antonietti M., Landfester K. 2002. Polyreactions in miniemulsions. *Prog. Polym. Sci.* 27 689-757.
- 3) Asokan S., Krueger K.M., Colvin V.L., Wong M.S. 2007. Shape-Controlled Synthesis of CdSe tetrapods using cationic surfactant ligands. Wiley interscience. No.7, 1164-1169.
- 4) Asua J.M. 2002. Miniemulsion polymerization. *Prog. Polim. Sci.* 1283-1346.
- 5) Bakalova A., Zhivko Zhelev, Ichio Aoki, Iwao Kanno. 2007. Designing quantum-dot probes. *Nature Photonics* vol.1, 487-489.
- 6) Beham E., Betz M., Trumm S., Kroutvar M., Ducommun Y., Krenner H.J., Bichler M., Leitenstorfer A., Finley J.J., Zrenner A., Abstreiter G., 2004. Physics and applications of self-assembled quantum dots. *Phys. Stat. sol.* No. 8, 2131-2159.
- 7) C.N Rao. 1970. Fluorescencia. Fernando Castaño almendral. *Espectroscopia UV-Vis.* Editorial ALHAMBRA, S.A Madrid, España. Pp188-189).
- 8) Callan J.F., De Silva A.P., Mulrooney R.C., Caughan B. MC. 2007. Luminescent Sensing with Quantum Dots. *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry.* 58: 257-262
- 9) Costa-Fernandez J.M. 2006. Optical sensors based on luminescent quantum dots. *Annal Bioanal. Chem.* 384:37-40.
- 10) De la Rosa Cruz, E. 2007. Nanofotónica: luz + nanopartículas *Gaceta Ide@s CONCYTEG*, Año 2, No. 24.
- 11) Duck Jong Suh, O Ok Park, Hee-Tae Jung and Moo Hyun Kwon. 2002. Optical properties and Characteristics of the CdSe nanoparticles synthesized at room temperature. *Korean J. Chem. Eng.*, 19(3),529-533.
- 12) Elices C.M. 2003. Nanomateriales. *Rev.R.Acad Cienc Exact Fis.Nat (Esp).* Vol.97,No.2,pp 271-287.
- 13) Hammer N.I., Emrick T., Barnes M.D. 2007. Quantum dots coordinated with conjugated organic ligands: new nanomaterials with novel photophysics. *Nanoscale Res Lett.* 2:282-290.
- 14) Han M., Lee E., Kim E. 2002. Preparation and optical properties of polystyrene nanocapsules containing photochromophores. *Optical Materials* 21:579-583

- 15) Holzapfel V., Musyanovych A., Landfester K., Lorenz M.R., Mailander V. 2005. Preparation of Fluorescent Carboxyl and Amino Functionalized Polystyrene Particles by Miniemulsion Polymerization as Markers for Cells. *Macromol. Chem. Phys.* 206:2440-2449.
- 16) Hu Zhenkun, Xue Minzhao, Zhang Qing, Sheng Qiaorong, Liu Yangang. 2008. Nanocolorants: A novel class of colorants, the preparation and performance characterization. *Dyes and Pigments* 76 173-178.
- 17) Joumaa N., Lansalot M., Théretz A., Elaissari A., 2006. Synthesis of Quantum dot-tagged submicrometer polystyrene particles by miniemulsion polymerization. *Langmuir* 22:1810-1816.
- 18) Landfester K., 2006. Synthesis of Colloidal Particles in Miniemulsions. *Annu.Rev.Mater.Res.*2006.36:231-79.
- 19) Landfester K., Bechthold N., Tiarks F., Antonietti M. 1999. Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions. American Chemical Society, *Macromolecules* 32:5222-5228.
- 20) Lanfester K. 2001. Polyreactions in Miniemulsions. *Macromol. Rapid Commun.* 22:896-936.
- 21) Liang Jian-Gong, Zhang Shu-Sheng, Ai Xin-Ping, Ji Xing-Hu, He Zhi-Ke. 2005. The interaction between some diamines and CdSe quantum dots. *Spectrochimica Acta Part A* 61 2974-2978.
- 22) Marie Laferrière, Raquel E. Galian, Vincent Maurel and J. C. Scaiano. 2006. Non-linear effects in the quenching of fluorescent quantum dots by nitroxyl free radicals. *Chem. Commun.* 257–259.
- 23) Matyjaszewski K., Davis T.P. 2002. General Chemistry of Radical Polymerization. Yamada B., Zetterlund P.B. *Handbook of radical polymerization.* John Wiley & Sons, Inc. Publication. Pp117-172.
- 24) Morello G., Anni M., Cozzoli P.D., Manna L., Cingolani R., De Giorgi M. 2008. The influence of intrinsic and surface states on the emission properties of colloidal nanocrystals Superlattices and Microstructures 43 528–531.
- 25) Myers D. 1992. Surfactants in solution: micellization and related association phenomena. *Surfactant Science and Technology.* VCH Publishers, Inc., New York, U.S.A. Pp.105,106.

- 26) Nien Yung-Tang, Zaman Badruz, Ouyang Jianying, Chen In-Gann, Hwang Chii-Shyang, Yub Kui. 2008. Raman scattering for the size of CdSe and CdS nanocrystals and comparison with other techniques. *Materials Letters* 62,4522–4524.
- 27) Nose Katsuhiko, Fujita Hiroshi, Omata Takahisa, Otsuka-Yao-Matsuo Shinya, Nakamura Hiroyuki, Maeda Hideaki. 2007. Chemical role of amines in the colloidal synthesis of CdSe quantum dots and their luminescence properties. *Journal of Luminescence* 126 21-26.
- 28) Odian G. 1991. *Introducción. Principles of Polymerization. A Wiley-Interscience Publication* John Wiley & Sons, Inc. New York. United States of America. pp. 1.
- 29) Odian G. 1991. *Radical Chain Polymerization. Principles of Polymerization. A Wiley-Interscience Publication* John Wiley & Sons, Inc. New York. United States of America. pp. 198.
- 30) Olsen E.D. 2003. *Fluorimetría y fosforimetría. Bosch E., Galcerán M.T., Prat M.D. Métodos ópticos de análisis. McGraw-Hill, Inc. New York, USA. Pp 405-419.*
- 31) Pejova B. 2008. The higher excited electronic states and spin-orbit splitting of the valence band in three-dimensional assemblies of close-packed ZnSe and CdSe quantum dots in thin film form. *Journal of Solid State Chemistry* 181,1961–1969.
- 32) Pérez C.J., 2003. *Nanocrystales de semiconductor: Estructura electrónica y propiedades ópticas. Departamento de Física Universidad Pública de Navarra, E-31006. Pamplona, Spain.*
- 33) Qiu G, Wang Q, Wang C, Lau W, Guo Y. 2007. Polystyrene/Fe₃O₄ magnetic emulsion and nanocomposite prepared by ultrasonically initiated miniemulsion polymerization. *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 55-61.
- 34) Rao N., Venkatram N. 2007. Fluorescence Enhancement of CdSe Q-Dots with Intense Femtosecond Laser Irradiation. *J. Fluoresc.* 17: 607-611.
- 35) Rodriguez V.S., Delgado J., Silebi C.A., El-Aasser M.S. 1989. Interparticle Monomer Transport in Miniemulsions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 28:65-74.
- 36) Samer C.J., Schork F.J. 1999. The role of high shear in continuous miniemulsion polymerization. *Ind.Eng.Chem. Res.* 38.1801-1807.
- 37) Schork F.J., Poehlein G.W., Wang S., Reimers J., Rodrigues J., Samer C. 1999. Miniemulsion Polymerization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 153:39-45.
- 38) Schork F.J., Yinwu Luo, Smulders W., Russum J.P., Butté A., Fontenot K. 2005. Miniemulsion Polymerization. *Adv Polym Sci,* 175: 129-255.

-
- 39) Seymour R.B., Carrajer C.E.Jr. 2002. Polimerización en cadena de radicales libres (Polimerización de adición). Dekker M. y Areal G.R. Introducción a la Química de los polímeros. Editorial Reverté, S.A. Barcelona, España. Pp 321.
- 40) Sharma H., Sharma S.N., Singh G., Shivaprasad S.M. 2007. Studies of optical and structural properties of CdSe/polymer nanocomposites: evidence of charge transfer and photostability. *Colloid Polym Sci* 285:1213-1227.
- 41) Sharma S.N., Sharma H., Singh G., Shivaprasad S.M. 2008. Studies of interaction of amines with TOPO/TOP capped CdSe quantum dots: Role of crystallite size and oxidation potential. *Materials Chemistry and Physics* 110:471-480.
- 42) Sheng Wenchao, Kim Sungjee, Lee Jinwook, Kim Sang-Wook, Jensen Klavs, and Bawendi Mounji G.. 2006. In-Situ Encapsulation of Quantum Dots into Polymer Microspheres *Langmuir* 22, 3782-3790.
- 43) Shi Guo Hua, Shang Zhuo Bin, Wanga Yu, Jun Jin Wei, Zhang Tian Cai. 2008. Fluorescence quenching of CdSe quantum dots by nitroaromatic explosives and their relative compounds. *Spectrochimica Acta Part A* 70, 247-252.
- 44) Shik A., San Yu, Johnson E., Ruda H., Sargent E.H. 2002. Carrier transport and luminescence in composite organic-inorganic light-emitting devices. *Solid-state electronics* 46, 61-68.
- 45) Shulz S., Schumacher S., Czycholl G. 2007. Semiconductor nanocrystals and embedded quantum dots: electronic and optical properties. *Phys.stat.sol.no7*. 2399-2406.
- 46) Sill K., Emrick T., Nitroxide-Mediated Radical Polymerization from CdSe Nanoparticles. *Chem. Mater.* 16, 1240-1243.
- 47) Skaff Habib, Sill Kevin and Emrick Todd .2004. Quantum Dots Tailored with Poly(para-phenylene vinylene). *Contribution from the Polymer Science & Engineering Department, Conte Center for Polymer. Research, 120 Governors Drive, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts 01003*. Published on Web 08/21/2004.
- 48) Steiert N., Landfester K. 2007. Encapsulation of Organic Pigment Particles Via Miniemulsión Polymerization. *Macromol. Mater. Eng.* 292, 1111-1125.
- 49) Takasu M., Shiroya T., Takeshita K., Sakamoto M. 2004. Improvement of the storage stability and photostability of colored latex prepared by miniemulsion polymerization. *Colloid Polym Sci*, 282:740-746.

- 50) Vassiltsova O.V., Zhao Z., Petrukhina M.A., Carpenter M.A. 2007. Surface-functionalized CdSe quantum dots for the detection of hydrocarbons. *Sensors and Actuators B* 123:522-529.
- 51) Wang C-C, Chen A-L, Chen I-H. 2006. Effect of chelating functional polymer on the size of CdS nanocluster formation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 293, 421-429.
- 52) Xu C., Bakker E. 2007. Multicolor Quantum Dot Encoding for Polymeric Particle-Based Optical Ion Sensors. *Anal. Chem.* 79, 3716-3723
- 53) Yuan C.T., Lin Y.C., Chen Y.N., Chiu Q.L., Chou W.C., Chuu D.S., Chang W.H., Lin H.C., Ruaan R.C., Lin C.M. 2007. Studies on the electronic and vibrational states of colloidal CdSe/ZnS quantum dots under high pressures, *Nanotechnology* 18,185402 1-4
- 54) Zhang Bingbo, Liang Xiaofei, Hao Lijuan, Cheng Jing, Gong Xiaoqun, Liu Xuhui, Ma Guiping, Chang Jin. 2008. Quantum Dots/particle-based immunofluorescence Assay: Synthesis, characterization and application. Accepted manuscript. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*.

X. Anexo 1

1. Propiedades fotoluminiscentes

Luminiscencia es un término que se aplica cuando se reemite la radiación que ha sido absorbida previamente. La fotoluminiscencia molecular habla de la radiación electromagnética de los fotones que es absorbida por moléculas y al hacerlo, las eleva a un estado de excitación para que al regresar a su estado basal emitan radiación; esto es, se conviertan en luminiscentes. La fotoluminiscencia incluye la fluorescencia y la fosforescencia (Rao, 1970).

Fluorescencia es el proceso de emisión de luz que acompaña a la transición espontánea de una molécula, desde el estado excitado singulete hasta el nivel de menor energía, fundamental o basal.

La fosforescencia es debida a la absorción de energía que produce un estado excitado singulete y este cambia al estado triplete por cruzamiento intersistemas, que involucra cambio en el espín electrónico, lo cual es una transición prohibida. El tiempo de vida de la fosforescencia esta en el rango de 10^{-4} -10 seg.

La relajación vibracional es cuando después de la absorción de energía que involucra excitación desde el nivel de energía vibracional mas bajo del estado basal de una molécula, hasta un nivel vibracional alto del primer estado singulete de excitación, se vuelve al estado basal.

Para comprender el fenómeno de la luminiscencia y aplicarlo correctamente al análisis es preciso familiarizarse con la naturaleza de los estados excitados y con los procesos que tienen lugar con las moléculas en estado excitado.

1.1 Procesos en moléculas en estado excitado

Para que se produzca luminiscencia es necesario que la sustancia absorba previamente radiación de longitud de onda adecuada. Cuando un cuanto de luz de longitud de onda adecuada incide sobre una molécula, puede ser absorbido en aproximadamente 10^{-8} segundos (tiempo necesario para que una molécula pase de un estado electrónico a otro). Una molécula en estado excitado tiene una vida de sólo 10^{-7} ó 10^{-8} segundos y durante este tiempo pierde

toda o parte de su exceso de energía. Los tres procesos que pueden darse en una molécula en estado excitado son:

1. que reemita un fotón de la misma frecuencia que el absorbido (emisión de resonancia).
2. que pierda su energía vibracional emitiendo un fotón de radiación infrarroja y pase al nivel vibracional más bajo del estado electrónico excitado.
3. que pierda su energía vibracional y pase al estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado sin emitir radiación, por colisiones.

Las dos primeras alternativas son muy improbables y en la práctica sólo se dan en gases a presiones muy bajas. En los sistemas típicos, gases a presiones normales, disoluciones o sólidos; lo más probable es que, antes de que la molécula tenga tiempo de reemitir el fotón, se produzca la relajación térmica de la molécula vibracionalmente excitada.

Cuando la molécula está en el nivel vibracional más bajo del estado electrónico excitado puede perder el exceso de energía que le queda de tres maneras:

1. sin emitir radiación perdiendo la energía electrónica mediante choques o interacciones.
2. emitiendo un fotón de luz ultravioleta o visible (fluorescencia).
3. pasando a un estado triplete metaestable y retornando después de un cierto tiempo al estado electrónico fundamental emitiendo un fotón de luz ultravioleta o visible (fosforescencia).

Estos tres procesos de desactivación electrónica están citados en orden de probabilidad decreciente; es decir, la mayor parte de las moléculas que absorben radiación ultravioleta o visible pierden todo el exceso de energía en forma de calor, relativamente pocas moléculas presentan fluorescencia y muchas menos aún presentan fosforescencia. Sin embargo, el que la desactivación térmica sea poco probable en compuestos tan importantes como son los hidrocarburos aromáticos, hace que la fluorescencia y la fosforescencia adquieran gran importancia (Olsen, 2003).

1.2 Estados singulete y triplete

Los nombres de singulete y triplete provienen de consideraciones de espectroscopía atómica y definen sencillamente el número de electrones desapareados en ausencia de un campo magnético. En general, si n es el número de electrones desapareados, habrá $(n+1)$ estados degenerados (estados de igual energía) asociados al spin electrónico, con independencia del

orbital molecular que ocupan. Así, si no existen electrones desapareados ($n=0$) habrá sólo $n+1$ o un estado de spin, que se llama estado singulete. Los nombres doblete, triplete, cuádruplete, quintuplete, etc., se refieren a sistemas con 1,2,3,4....electrones desapareados.

Los fenómenos de fluorescencia y fosforescencia implican moléculas y la mayor parte de las moléculas en estado fundamental, estado de menor energía, no poseen electrones desapareados (estado singulete). Cuando estas moléculas absorben radiación ultravioleta o visible de frecuencia adecuada uno o más de estos electrones apareados (generalmente electrones π) pasa a un estado excitado singulete en el que el spin del electrón no ha variado, y por tanto, el spin neto sigue siendo nulo.

En la Figura 19 se representa esquemáticamente la diferencia entre una molécula en estado fundamental singulete (19-1a) y en estado excitado singulete (19-1b). La figura 19-1c representa una molécula en estado excitado triplete: se han desapareado los spines de un par de electrones y los dos electrones desapareados dan un estado triplete. La transición directa desde el estado fundamental singulete 19-1a hasta el estado triplete 19-1c es una transición prohibida (muy poco probable) y por tanto, la única manera de poblar el estado excitado triplete es convirtiendo un estado excitado singulete en un estado excitado triplete (Olsen, 2003).

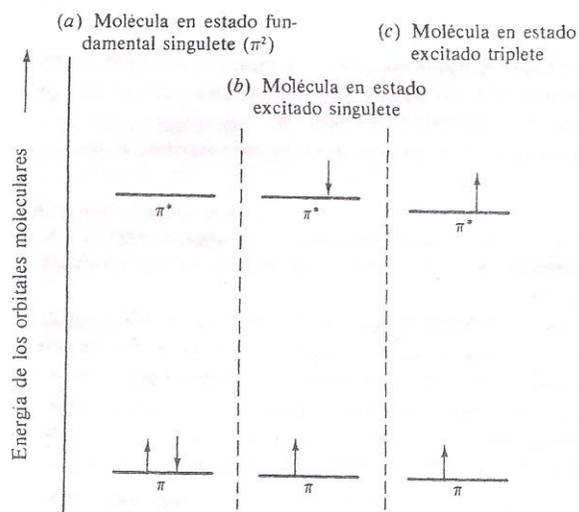


Figura 19. Ejemplos de sistemas con electrones π en distintas configuraciones de spin.

1.3 Consideraciones importantes para la propiedad de fluorescencia

La fluorescencia es fuertemente afectada por elementos químicos y por cambios físicos en los alrededores, los cuales producen una disminución de la intensidad, duración de la emisión o ensanchamiento de las bandas este fenómeno recibe el nombre de inhibición (quenching) de la

fluorescencia. La inhibición incluye procesos como la inhibición interna, la inhibición por concentración. Etc., (Rao, 1970).

Normalmente el espectro de fluorescencia es la imagen especular del espectro de absorción, y el estudio del espectro fluorescente suministra una valiosa información sobre la estructura molecular. Esta información es de la misma naturaleza que la deducida del espectro de absorción. Si la estructura vibracional aparece en el espectro de fluorescencia de las moléculas en disolución, después del análisis vibracional más o menos completo del estado fundamental, se pueden obtener las mismas conclusiones que a partir del espectro Raman o infrarrojo.

A presiones de vapor altas, o en disolución, antes de que suceda la emisión fluorescente, casi todas las moléculas excitadas están en el estado no vibratorio, debido a la desactivación de los niveles vibratorios por colisión. El espectro consiste, por tanto, en bandas, cuya separación queda determinada por el intervalo de los niveles vibratorios en el estado fundamental. De aquí que en el caso de muchos compuestos orgánicos aparezcan propiedades fluorescentes especiales de acuerdo con sus estructuras.

Existe un fenómeno de cambios de color que poseen algunos compuestos orgánicos cuando se eleva la temperatura y se conoce como termocromismo. Los compuestos que presentan esta propiedad son normalmente los etilenos sustituidos con anillos aromáticos múltiples o fundidos como constituyentes y es en este fenómeno donde se ha postulado que los radicales libres juegan un papel importante en el proceso.

Un espectro de luminiscencia tiene una longitud de onda mayor (menor energía) a la longitud de onda de su espectro de excitación correspondiente (mayor energía), esto se explica ya que un proceso de excitación es igual a la adición de una cantidad de energía igual al cambio electrónico mas el aumento de energía vibracional. Por otro lado, el proceso de luminiscencia es la sustracción del cambio en la energía vibracional al cambio en la energía electrónica, por lo que es un proceso de menor energía.

Son varios los factores que favorecen o inhiben la fluorescencia. Dentro de Los factores estructurales se tiene que de las moléculas aromáticas o que contienen dobles enlaces conjugados múltiples con alto grado de estabilidad de resonancia se espera fluorescencia, debido a sus electrones π deslocalizados que pueden colocarse en estados singulete de

excitación débilmente enlazantes. Un segundo factor lo forman los sustituyentes, aquellos que ayudan a deslocalizar los electrones π , tales como los grupos $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{F}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NHCH}_3$ y $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, generalmente aumentan la fluorescencia porque tienden a aumentar la probabilidad de las transiciones entre el estado singulete más bajo y el estado basal.

Las moléculas con un par de electrones de valencia no enlazante por ejemplo una amina, con un par único sobre el átomo de nitrógeno a menudo presentan fluorescencia. Tales electrones pueden ser promovidos sin ruptura de enlace. En general, un sistema de electrones π debe también formar parte de este tipo de moléculas para asegurar la fluorescencia. Un tercer factor que favorece la fluorescencia es la rigidez molecular, ya que reduce las interacciones de una molécula con su medio circundante y consecuentemente, reduce la velocidad de desactivación por colisiones; es decir, ocurre una conversión interna que es cuando los niveles vibracionales de diferentes estados excitados se traslapan y poseen el mismo valor de energía potencial.

La formación de quelatos con iones metálicos, en general, también promueven la fluorescencia cuando provocan rigidez y minimización de las vibraciones internas. La introducción de iones metálicos paramagnéticos, como cobre II, níquel (II), dan lugar a la fosforescencia en sus complejos metálicos, mas no así a la fluorescencia. Sólo cationes diamagnéticos, cuando están coordinados y no son reducibles, forman complejos fluorescentes. Los metales de transición con orbitales d externos sin llenar aniquilan o extinguen la fluorescencia por completo. Por otra parte, aunque las especies paramagnéticas aniquilan la fluorescencia, promueven fuertemente el cruzamiento intersistemas de manera que se observa que estos cationes promueven la fosforescencia.

Se llama autoaniquilación cuando se presentan colisiones de las moléculas fluorescentes donde pierden su energía de excitación por transferencias sin radiación. La autoaniquilación por colisiones con impurezas lleva a una pérdida de fluorescencia porque se forma un complejo activado entre las especies analíticas excitadas y alguna molécula de las impurezas en estado basal, presentándose una subsecuente pérdida no radiante en la energía. En particular el oxígeno disuelto, siendo paramagnético, es un serio problema. Los átomos pesados o las especies paramagnéticas afectan fuertemente la velocidad de cruzamiento intersistemas, lo que a su vez altera la eficiencia cuántica de la fluorescencia o de la fosforescencia.

Un fenómeno que se presenta a concentraciones elevadas de algunos solutos es la formación de un complejo entre la molécula en estado excitado y otra molécula en estado basal, un excímero. El excímero puede entonces disociarse en dos moléculas en estado basal con emisión de radiación fluorescente, pero a longitudes de onda más largas que las de la fluorescencia normal. A veces este fenómeno también se llama autoextinción. La dilución ayuda a reducir este efecto, ya que la concentración del excímero varía con el cuadrado de la concentración de soluto.

XI. Anexo 2

2. Polimerización radicalica en cadena

La polimerización por radicales libres es un tipo de polimerización en cadena, clasificación que está basada en el mecanismo de las reacciones de polimerización que tienen lugar (O'dian, 1991). Como ocurre en otras reacciones en cadena, la polimerización por radicales libres es una reacción rápida que consta de las etapas de reacción en cadena características a saber: iniciación, propagación y terminación. Los iniciadores de radicales se obtienen por separación homolítica de enlaces covalentes que dependen de fuerzas de alta energía o de la existencia de enlaces covalentes débiles (Seymour y Carraher, 2002).

Una descripción más detallada de la polimerización radicalica en cadena es la siguiente: Es un proceso característico de monómeros insaturados que es iniciado por especies reactivas del tipo R^* producidas a partir de un compuesto llamado iniciador (I). El mecanismo de polimerización radicalica se inicia con la generación de radicales libres o "estados intermedios", ya sea por descomposición térmica, procesos fotoquímicos o tipo Redox, entre otros. La formación de estas especies radicalicas depende en gran parte del tipo y simetría estructural de la molécula de iniciador, eficiencia (f), polaridad del solvente, naturaleza del sistema monómero/iniciador y de las condiciones de reacción utilizadas para la obtención de determinado polímero (Matyjaszewski y Davis, 2002). Las especies reactivas son radicales libres que se añaden a la molécula de monómero por apertura del enlace π para formar un nuevo centro radical, catión o anión según el tipo de iniciador usado. El proceso se repite continuamente al añadir moléculas de monómero para propagar el centro reactivo. El crecimiento del polímero se termina en algún punto por la destrucción del centro reactivo por una reacción, ya sea de desproporcionación o acoplamiento que depende del tipo de centro reactivo originado y las condiciones de reacción particulares (O'dian, 1991).

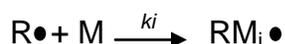
La polimerización radicalica en cadena es el método por el cual se obtienen la mayoría de los plásticos, elastómeros y algunas fibras, de ahí su importancia desde el punto de vista comercial e industrial (Seymour y Carraher Jr, 2002). La síntesis de polímeros a partir de monómeros vinílicos se desarrolla en un intervalo amplio de temperaturas. Sin embargo, no se logra un control sobre el peso molecular, la polidispersidad y la funcionalidad final.

2.1 Iniciación

La etapa de iniciación del mecanismo de polimerización involucra dos reacciones. La primera es la producción de radicales libres, por ruptura homolítica del enlace π . El caso más usual es la disociación homolítica de un iniciador (I) o especies catalíticas que da lugar a la creación de pares radicales del tipo R^* como se ilustra a continuación:



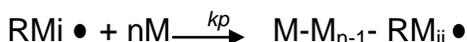
Donde k_d es la constante de velocidad para la disociación del enlace π (velocidad de descomposición del iniciador). Al radical R^* es llamado como iniciador radical o radical primario. La segunda reacción de la iniciación involucra la adición de estos radicales a la primera molécula de monómero para producir nuevas especies radicales:



Donde M representa a una molécula de monómero y k_i es la constante de velocidad para el paso de iniciación (Odian, 1991).

2.2 Propagación

La etapa de propagación es una reacción bimolecular debido a que el crecimiento de la cadena polimérica tiene lugar por sus dos extremos. Se produce mediante la adición de un radical libre nuevo RM_i^* a otra molécula del monómero M, y la repetición sucesiva de esta operación (Seymour y Carraher Jr, 2002). La etapa de propagación se puede representar de la siguiente forma:



Donde k_p es la constante de velocidad para la propagación (velocidad de propagación).

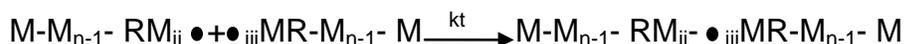
La propagación o crecimiento de la cadena polimérica hacia proporciones de alto peso molecular se realiza en un tiempo muy corto y esto se observa en los valores de k_p que tienen la mayoría de los monómeros en un intervalo de 10^2 - 10^4 litros/mol-s (Odian, 1991). Es importante mencionar que aunque es posible que se produzcan pequeñas variaciones en la velocidad de propagación (k_p) en las primeras etapas; la constante de velocidad de propagación se considera normalmente independiente de la longitud de cadena (Seymour y Carraher Jr, 2002). No obstante, existen efectos de polaridad, resonancia y factores estéricos que determinan la forma en la que se lleva a cabo el crecimiento de las cadenas. La secuencia

habitual en la reacción de propagación con radicales libres es la de cabeza-cola, debido a que los grupos funcionales de los monómeros de vinilo son mejores estabilizadores que el átomo de hidrógeno que se hallaría como grupo terminal del macrorradical en una disposición de cabeza-cabeza (Seymour y Carraher Jr, 2002).

La propagación es un proceso exotérmico en el cual se debe tener un control de la temperatura a la cual se lleva a cabo la polimerización, esta temperatura debe estar muy por debajo de la temperatura techo de la concentración del monómero usado. La temperatura techo es la temperatura por arriba de la cual el paso de propagación se vuelve reversible debido a que las velocidades tanto de propagación (k_p) como de depolimerización (*repropagación* k_{dp}) son iguales y en donde la velocidad neta de producción de polímero es cero. No obstante, la polimerización de cualquier monómero en solución a una temperatura en particular procede hasta que la concentración de monómero disminuye su valor de concentración $[M]_c$ correspondiente a la T_c (Odian, 1991).

2.3 Terminación

Es el paso más complejo del mecanismo de polimerización radicalica, ya que se experimenta difusión traslacional de las cadenas en crecimiento al aproximarse entre ellas y terminar su crecimiento. Puede ocurrir por recombinación y/o disproporción. La representación de una terminación por recombinación es:



La forma en que se lleva a cabo la terminación de cadenas afecta la estructura, distribución de pesos moleculares y polidispersidad del polímero.

Se ha establecido que un valor de polidispersidad $M_w/M_n=1.5$ dice que la forma de terminación ocurre solamente por combinación de las cadenas en crecimiento, por otro lado, un valor de $M_w/M_n=2$ dice que la terminación ocurre solamente por disproporción (Matyjaszewski y Davis, 2002).

2.4 Características de la polimerización radicalica en cadena

1. Polímero de alto peso molecular es formado inmediatamente y este peso molecular alcanzado permanece sin cambio alguno durante toda la polimerización aunque el porcentaje de conversión total del monómero se incrementa con el tiempo.
2. El centro reactivo de tipo radical, una vez producido, se añade a un gran número de unidades monoméricas en una reacción en cadena y empieza a llevarse a cabo un crecimiento rápido que conduce a polímero de gran tamaño.
3. Sólo las moléculas de monómero y las especies propagantes pueden reaccionar unas con otras en una polimerización en cadena.