

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 254**

51 Int. Cl.:

**G01L 1/24** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.04.2015 PCT/US2015/024456**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015 WO15154063**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2015 E 15772268 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 3126779**

54 Título: **Sensor de memoria de estrés colorimétrico basado en nanopartículas plasmónicas**

30 Prioridad:

**04.04.2014 US 201461975423 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.09.2020**

73 Titular/es:

**THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA (100.0%)  
1111 Franklin Street, 12th Floor  
Oakland, CA 94607, US**

72 Inventor/es:

**YIN, YADONG;  
HAN, XIAOGANG y  
LIU, YIDING**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 784 254 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Sensor de memoria de estrés colorimétrico basado en nanopartículas plasmónicas

Referencia cruzada a aplicaciones relacionadas

5 Esta solicitud reclama el beneficio de la solicitud provisional de los Estados Unidos Núm. 61/975.423, presentada el 4 de abril de 2014.

Campo

La descripción se refiere a un sensor de memoria de estrés colorimétrico basado en nanopartículas plasmónicas.

Información sobre los antecedentes

10 Las nanopartículas coloidales han seguido siendo el foco de la investigación principalmente debido a sus fuertes propiedades dependientes del tamaño y la forma. Además, se ha notado que la formación de conjuntos de nanopartículas puede originar nuevas propiedades inalcanzables usando nanopartículas individuales a través de efectos colectivos tales como el acoplamiento entre partículas y el ordenamiento estructural. Una característica importante de tales estructuras secundarias es que las propiedades de las agrupaciones de nanopartículas pueden controlarse dinámicamente manipulando los comportamientos de ensamblaje y desensamblaje, lo que las convierte en excelentes candidatas para construir materiales inteligentes o sensibles a estímulos. Un ejemplo notable son las nanopartículas coloidales de metales nobles plasmónicos (p. ej., el oro y la plata), que exhiben una resonancia de plasmones superficiales localizados que da como resultado una dispersión y absorción significativas en el espectro visible. En el documento "Optical strain detectors based on gold/elastomer nanoparticulated films", Correa-Duarte et al., 31-03-2012, páginas 6-14, XP055413117, se utilizan sensores de memoria de tensiones colorométricos basados en nanopartículas de plasmón. La excitación del plasmón se puede ajustar ampliamente organizando múltiples nanopartículas en estrecha proximidad, por ejemplo, formando estructuras de cadena unidimensionales (1D), que pueden aprovechar el efecto de acoplamiento de plasmones de campo cercano entre partículas. La dependencia de la posición de la banda de resonancia en la separación entre partículas puede proporcionar muchas grandes oportunidades para desarrollar nuevos dispositivos colorimétricos sensibles a los estímulos.

25 Resumen

Según una realización ejemplar, se describe un sensor de memoria de tensiones colorimétrico basado en nanopartículas plasmónicas, comprendiendo el sensor: una película colorimétrica sensible a la tensión configurada para memorizar una tensión que la película ha experimentado utilizando un desplazamiento plasmónico asociado con el desensamblaje de cadenas de nanopartículas plasmónicas unidimensionales determinado por una deformación plástica de una matriz de polímero circundante.

30 Según una realización ejemplar, se describe un sensor de memoria de tensiones colorimétrico basado en nanopartículas plasmónicas, comprendiendo el sensor: una película colorimétrica sensible a la tensión configurada para memorizar una tensión que la película ha experimentado utilizando un desplazamiento plasmónico asociado con el desensamblaje de cadenas de nanopartículas de oro (AuNP) determinado por una deformación plástica de una matriz de polímero circundante. El cambio plasmónico refleja un grado de desensamblaje de las cadenas de AuNP, que depende del grado de deformación de la película, que a su vez está determinado por la duración de la intensidad de la tensión, y en el que, al modificar la plasticidad de un polímero de la matriz polimérica circundante, se producen el desplazamiento plasmónico y un cambio colorimétrico en respuesta a las tensiones.

40 Según una realización ejemplar, el sensor puede incluir un espectrómetro, y la película puede usarse para capturar y registrar la distribución y la magnitud de la presión entre dos superficies de contacto o de impacto mediante la producción de información de color, que puede cuantificarse con el espectrómetro.

45 Según una realización ejemplar, se describe un método para crear un sensor de memoria de tensiones colorimétrico basado en nanopartículas plasmónicas, comprendiendo el método: preparar nanopartículas plasmónicas cubiertas con bis(p-sulfonatofenil)-fenilfosfina (BSPP); ensamblar las nanopartículas plasmónicas cubiertas con BSPP en una suspensión de cadena para formar una cadena unidimensional; mezclar polivinilpirrolidona (PVP), polietilenglicol (PEG) y la suspensión de cadena en una mezcla homogénea y verter la mezcla homogénea sobre un sustrato; y colocar la mezcla y el sustrato en un desecador de vacío para permitir la evaporación del disolvente.

Breve descripción de los dibujos

50 La descripción se explica a continuación con referencia a la realización ejemplar mostrada en los dibujos. En los dibujos:

La FIG. 1 muestra una ilustración esquemática del diseño de la película colorimétrica sensible a las tensiones basada en el desensamblaje de cadenas de nanopartículas de oro en un flujo de polímero según una realización ejemplar.

Las FIGS. 2a-2c muestran la fabricación de la película compuesta y su comportamiento de cambio de color en respuesta a la presión, en donde la FIG. 2a es una ilustración del procedimiento de fabricación de la película y los resultados de las pruebas de compresión; y las FIGS. 2b y 2c son perfiles de extinción UV-Vis normalizados para películas antes/después del prensado (FIG. 2b) y las suspensiones de nanopartículas recuperadas de ambos (FIG. 2c).

La FIG. 3a muestra los espectros de extinción UV-Vis de una película compuesta típica después de experimentar diferentes presiones durante un tiempo de aplicación fijo (1 min).

La FIG. 3b muestra la transformada ondícula continua (CWT) de los espectros de la FIG. 3a.

La FIG. 3c muestra los perfiles de deformación física de la película después de haber sido sometida a diversas presiones durante 1 minuto.

La FIG. 3d es un gráfico del desplazamiento de la posición del pico de acoplamiento en películas que experimentan diferentes presiones y tiempos de aplicación (1 min y 5 min).

Las FIGS. 4a-4d muestra el ajuste de la sensibilidad del cambio óptico a la tensión al dopar la película compuesta con plastificante, en donde la FIG. 4a muestra los espectros de extinción UV-Vis (izquierda) y sus perfiles CWT (derecha) en películas dopadas con diferentes cantidades de PEG antes (puntos) y después (línea) de que se traten con  $1,6 \times 10^4$  psi (1100 bar) de presión durante 1 minuto; la FIG. 4b es un gráfico de desplazamiento de pico de acoplamiento dependiente de la presión en películas dopadas con diferentes cantidades de PEG (el tiempo de prensado es de 1 min); la FIG. 4c son imágenes digitales de películas dopadas con un 11% en peso de PEG después de experimentar diferentes presiones durante 1 minuto; y

la FIG. 4d son perfiles de deformación de películas sin y con un 17% en peso de dopado con PEG a diferentes presiones durante 1 minuto.

#### Descripción detallada

El ensamblaje lineal de nanopartículas de oro cargadas (AuNP) en cadenas en suspensiones coloidales es conocido. Si bien la mayoría de las investigaciones han presentado cadenas de AuNP que no se pudieron desensamblar después de su formación, al modificar las AuNP con ligandos lo suficientemente fuertes como para mejorar las repulsiones de corto alcance, las AuNP pueden ser inmunes a la coagulación permanente cuando están minuciosamente organizadas durante el proceso de ensamblaje. Como resultado, al aprovechar las interacciones coloidales a través de estímulos externos (por ejemplo, la adición química y el cambio de temperatura), las AuNP se pueden ensamblar y desensamblar de manera controlada de modo que se pueda producir un cambio de color en respuesta.

Según la invención, una cadena de nanopartículas plasmónicas unidimensional, por ejemplo una película compuesta de cadena de AuNP y polímero, muestra una respuesta colorimétrica a las fuerzas mecánicas y puede "memorizar" la tensión que ha experimentado. Según una realización ejemplar, el diseño puede aprovechar la intensidad y el flujo viscoso dependiente del tiempo de los materiales poliméricos en respuesta a la tensión mecánica. Dicha deformación puede conducir al desensamblaje de las cadenas de AuNP embebidas y puede causar un desplazamiento de la banda plasmónica, que puede correlacionarse con la tensión mecánica aplicada.

La FIG. 1 ilustra el principio de funcionamiento según una realización ejemplar. Las cadenas de AuNP se mezclan primero homogéneamente con una solución de polímero y luego se vierten en una película compuesta sólida. Después de ser sometida a una presión suficiente durante un cierto período de tiempo, la película compuesta puede deformarse irreversiblemente. Al tratar los polímeros viscoelásticos como regidos por el modelo Kelvin-Voigt y considerar el componente viscoso como un amortiguador ideal, que puede cumplir la ley de viscosidad de Newton, la relación entre la tensión y la deformación viscosa irreversible se puede obtener como:

$$\varepsilon(t_0) = \int_0^{t_0} \frac{\sigma(t)}{\eta} dt \quad (1)$$

en donde el grado de deformación  $\varepsilon$  es proporcional a la intensidad de la tensión  $\sigma$  aplicada y su tiempo de duración  $t_0$ , y es inversamente proporcional a la viscosidad  $\eta$  del material. Durante la deformación de la película, las cadenas de AuNP embebidas de manera homogénea se pueden estirar en consecuencia, lo que resulta en un aumento de la distancia entre partículas, un debilitamiento del acoplamiento de plasmones y un cambio en el color general de la película. La posición registrada de la banda de plasmón puede correlacionarse entonces con el grado de deformación de la película, que es proporcional a la tensión que se ha aplicado, produciendo así un sensor colorimétrico con memoria de tensión.

La FIG. 2a describe el procedimiento para fabricar la película compuesta de cadena de AuNP - polímero. Las AuNP cubiertas de citrato con un tamaño de aproximadamente 15 nm se sintetizaron primero mediante un método de

Turkevich ligeramente modificado. Luego se realizó un proceso de intercambio de ligandos para introducir bis (psulfonatofenil)-fenilfosfina (BSPP), un ligando más fuerte en comparación con el citrato, en la superficie de las AuNP. Las AuNP con cubierta de BSPP se ensamblaron en cadenas lineales en etanol mediante la adición de una pequeña cantidad de NaCl, cambiando el color de la solución de rojo rubí a azul. La adición de NaCl aumentó la fuerza iónica de la solución, lo que resultó en la ocultación de la repulsión electrostática entre partículas y desencadenó el ensamblaje. La polivinilpirrolidona (PVP, P. M. = 360.000) se disolvió luego en la solución de cadenas de AuNP para formar una suspensión viscosa, que puede ser vertida sobre un sustrato de vidrio para producir una película compuesta tras la lenta eliminación del solvente por evaporación.

Según una realización ejemplar, se eligió la PVP con alto peso molecular como matriz polimérica debido a su alta solubilidad en agua y en etanol, su baja absorción óptica en el espectro visible y su capacidad para formar buenas películas. La PVP también actúa como un agente de cobertura adicional para las AuNP y puede garantizar su dispersión homogénea en la matriz sin perturbar significativamente la estructura de la cadena. Además, como se describe, la adhesión que surge de la unión coordinada entre los grupos de pirrolidona y la superficie del Au puede facilitar el desensamblaje de las AuNP durante la deformación de la matriz de PVP.

De manera similar a las soluciones de las cadenas de AuNP, la película compuesta de AuNP-PVP preparada puede mostrar un color azul profundo. Su espectro de absorción de luz visible presenta un pico de acoplamiento fuerte a 650 nm, lo que demuestra que las AuNP mantienen la estructura de la cadena en el material compuesto (FIG. 2b). Las películas fueron muy estables, ya que el color y el perfil de extinción óptica permanecieron casi sin cambios después de 30 días de almacenamiento a 4°C con un 50% de humedad. Después de aplicar una fuerte presión (por ejemplo,  $1,6 \times 10^5$  psi (11000 bar)) a la película durante 1 minuto, su color cambió claramente de azul a rojo rubí. El espectro de extinción del visible de la película compuesta después del prensado muestra un pico de absorción único con un pequeño escalón alrededor de los 530 nm, que corresponde al modo transversal de la resonancia del plasmón (FIG. 2b). Para excluir el efecto resultante del cambio de forma de las AuNP durante el prensado, comparamos el perfil de extinción y la morfología de las AuNP recuperadas de las películas antes y después del prensado, disolviendo primero las películas en agua y luego tomando mediciones ópticas y de TEM. Los perfiles de extinción de las AuNP recuperadas de ambas películas son casi idénticos y muestran un pico de absorción característico de AuNP aisladas a aproximadamente 520 nm (FIG. 2c), mientras que las imágenes de TEM también confirman las morfologías sin cambios de las AuNP después del prensado. Además, las pruebas de prensado en películas que contenían solamente AuNP aisladas no encontraron ningún cambio en la posición de la banda de plasmón antes, y después del prensado también se realizaron. Estos experimentos de control sugieren que el cambio de banda de plasmón puede atribuirse únicamente al desensamblaje de las cadenas de AuNP durante la deformación de la película.

Como se indica en la Ecuación 1, a una viscosidad fija, que puede determinarse intrínsecamente mediante la matriz polimérica, se puede esperar que la deformación viscosa irreversible de la película compuesta aumente con respecto a un aumento en la intensidad y duración de la tensión aplicada. En consecuencia, el desensamblaje de las cadenas de AuNP debería ocurrir debido a la adhesión considerablemente fuerte entre la PVP y las AuNP, lo que lleva a un cambio de color de la película en respuesta a los cambios en estos dos parámetros. Para verificar esta suposición, se aplicaron diferentes presiones ( $7 \times 10^3$ ,  $1,6 \times 10^4$ ,  $4,3 \times 10^4$ ,  $8,6 \times 10^4$  y  $1,6 \times 10^5$  psi) o (480 bar, 1100 bar, 3000 bar, 6000 bar, 11000 bar) a un lote de películas compuestas durante el mismo período de tiempo (1 min). Después de prensar, se investigaron el cambio en la propiedad óptica y la deformación de las películas. Según una realización ejemplar, como se esperaba, la banda de acoplamiento de plasmón generalmente se desplazó hacia el azul y se amortiguó al aumentar la presión aplicada (FIG. 3a). A una presión relativamente alta, el pico de acoplamiento se volvió indistinguible y se superpuso con la banda de plasmón isotrópico de AuNP aisladas a aproximadamente 530 nm. Para medir inequívocamente los cambios en las posiciones de la banda plasmónica, se analizaron los espectros en virtud de la transformación de ondícula continua (CWT), que ha demostrado ser un método potente y fiable para el análisis de señales superpuestas. Al aplicar la transformación, los espectros revelan una tendencia más clara en el cambio óptico de las películas (FIG. 3b). Como se muestra en la FIG. 3c, el área de la película se expandió con una presión creciente para llegar a ser un 61% mayor que originariamente, mientras que el espesor disminuyó en un 42%. Como resultado, la densidad de la película se mejoró ligeramente (menos del (<) 8%) al aplicar una pequeña cantidad de presión, pero se mantuvo casi sin cambios a presiones más altas. El aumento de densidad inicial puede atribuirse principalmente a la deformación elástica de la película de polímero bajo una presión moderada. La FIG. 3d representa la dependencia de la posición del pico de acoplamiento de la presión aplicada sobre la película durante cantidades fijas de tiempo. En general, la extensión del desplazamiento al azul y la amortiguación del pico de acoplamiento aumentan con una mayor deformación de la película, lo que es consistente con las consideraciones teóricas: una mayor deformación provoca un mayor desplazamiento de las AuNP y mejora la separación entre partículas, lo que promueve un desplazamiento de banda de plasmón mayor. Curiosamente, sin embargo, se observa que cuando se aplica una tensión moderada durante un período de tiempo relativamente corto (por ejemplo,  $7 \times 10^3$  psi (480 bar) durante 1 minuto), el pico de acoplamiento sorprendentemente se desplaza hacia el rojo desde los 649 nm a los 664 nm. Este desplazamiento hacia el rojo puede atribuirse a la deformación elástica, que ocurre en las primeras etapas del prensado y provoca una compresión vertical más significativa (aproximadamente un cambio de espesor del 3,7%) y una menor expansión lateral (cambio de área del 2,4%). Por ejemplo, la compactación de la película puede reducir la distancia media entre partículas y al mismo tiempo mejora el grado de orden unidimensional dentro de cada cadena de AuNP, lo que conduce a un acoplamiento más fuerte en

longitudes de onda más largas. A presiones más altas, la deformación inelástica domina, de modo que la banda atribuida al acoplamiento plasmónico continúa desplazándose hacia el azul a medida que se produce más flujo de polímero en la dimensión lateral. Vale la pena señalar que la banda a aproximadamente 530 nm también se desplaza ligeramente hacia el rojo, lo que indica la formación de un número creciente de AuNP aisladas después de la compresión a presiones más altas. Al mantener constante la presión aplicada y prolongar el tiempo de aplicación de la tensión de 1 min a 5 min, se encontró que los desplazamientos del pico de acoplamiento hacia el azul son más significativos, como se muestra en la FIG. 3d. Incluso bajo una presión constante moderada, se puede observar un gran desplazamiento de la banda y, en consecuencia, un cambio de color dramático.

El proceso de desensamblaje inducido por flujo de polímero puede usarse para construir sensores de tensión colorimétricos que pueden memorizar la tensión mecánica experimentada por la película compuesta, siempre que la relación entre la tensión aplicada en un período determinado y la posición de la banda del acoplamiento de plasmón esté preestablecida para un tipo particular de película compuesta. Como la PVP es relativamente dura a temperatura ambiente, únicamente la aplicación de una tensión suficientemente grande puede inducir una irreversibilidad considerable. Para ampliar el intervalo de respuesta a la presión y también aumentar la sensibilidad a la tensión de la película compuesta, el polímero puede modificarse dopándolo con plastificantes para mejorar su fluidez (o para reducir su dureza y viscosidad). Se sabe que la PVP es miscible con moléculas pequeñas que contienen grupos hidroxilo, ya que los grupos OH que ceden protones pueden formar enlaces de H con los grupos carbonilo que aceptan protones en la PVP. Como resultado, al agregar estas pequeñas moléculas a la PVP, la estructura de empaquetamiento de las cadenas de polímeros se reorganizará y se puede mejorar su fluidez.

Según una realización ejemplar, se eligió un polietilenglicol de cadena corta (normalmente el PEG-400) como plastificante, que se mezcló bien con la PVP y al mismo tiempo evitó una interferencia significativa con la estructura de la cadena de AuNP. Con la adición creciente de PEG-400, la deformación de la película compuesta de polímero se vuelve más sensible a la presión externa, como se refleja en el cambio de propiedad óptica del compuesto de polímero. Manteniendo la presión ( $1,6 \times 10^4$  psi) o (1100 bar) y la duración de la aplicación (1 min) fijas, se examinaron el cambio de color y la deformación física de las películas dopadas con diversas cantidades de PEG. Como se muestra en la FIG. 4a, mientras que la muestra sin PEG solo mostró un ligero desplazamiento hacia el azul del pico de acoplamiento de aproximadamente 649 nm a aproximadamente 635 nm, la adición de PEG condujo a cambios más significativos en respuesta a la compresión, con el pico de acoplamiento desplazándose de aproximadamente 646 nm a aproximadamente 627 nm (para el caso del 1% en peso de PEG) y de aproximadamente 636 nm a aproximadamente 591 nm (para el caso del 11% en peso de PEG). Los resultados muestran que el desensamblaje de las cadenas de AuNP en la película de polímero puede ser más significativo con un mayor dopaje de PEG.

La dependencia de la propiedad óptica de la presión aplicada para películas compuestas dopadas con diferentes cantidades de PEG (1-17% en peso, Figura 4b y Figura 4c) también se investigó sistemáticamente. Las muestras dopadas con más del 17% en peso de PEG se volvieron demasiado fluidas para formar películas autoportantes con formas definidas. Como se muestra en la FIG. 4b, mientras que la película sin PEG exhibe respuestas ópticas significativas únicamente a presiones relativamente altas, aquellas que contienen PEG muestran un desplazamiento considerable en la posición del pico de acoplamiento a presiones mucho más bajas. A modo de comparación, mientras se necesita una presión de  $1,6 \times 10^5$  psi (11000 bar) para desplazar el pico de acoplamiento de la película sin PEG a aproximadamente 583 nm, solamente 1/10 de la presión ( $1,6 \times 10^4$  psi) o (1100 bar) es suficiente para desplazar el pico de acoplamiento a aproximadamente 577 nm en la muestra dopada con un 17% en peso de PEG. El análisis de la deformación física de las películas sugiere que la sensibilidad a la deformación también aumenta con la cantidad de dopado con PEG, como se sugiere en la FIG. 4c. También se descubrió que el desplazamiento del pico de acoplamiento estaba directamente relacionado con el grado de deformación de la película: para películas con diferentes cargas de PEG, si tienen un grado de desplazamiento similar en el pico de acoplamiento, también tienen un grado de deformación similar. Por ejemplo, la película sin dopaje de PEG mostró una expansión del 61% en el área y un desplazamiento plasmónico a aproximadamente 583 nm después de experimentar  $1,6 \times 10^5$  psi (11000 bar) de presión, mientras que la dopada con un 17% en peso de PEG mostró un cambio del 66% en el área y un desplazamiento plasmónico a aproximadamente 577 nm después de ser sometida a  $1,6 \times 10^4$  psi (1100 bar) de presión. Esto está en consonancia con la relación esperada entre el grado del desensamblaje de nanopartículas y el grado de la deformación de la película. Por lo tanto, está claro que al variar la cantidad de plastificante, se pueden hacer películas de polímero con diferentes grados de flexibilidad para detectar un amplio intervalo de tensiones mediante la producción de respuestas ópticas.

Según una realización ejemplar, se describe una película colorimétrica sensible a la tensión que puede memorizar la tensión que ha experimentado aprovechando el desplazamiento plasmónico asociado con el desensamblaje de las cadenas 1D de AuNP determinado por la deformación plástica de la matriz de polímero circundante. El desplazamiento plasmónico refleja el grado de desensamblaje de las AuNP que puede depender del grado de deformación de la película, que a su vez está determinado por la duración de la intensidad de la tensión. Al modificar la plasticidad del polímero, el desplazamiento plasmónico y el cambio colorimétrico pueden ocurrir en respuesta a un amplio intervalo de tensiones. La película indicadora de presión se puede utilizar para capturar y registrar la distribución y la magnitud de presión entre dos superficies de contacto o de impacto mediante la producción de información de color, que se puede cuantificar con la ayuda de un espectrómetro. La divulgación también puede

demostrar que no solamente se puede utilizar el proceso de ensamblaje de nanopartículas sino también el proceso inverso para diseñar materiales y dispositivos novedosos con propiedades y funciones únicas.

#### Sección experimental

##### Síntesis de AuNP:

- 5 Las AuNP con cubierta BSPP se prepararon usando un proceso presentado en trabajos anteriores, véase Han, X.; Goebel, J.; Lu, Z.; Yin, Y. Langmuir 2011, 27, 5282. Una solución acuosa de trihidrato de tetracloroaurato de hidrógeno (0,02 % en peso, 95 ml) se calentó a reflujo con agitación magnética, seguido de la inyección rápida de 5 ml de solución fresca de citrato trisódico (1% en peso). Se dejó refluir la solución de citrato de aurato durante 20 minutos mientras que el color de la solución cambiaba de amarillo pálido a rojo rubí, indicando la formación de AuNP con cubierta de citrato. La suspensión de AuNP se enfrió luego a temperatura ambiente, se mezcló con 20 mg de BSPP y se agitó suavemente durante 4 horas. Después del intercambio de ligando, los AuNP con cubierta de BSPP se lavaron mediante centrifugación repetida y redispersión en agua desionizada 3 veces, y finalmente se dispersaron en 1 ml de agua desionizada.

##### Ensamblaje de cadenas de AuNP:

- 15 El ensamblaje de AuNP en cadenas se realizó según un protocolo previamente presentado, véase Han, X.; Goebel, J.; Lu, Z.; Yin, Y. Langmuir 2011, 27, 5282. Se añadieron secuencialmente soluciones acuosas de NaCl (3 ml, 1,0 M) y etanol de prueba 200 (900 ml) a una solución madre de AuNP (100 ml). Después de agitar suavemente, la suspensión se dejó reposar durante 1 h para permitir la formación de cadenas de AuNP.

##### Fabricación de películas compuestas de AuNP-polímero:

- 20 Típicamente, la PVP (0,10 g, P. M. = 360.000) y una cantidad deseada de PEG se mezclaron cuidadosamente con la suspensión de cadena de AuNP (1 ml) para formar una mezcla homogénea. La mezcla se vertió luego sobre un sustrato de polidimetilsiloxano (PDMS) y se colocó en un desecador de vacío durante 24 horas para permitir la evaporación del etanol. Las películas sólidas se despegaron del sustrato y se cortaron en pequeños trozos de 3 mm<sup>2</sup> con formas circulares utilizando un punzón casero.

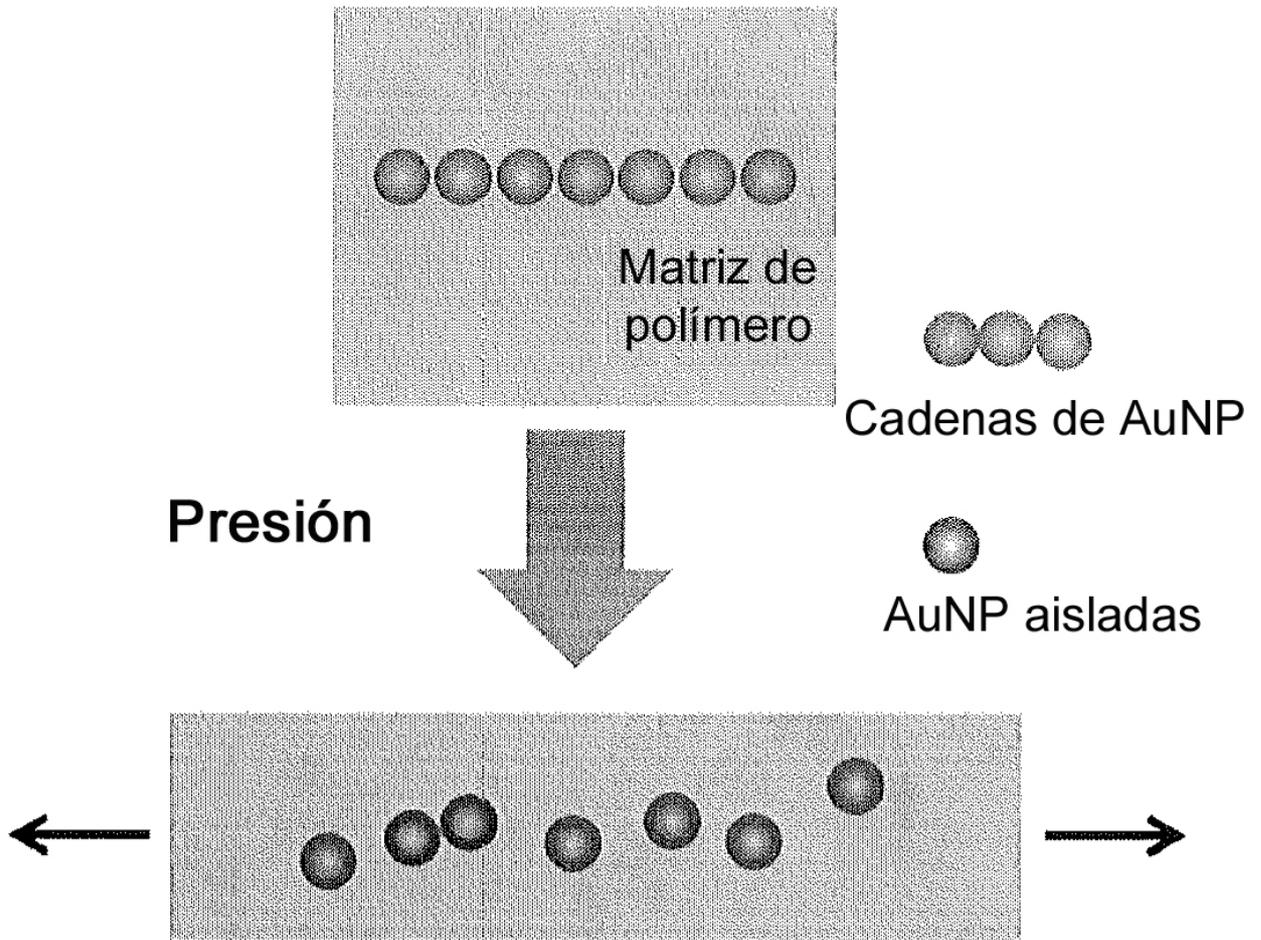
- 25 Pruebas de compresión:

Las muestras se cargaron en un troquel de prensado y se aplicaron fuerzas constantes sobre el troquel utilizando un compresor con un medidor de fuerza. La presión aplicada sobre la muestra se calculó dividiendo la fuerza por el área inicial de la muestra.

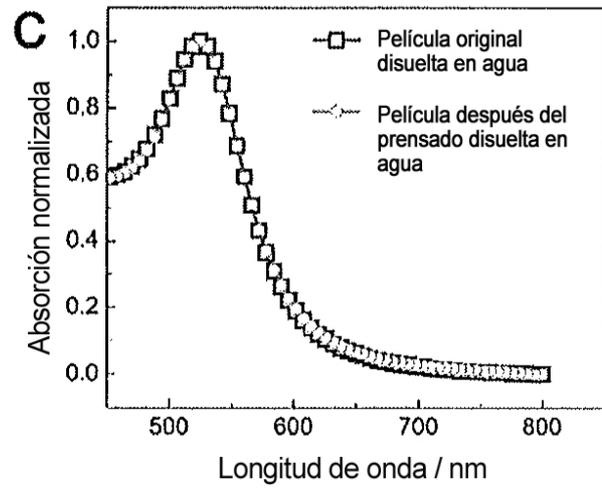
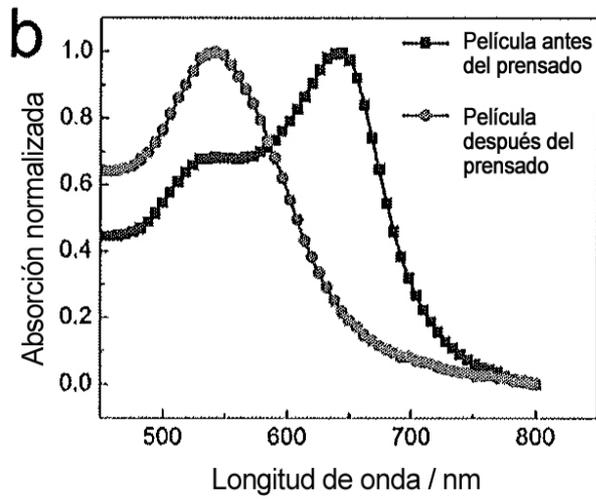
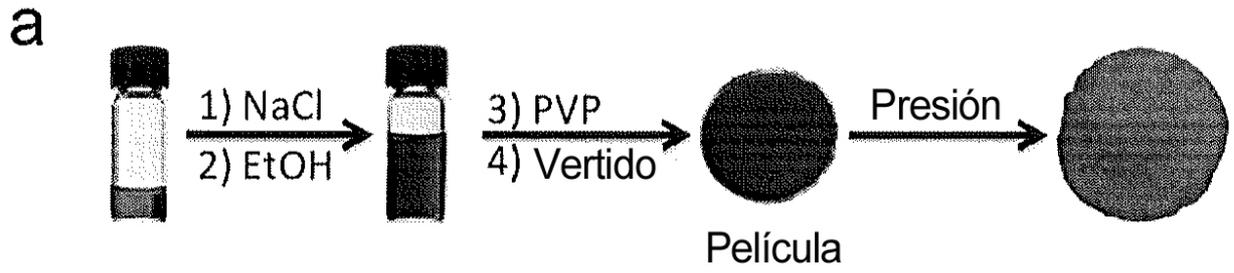
El alcance de la invención está indicado por las 9 reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

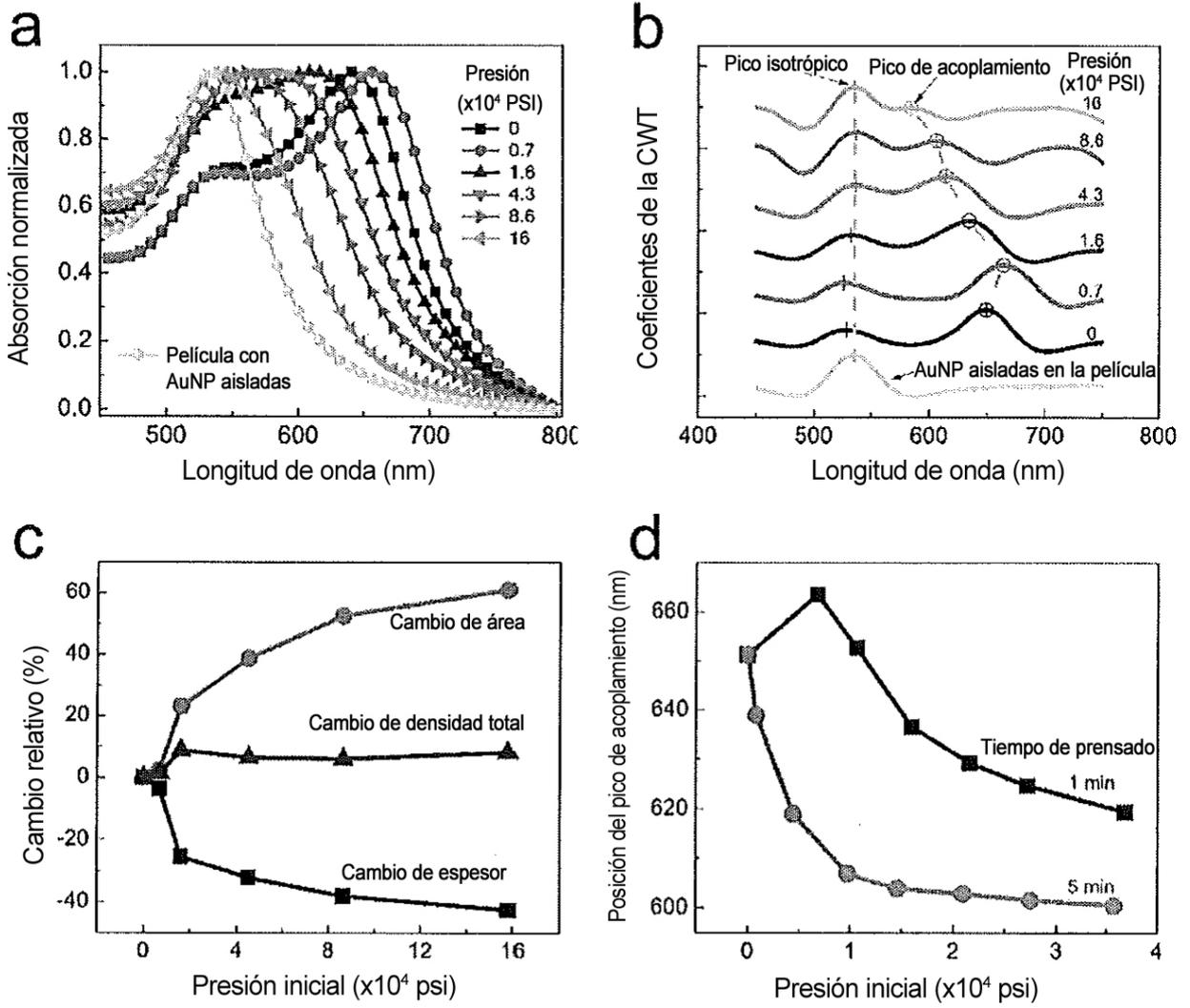
- 5 1. Un sensor de memoria de tensiones colorimétrico basado en nanopartículas plasmónicas, comprendiendo el sensor una película colorimétrica sensible a la tensión configurada para memorizar una tensión que la película ha experimentado utilizando un desplazamiento plasmónico asociado y caracterizado por el desensamblaje de cadenas de nanopartículas plasmónicas unidimensionales determinado por una deformación plástica de una matriz de polímero circundante.
2. El sensor de la reivindicación 1, en donde las nanopartículas plasmónicas están compuestas de oro, plata, cobre o sus aleaciones.
- 10 3. El sensor de la reivindicación 1, en donde el desplazamiento plasmónico refleja un grado de desensamblaje de las cadenas de nanopartículas plasmónicas, que depende del grado de deformación de la película, que a su vez está determinado por la intensidad y la duración de la tensión.
4. El sensor de la reivindicación 3, en donde al modificar la plasticidad de un polímero de la matriz polimérica circundante, el desplazamiento plasmónico y un cambio colorimétrico se producen en respuesta a las tensiones.
5. El sensor de la reivindicación 1, que comprende:
- 15 un espectrómetro, en donde la película se usa para capturar y registrar la distribución de presión y la magnitud entre dos superficies de contacto o de impacto mediante la producción de información de color, que puede cuantificarse con el espectrómetro.
6. El sensor de la reivindicación 1, en donde la película colorimétrica sensible a la tensión se crea:  
preparando nanopartículas plasmónicas cubiertas con bis(p-sulfonatofenil)-fenilfosfina (BSPP);
- 20 ensamblando las nano-partículas plasmónicas cubiertas con el BSPP en una suspensión de cadena;  
mezclando polivinilpirrolidona (PVP), polietilenglicol (PEG) y la suspensión de cadena en una mezcla homogénea y vertiendo la mezcla homogénea sobre un sustrato de polidimetilsiloxano (PDMS); y  
colocando la mezcla y el sustrato en un desecador de vacío para permitir la evaporación del disolvente.
7. El sensor de la reivindicación 6, incluyendo:
- 25 retirar la película del sustrato.
8. El sensor de la reivindicación 1, en donde el polímero es una mezcla de polivinilpirrolidona (PVP) y polietilenglicol (PEG).
9. El sensor de la reivindicación 8, en donde el polietilenglicol de la película constituye del 1% en peso al 17% en peso.
- 30 10. Un método para crear un sensor de memoria de tensiones colorimétrico basado en nanopartículas plasmónicas, comprendiendo el método:  
preparar nanopartículas plasmónicas cubiertas con bis(p-sulfonatofenil)-fenilfosfina (BSPP);  
ensamblar las nano-partículas plasmónicas cubiertas con el BSPP en una suspensión de cadena para formar una cadena unidimensional;
- 35 mezclar polivinilpirrolidona (PVP), polietilenglicol (PEG) y la suspensión de cadena en una mezcla homogénea y verter la mezcla homogénea sobre un sustrato; y  
colocar la mezcla y el sustrato en un desecador de vacío para permitir la evaporación del disolvente.
11. El método de la reivindicación 10, incluyendo:  
retirar la película del sustrato.
- 40 12. El método de la reivindicación 10, en donde el sustrato es un sustrato de polidimetilsiloxano (PDMS).
13. El método de la reivindicación 10, en donde el disolvente es etanol.
14. El método de la reivindicación 10, en donde las nanopartículas plasmónicas están compuestas por oro, plata, cobre o sus aleaciones.



**FIG. 1**



**FIG. 2**



**FIG. 3**

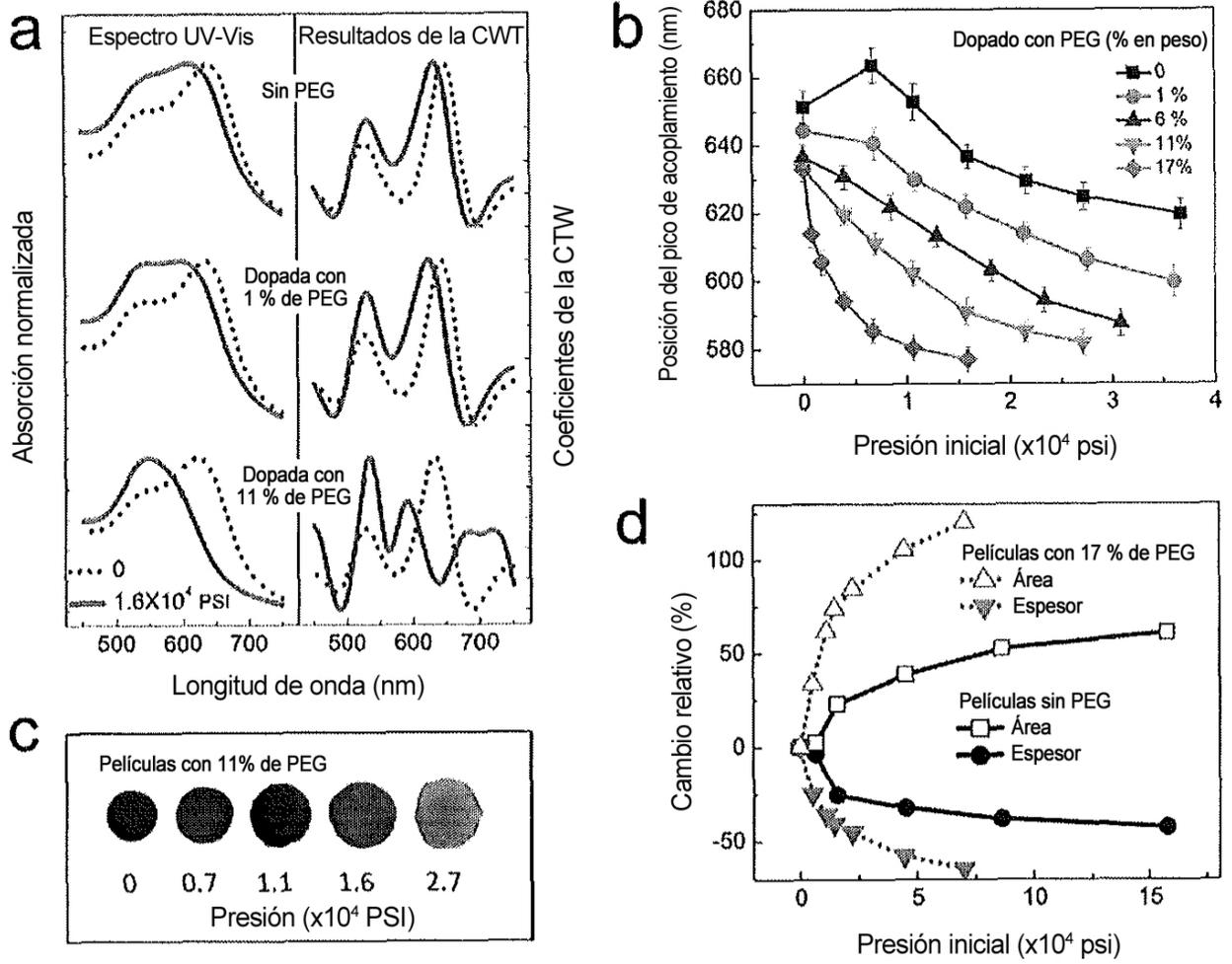


FIG. 4