

3. DEPÓSITO DE AZOPOLÍMEROS EN FIBRAS ÓPTICAS

Los azobencenos son compuestos foto-activos que poseen en su estructura química dos anillos fenilo unidos por un doble enlace nitrógeno-nitrógeno ($-N=N-$), conocido como grupo azo. A esta estructura base se puede incorporar en los extremos otros grupos funcionales para modificar sus propiedades químicas (como el color) y su comportamiento al interactuar con otros compuestos.

Los azobencenos han sido empleados ampliamente como colorantes orgánicos desde hace bastantes años, un ejemplo de esto es su aplicación como tintes para fibras textiles [12]. Sin embargo, el estudio y aplicación de estos se extendió a otras áreas a mediados del siglo XX, al encontrar que presentaban fotoisomerización trans-cis. A partir de 1980 se comienzan a desarrollar trabajos con azobencenos contenidos en matrices poliméricas, o bien azopolímeros que presentan también el efecto de fotoisomerización. Este efecto se manifiesta al hacer incidir sobre el azopolímero luz linealmente polarizada, provocando que las moléculas se alineen perpendicularmente al eje de polarización de la luz. Esta interacción de la luz con el azopolímero induce birrefringencia y dicroísmo en este tipo de materiales, cualidad que los hace interesantes para diversas aplicaciones [6]. Uno de los azobencenos más básicos y con bastante disponibilidad comercial es el rojo disperso 1 o DR1, por sus siglas en inglés ("Disperse Red 1").

El uso de polímeros como matriz representa una opción para el manejo de los azobencenos, teniendo ventajas para formar películas delgadas con estos materiales. Además, la combinación de polímeros con azobencenos ofrece flexibilidad molecular, estabilidad de respuesta y buena reproducibilidad en su fabricación. La matriz polimérica también brinda aportaciones en las propiedades mecánicas y térmicas. El

incorporar los azobencenos dentro de matrices poliméricas puede ser un proceso general y simple o específico y elaborado, dependiendo de los materiales y aplicaciones.

Uno de los métodos para incorporar azobencenos en matrices poliméricas es el llamado huésped-anfitrión (en inglés "guest-host"). Este método consiste en simplemente añadir el azobenceno, ya sea puro o disuelto en algún solvente compatible con él, dentro de la matriz polimérica que sirve como anfitrión. En este caso no se presenta tipo alguno de interacción entre el azobenceno y el polímero, así que este último simplemente aloja al primero. Otro método más elaborado es la síntesis de polímeros funcionalizados covalentemente, donde las moléculas de azobencenos se fijan a las cadenas del polímero, generándose una mayor respuesta y menos pérdidas ópticas. Sin embargo, los inconvenientes que presenta este tipo de síntesis son un mayor costo y complejidad en su fabricación que al utilizar el método de huésped-anfitrión. Finalmente, también se puede lograr la incorporación de los azobencenos en una matriz polimérica utilizando polímeros con cadena supramolecular, estos utilizan enlaces no covalentes donde los azobencenos se acoplan espontáneamente a las cadenas del polímero. En este último tipo de cadenas se crean lazos que tienen una simplicidad de fabricación similar al método de huésped-anfitrión, además de la eficiencia de respuesta de los polímeros funcionalizados covalentemente [7]. Los tres tipos de interacción que se logran con los métodos mencionados entre la matriz polimérica y el azobenceno se muestran en la figura 3.1.

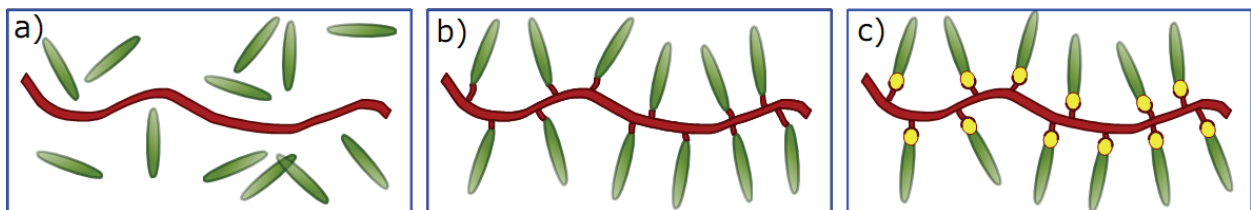


Fig. 3.1. Métodos de contención de azobencenos dentro de una matriz polimérica: a) huésped-anfitrión, b) polímeros funcionalizados covalentemente y c) polímero con cadena supramolecular.

3.1 Características y propiedades ópticas de los azopolímeros

El cambio que presentan los azobencenos en su estructura ante un estímulo de luz, es la transición del isómero *trans* al *cis*. El tiempo durante el cual pueden permanecer en su forma *cis* antes de regresar a la forma *trans* (que es la termodinámicamente más estable), se conoce como tiempo de vida. Los azobencenos se pueden clasificar en tres categorías basándose en su efecto fotoquímico. Estas categorías son:

1. Los azobencenos no sustituidos o de bajo momento bipolar, que son las moléculas que simplemente se denominan "azobencenos". El tiempo de vida del isómero *cis* es largo, de minutos a horas.
2. Los "aminoazobencenos" donde el tiempo de vida del isómero *cis* es más corto, del orden de minutos.
3. Los "pseuoestilbenos", donde el isómero *cis* posee un tiempo de vida muy corto, del orden de segundos a picosegundos. Pertenecen a esta categoría azobencenos que contienen grupos donador-aceptor.

Los azopolímeros presentan tres tipos de movimientos fotoinducidos que son originados al ser irradiados con luz linealmente polarizada [6, 13]. El primer movimiento es la fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno. Este se origina cuando los isómeros del azobenceno, *trans* y *cis*, absorben luz a diferentes longitudes de onda; la longitud de onda de absorción máxima de los azobencenos depende de su estructura química. Al irradiar los azobencenos con luz linealmente polarizada, se provoca la isomerización en la cual se da el cambio de un isómero *trans* a uno *cis*. Este cambio no se conserva por tiempos prolongados, debido a que el isómero *cis* es muy inestable y el cambio se revierte fácilmente, inclusive por efectos térmicos. La velocidad de fotoisomerización en azobencenos de bajo momento bipolar es muy lenta (de minutos a horas). Cuando los azobencenos son sustituidos con grupos donador-aceptor, sucede que las bandas de absorción de los isómeros se superponen y se logra una isomerización reversible (*trans-cis-trans*). Además, la fotoisomerización se

mantiene mientras se excite con luz polarizada y puede también obtenerse una velocidad de respuesta muy rápida (hasta del orden de picosegundos) [6, 7].

El segundo movimiento es el fotoalineamiento. En una película amorfa de azopolímero las moléculas tienden a estar en posiciones aleatorias. Este movimiento se genera al iluminar la muestra con la luz linealmente polarizada, los grupos azobenceno que tienen una componente paralela al eje de polarización de la luz, se moverán de forma paulatina hasta llegar a tener una alineación perpendicular al eje de la luz. El fotoalineamiento genera que todos los grupos alcancen una orientación perpendicular a la polarización del haz de luz (con excepción de los grupos que ya se encuentran orientados de esta manera, ya que se vuelven inertes). Los efectos producidos por este tipo de movimiento son la birrefringencia y el dicroísmo, los cuales se pueden borrar mediante la iluminación de una fuente de luz polarizada circularmente o al calentar las muestras por arriba de su temperatura de transición vítrea (T_g). El ciclo del cambio de orientación en las moléculas se muestra en la figura 3.2, donde se observa la excitación de las moléculas de azobenceno al encender el láser de escritura, que como consecuencia da origen a la birrefringencia. Una vez que todas las moléculas se encuentran orientadas en la misma dirección se obtiene la máxima birrefringencia. En la figura puede observarse también que al retirar la fuente de luz polarizada, algunas moléculas regresan a su orientación inicial, pero la mayoría de ellas permanece en la orientación perpendicular. Las moléculas que conservaron el cambio retoman una orientación aleatoria al iluminar el azopolímero con la fuente polarizada circularmente (o al calentar por encima de la T_g), de modo que la birrefringencia desaparece [6, 7].

Por último, el tercer movimiento es el de cantidades masivas del material polimérico, a escalas macroscópicas. En este caso al modular la intensidad de luz sobre las diferentes zonas de la superficie iluminada, se origina isomerización asimétrica (debido a los gradientes de interferencia de la luz y su campo eléctrico). Al iluminar de esta manera, se provoca que el material polimérico migre y se creen relieves de grabado superficial del orden de μm^3 . Dicho efecto solo se puede eliminar

por acción térmica al calentar por encima de la T_g , ya que en este caso no surte efecto el borrado óptico al iluminar con una fuente de luz polarizada circularmente.

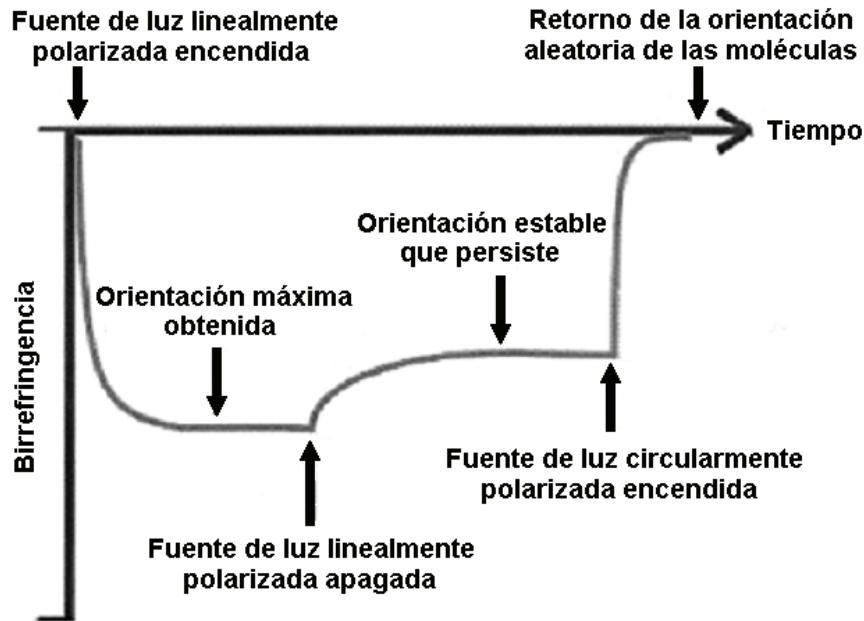


Fig. 3.2. Ciclo de la birrefringencia de los azobencenos [6].

Los movimientos de fotoisomerización y fotoalineamiento son útiles para su uso con fibras ópticas adelgazadas y acopladores de fibra óptica [14, 15, 16]. Los efectos originados en los azopolímeros al irradiarlos con luz linealmente polarizada, interactúan con la onda evanescente de la fibra óptica y alterando las propiedades de transmisión de la misma.

3.1.1 Rojo disperso 1

El azobenceno empleado para la realización de este trabajo fue el rojo disperso 1 (DR1), el cual es un colorante azoico (Fig. 3.3). Las razones por las que se utilizó este azobenceno, son porque es fácil de conseguir y es empleado por muchos grupos de investigación como punto de partida para el estudio de efectos ópticos basados en azobencenos. Dado que ha sido usado de manera extensa, existen varios reportes acerca de su comportamiento al ser mezclado con varias matrices poliméricas y al ser irradiado con luz láser bajo distintas condiciones de iluminación.

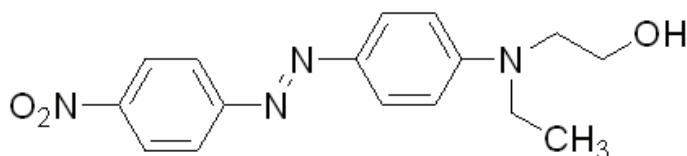


Fig. 3.3. Estructura química del rojo disperso 1.

Las características generales del DR1 empleado son las siguientes:

- Fórmula química: $C_{16}H_{18}N_4O_3$
- Peso molecular: 314.34 [g/mol]
- Contenido de tinte: 95 %
- Temperatura de fusión: (160 – 162) [°C]
- Longitud de onda de máxima absorción ($\lambda_{m\acute{a}x.}$)
disuelto en tetrahidrofurano (THF): 489 [nm]

La gráfica del espectro de absorción de UV-Vis obtenida del DR1 utilizado en este trabajo se muestra en la figura 3.4. En esta gráfica la curva mayor indica el rango de longitudes de onda dentro del espectro de luz visible, región donde se tiene que iluminar para generar cambios fotoinducidos en el azobenceno. El equipo utilizado para obtener esta gráfica es el espectrómetro de UV-Visible UNICAM UV300.

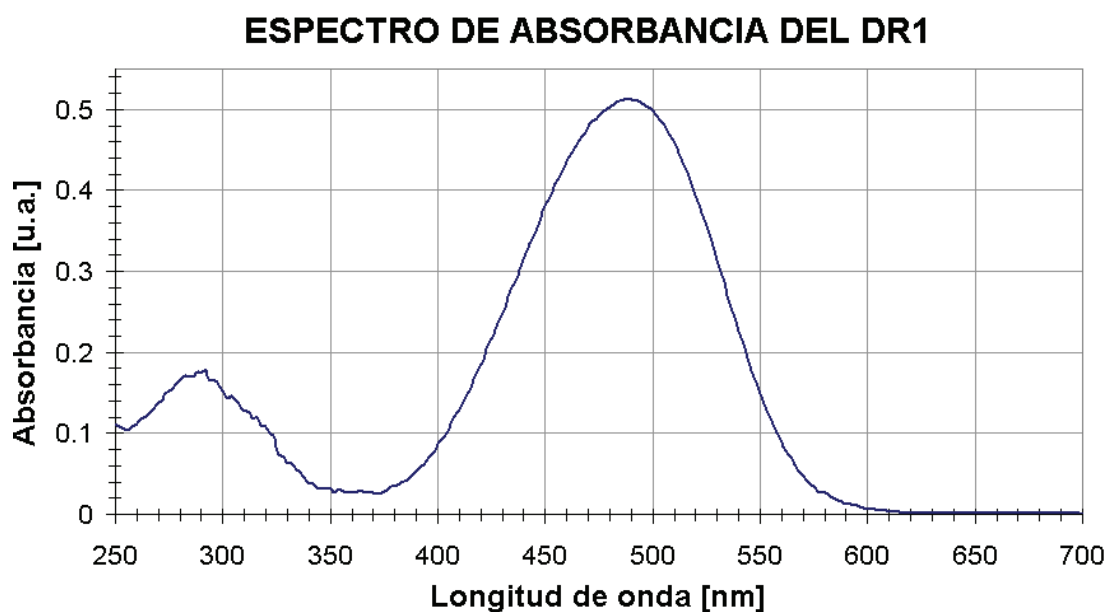


Fig. 3.4. Espectro de absorción del DR1 disuelto en THF.

3.2 Técnicas de depósito

Para el estudio y manejo de azopolímeros se necesita conformar la muestra de alguna manera que se pueda manipular de forma sencilla (sin requerir de equipo especial). La técnica empleada es seleccionada de acuerdo con la aplicación a la que esté enfocada la muestra.

Para depositar capas delgadas de azopolímeros se utiliza el proceso de *spin coating*. Este proceso consiste en depositar el compuesto sobre un plato giratorio y por efecto de la fuerza centrífuga se forma una película uniforme del compuesto [35]. Esta técnica es empleada para la formación de películas delgadas sobre superficies planas o dentro de las cavidades de moldes. Sin embargo, esta no es muy adecuada para recubrir los dispositivos de fibra óptica, debido a la extensión de las fibras y la fragilidad de la sección adelgazada (al estar girando las fibras estas pudieran colisionar con algo y fracturarse).

Otras técnicas utilizadas para el conformado de azopolímeros son: moldeo por vaciado o por inyección. Para este trabajo se utilizó el moldeo por vaciado, empleando un molde abierto en donde solo se vierte el compuesto sobre las cavidades del molde y se deja solidificar. Una vez que solidifica el compuesto se procede a desmoldar la muestra.

3.2.1 Pruebas preliminares

Los primeros intentos para adherir azobencenos a las fibras ópticas, consistieron en diluir en algún solvente el azobenceno y después sumergir la punta de una fibra para ver si había adherencia del azobenceno al evaporarse el solvente. Los solventes utilizados fueron diclorometano, THF y cloroformo, empleando los azocompuestos DIREN-PEG 2, 4 y 6 [13]. Sin embargo, no se logró una buena adherencia sobre el SiO₂ (material del que está fabricada la fibra óptica empleada), además de que en las partes donde se lograba formar una capa del compuesto esta resultaba ser muy frágil y quebradiza (Fig. 3.5).

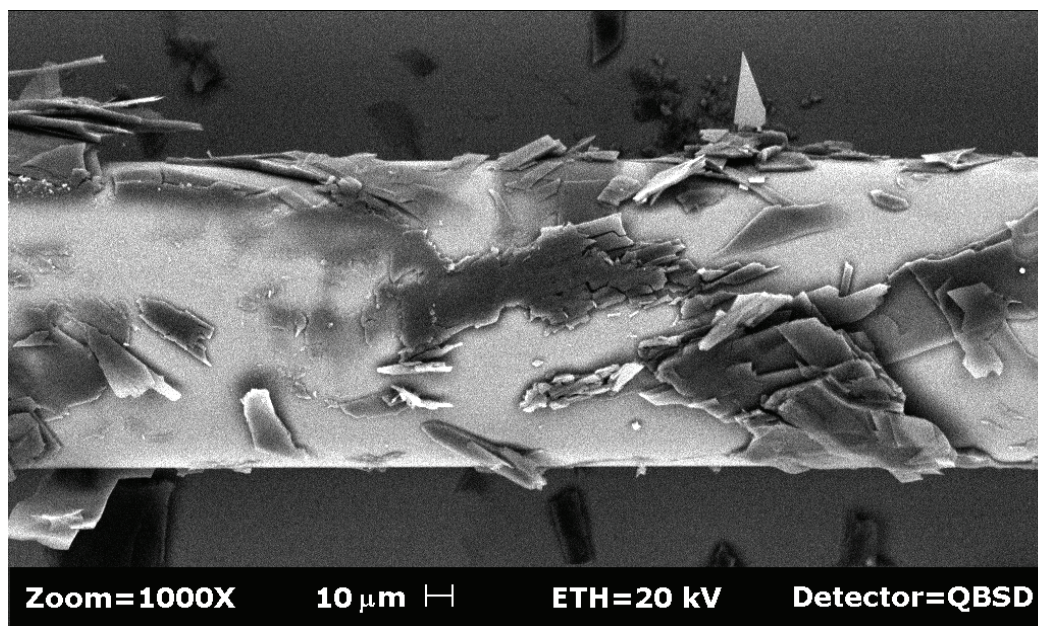


Fig. 3.5. Fibra óptica con DIREP-PEG-4 disuelto en THF.

El mismo procedimiento se probó con fibras adelgazadas y acopladores, para ver cual era el efecto de adherencia sobre muestras con un diámetro menor. Mediante microscopía electrónica de barrido ("SEM", por sus siglas en inglés) se observó la adherencia de los azobencenos en este tipo de muestras; dos fotografías de estas pruebas se muestran en la (Fig. 3.6). Los resultados obtenidos no fueron satisfactorios puesto que no se logró un recubrimiento uniforme de las fibras, además de que resultó ser muy quebradizo y delgado. Posteriormente se realizaron pruebas adicionales dando un tratamiento a la fibra óptica con estearato de potasio, empleado para asegurar la adherencia en superficies lisas de los azocompuestos; sin embargo, los resultados fueron similares.

Debido a que no hay una buena adherencia ni formado de los azobencenos sobre la fibra óptica, se optó por introducirlos en una matriz polimérica para lograr una mejor retención y uniformidad en el recubrimiento. Por facilidad se utilizó el método de huésped-anfitrión para incorporar los azobencenos en la matriz polimérica. Como se mencionó anteriormente, este método es muy fácil de realizar dentro del laboratorio ya que sólo se tiene que agregar a un polímero el azobenceno, ya sea disuelto en un

solvente o en estado puro; esto se mezcla de manera homogénea y se deja que polimerice, obteniendo así un "azobenceno dispersado en una matriz polimérica".

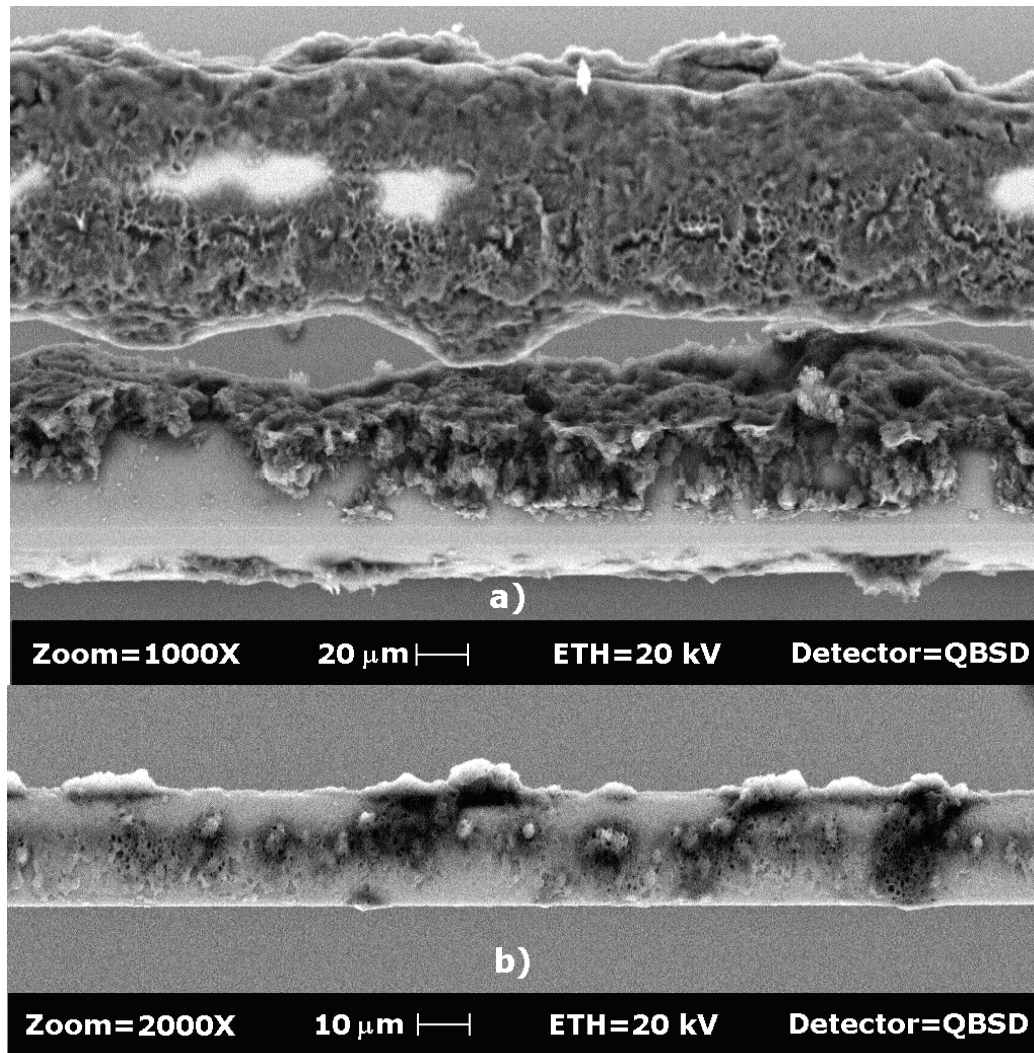


Fig. 3.6. Acoplador de fibra óptica recubierto con DIREN-PEG-4: a) zoom 100X antes de llegar a la región de acoplamiento, b) zoom 2000X en la región de acoplamiento.

Dentro de las matrices poliméricas reportadas en trabajos previos para el estudio de efectos fotoinducidos en azocompuestos, se encuentran el poli (metil metacrilato) (PMMA), el poliestireno (PS), sol-gel, polivinil pirrolidona (PVP), polivinil acetato (PVA) y algunos derivados [7, 16, 17, 18, 19, 20]. De estos polímeros los más empleados son el PMMA, el PS y el sol-gel; sin embargo, como se puede apreciar en la tabla 3.1, los índices de refracción del PMMA y el PS son más altos que el índice del

SiO₂ (dióxido de silicio). Un índice de refracción mayor implica que recubrir dispositivos de fibra óptica (fibras adelgazadas o acopladores) con estos materiales generaría pérdidas muy altas, pues la onda evanescente se acoplaría por completo al recubrimiento polimérico y se fugaría por este mismo. Por otro lado, los recubrimientos con sol-gel requieren demasiado tiempo para solidificar, incrementando el tiempo y la complejidad para fabricar los dispositivos.

Un polímero que presenta una fuerte adhesión al SiO₂ es el polidimetil siloxano (PDMS), que es un elastómero transparente. El PDMS es un material fácil de preparar, no tóxico y que ha sido utilizado como complemento para aplicaciones con fibras ópticas y fabricación de dispositivos ópticos como guías de onda. Por otro lado, el PDMS posee un índice de refracción menor que el de la fibra óptica y este decrece al aumentar la temperatura [21, 22, 23]. Por estas razones se decidió utilizar el PDMS como matriz polimérica para contener los azobencenos.

Tabla 3.1. Índices de refracción de materiales.

Material	Índice de refracción (<i>n</i>)
Fibra óptica	1.458
PMMA	1.4893
PS	1.5894
PDMS	1.42 – 1.43

El PDMS utilizado es el Sylgard 184 y se escogió como matriz para el DR1 porque es un material cuya preparación es sencilla, puede ser conformado en diferentes geometrías y es transparente a la luz visible [22]. Esta última característica es muy importante para permitir el paso de la luz para la excitación de las moléculas de azobenceno. Este polímero se divide en dos sustancias líquidas, una base y un agente de curado (catalizador), que al combinarse producen un polímero sólido pero flexible.

Las características del PDMS relevantes para este trabajo son las sig. [36]:

● Viscosidad:	3900 [mPa*s]
● Conductividad térmica:	4.3×10^{-4} [cal / cm*s*°C]
● Temperatura de transición vítrea (Tg):	-125 [°C]
● Color:	transparente

Las características, propiedades, formas de preparación y tiempos de polimerización del PDMS se pueden consultar en la hoja de especificaciones del mismo, incluida dentro del apéndice en este trabajo.

3.3 Preparación del azopolímero y recubrimiento de las fibras ópticas

La técnica empleada para la obtención del compuesto PDMS-DR1 fue preparar primero la matriz polimérica y disolver por separado el azobenceno con un solvente. Ambas soluciones fueron posteriormente mezcladas y vertidas sobre las fibras ópticas, para dejarse secar a temperatura ambiente [20]. La metodología que se siguió para el recubrimiento de fibras ópticas con PDMS-DR1, es la siguiente:

- Se realizó la mezcla del PDMS en un vaso de precipitados con una relación en peso de 10:1 en sus compuestos base/agente de curado, respectivamente. Esta relación es la sugerida por el fabricante.
- Se revolvió a mano la mezcla de PDMS hasta obtener una mezcla homogénea.
- Se pesó el DR1 para tener una relación con el PDMS en peso de 1:10, respectivamente.
- Se disolvió el DR1 en THF, agregando lo suficiente para que se disolviera el azobenceno y obtener un líquido totalmente homogéneo. Posteriormente se agregó al PDMS y se mezcló uniformemente.
- La mezcla se puso en un degasificador durante un periodo de 5 a 10 *min* para remover las burbujas de aire. Estas burbujas pueden causar efectos ópticos no deseados y por lo tanto deben ser minimizadas.

- Se vertió la mezcla sobre un molde que contenía a las fibras ópticas y se dejó polimerizar (solidificar). El proceso de solidificación puede acelerarse al incrementar la temperatura mientras se polimeriza; pero en este caso, todas las muestras fabricadas se solidificaron a temperatura ambiente.

Cabe mencionar que al incorporar un azobenceno en una matriz polimérica, el índice de refracción de este último aumenta [24]. Para este caso el valor del índice de refracción continúa siendo menor que el índice de refracción de la fibra óptica, ya que aún se detecta señal a la salida de la fibra. Para caracterizar el azopolímero se obtuvo el espectro de absorbancia de la mezcla PDMS-DR1. Este espectro de absorbancia se obtuvo con el espectrómetro de UV-Visible SHIMADZU UV1600. Como se puede observar en la figura 3.7, la longitud de onda donde se presenta máxima absorción dentro del rango de luz visible, se mantiene casi igual a la registrada con las muestras del DR1 solo. Comparando los espectros de absorción del DR1 solo y de la mezcla PDMS-DR1, se puede observar que incorporar el DR1 en la matriz de PDMS genera un ensanchamiento en la curva de absorción del azobenceno. Aunque ambos espectros fueron obtenidos con equipos distintos, es evidente que en el caso del PDMS-DR1 el pico de absorbancia tiene un ancho espectral más grande que el que se obtiene únicamente con el DR1. Esto representa una ventaja al tener una mayor posibilidad para iluminar el azopolímero y lograr la fotoisomerización, teniendo una mayor absorción en distintas longitudes de onda.

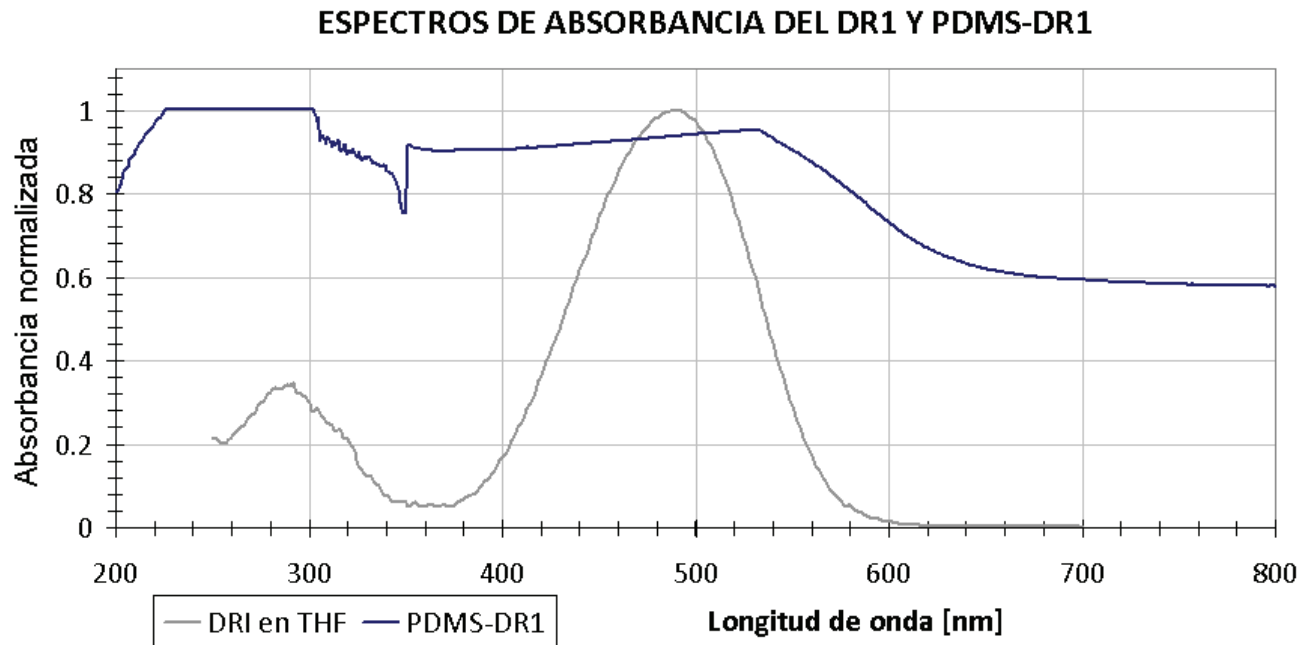


Fig. 3.7. Comparación de los espectros de absorción del azopolímero PDMS-DR1 con respecto al del DR1 disuelto en THF.

3.3.1 Molde para las muestras

Los primeros dispositivos fabricados con fibras adelgazadas y acopladores fueron fijados sobre portaobjetos de vidrio con una de sus caras ranurada longitudinalmente, siendo el canal de 1 *mm* de diámetro aproximadamente. Una vez colocados los dispositivos en las ranuras, estas fueron rellenas con el compuesto PDMS-DR1. También se fabricó un molde con cavidades rectangulares con tres distintas profundidades para lograr distintos espesores de recubrimiento. Este molde se fabricó con el propósito de obtener recubrimientos más delgados, uniformes, donde las muestras no quedaran adheridas a la misma cavidad, se pudieran tener varias fibras en el mismo molde y lograr un mejor sujetado de los dispositivos. El molde fue fabricado con teflón (politetrafluoretileno o PTFE) para lograr un fácil desmolde. Para sujetar las fibras se pusieron dos grapas en los extremos del molde, estas se fijan con imanes cilíndricos de neodimio (7.85 *mm* de diámetro y 3.2 *mm* de altura) ubicados en la placa del molde, mientras que en las grapas se colocaron pivotes de acero AISI 1020; de esta manera, se tiene un mecanismo que sujeta las fibras con una presión adecuada para los experimentos (Fig. 3.8). La única limitante al trabajar con este

molde es que se debe trabajar por debajo de los 90 °C, debido a que esta es la temperatura máxima de operación de los imanes. Las dimensiones del molde se encuentran en los planos contenidos en el apéndice de este mismo trabajo.

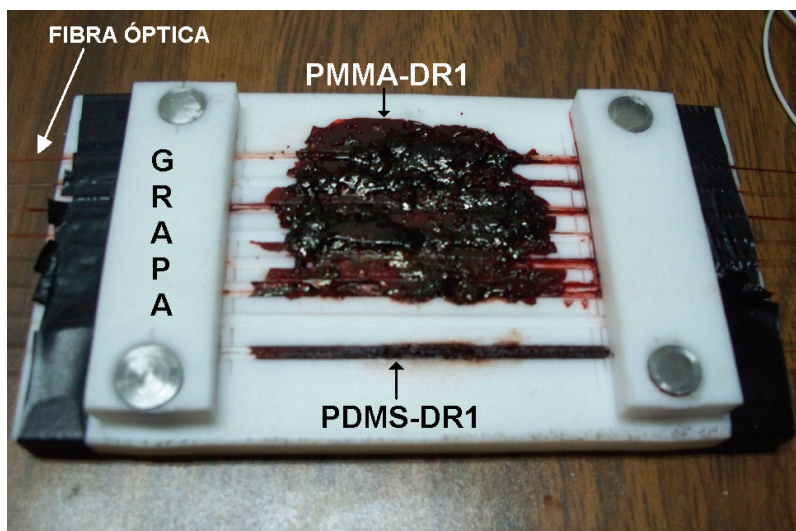


Fig. 3.8. Molde de teflón para el formado de azopolímeros.

En la figura 3.9 se presenta la imagen de una muestra empleando un acoplador de fibra óptica recubierto con el azopolímero preparado, obtenida con SEM. Es claro que en este caso se obtiene un recubrimiento uniforme de azopolímero al solo verter la mezcla sobre las fibras ópticas. Se observa que el PDMS es una matriz adecuada para incorporar azobencenos y recubrir dispositivos de fibra óptica; las razones son que cuenta con un índice de refracción adecuado, su adherencia a fibras de SiO₂ es buena y puede emplearse de manera simple a estos dispositivos.

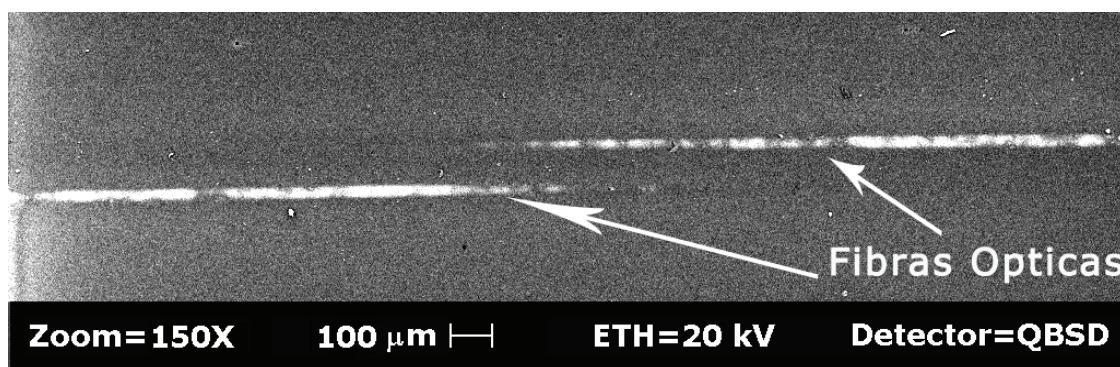


Fig. 3.9. Superficie de recubrimiento de acoplador de fibra óptica con PDMS-DR1.

El utilizar el PDMS como matriz polimérica, da paso a que las moléculas de DR1 no permanezcan orientadas permanentemente debido a la iluminación por luz láser linealmente polarizada. Esto es a causa de que el PDMS posee una Tg ubicada muy por debajo de la temperatura ambiente, de -125 °C. Esto indica que las moléculas del DR1 tienen mucha libertad de movimiento dentro de la matriz, ya que los cambios de fotoisomerización y fotoalineamiento inducidos sólo se mantendrán mientras se iluminen las muestras. Por lo tanto al dejar de iluminar, los efectos fotoinducidos serán revertidos debido a la temperatura ambiente.

Los compuestos realizados de PDMS-DR1 no solidificaron por completo, resultando en una especie de gel rojizo bastante espeso. Este resultado en el PDMS se atribuye a la inserción del DR1 y al solvente empleado, los cuales de alguna manera afectaron su estructura y propiedades de polimerización.

En este capítulo se obtuvo un compuesto que reacciona a estímulos ópticos, basado en un azobenceno (DR1) contenido dentro de una matriz polimérica (PDMS). Este compuesto es utilizado para recubrir los dispositivos de fibra óptica (fibras adelgazadas y acopladores) e inducir movimientos fotoinducidos en las moléculas de DR1. El objeto de esto es que los cambios generados en el azobenceno, al interactuar con la onda evanescente, modifiquen la señal que viaja dentro de la fibra óptica. La excitación de los dispositivos y su respuesta son analizadas en el siguiente capítulo.