



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

**OBTENCIÓN DE FIBRAS OPTICAS DE POLI (METIL METACRILATO)
POR EL MÉTODO DE ESTIRADO**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

CAMPO DEL CONOCIMIENTO INGENIERÍA QUÍMICA

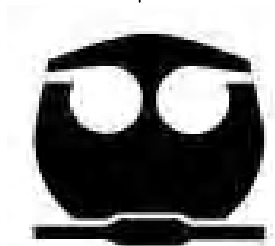
ÁREA MATERIALES (POLÍMEROS)

P R E S E N T A:

JOSÉ ONÉCIMO VALENZUELA SEBASTIÁN

TUTOR:

DR. MIGUEL ANGEL OCAMPO MORTERA



2006





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Rafael Herrera Nájera

SECRETARIO: Dr. Rafael Quintero Torres

VOCAL: Dr. Juan Arnaldo Hernández Cordero

1er SUPLENTE: Dr. Miguel Angel Ocampo Mortera

2do SUPLENTE: Dr. Rodrigo Velásquez Castillo

Lugar donde se realizó la tesis:

Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM, Campus Juriquilla

TUTOR DE TESIS:

Dr. MIGUEL ANGEL OCAMPO MORTERA

AGRADECIMIENTOS.

Al Conacyt por el apoyo económico brindado.

A la Dirección General de profesiones, Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo complementario brindado.

A la Facultad de Química UNAM, al CFATA UNAM y al CIDECA por las facilidades de una gran infraestructura de academia y tecnología.

A la Física Rosa Elena Escalera por su apoyo constante de vinculación con las diferentes unidades académicas y de investigación a lo largo del desarrollo de este proyecto.

A los doctores Rafael Herrera Nájera, Rafael Quintero Torres, Juan Arnaldo Hernández Cordero, Miguel Angel Ocampo mortarera y Rodrigo Velásquez Castillo por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis y por sus valiosas sugerencias para mejorarla.

A la M.Q. Rosa María Lima García por la asesoría brindada y acceso para la operación del reómetro empleado para las mediciones de la viscosidad del medio de reacción durante la polimerización de los materiales estudiados.

A la M.I.Q. Alicia Del Real López por la obtención de las micrografías empleadas en el análisis estructural de los materiales sintetizados y procesados en este trabajo.

Al Dr. Gabriel Luna Bárcenas (CINVESTAV, unidad Querétaro), por ofrecernos acceso a su laboratorio y al uso de los equipos de que dispone; a Aracely Mauricio Sánchez por su valiosa ayuda para obtener las distribuciones de pesos moleculares reportadas en esta tesis.

Asimismo, con riesgo de omitir algún nombre, un profundo agradecimiento a las siguientes personas que de manera directa ó indirecta, contribuyeron a la realización de este proyecto con apoyo de índole material, académico y/o moral:

Laura Beatriz, Laura Avril, Marcela Abigail, Marcela Sebastián, Onésimo Valenzuela, Marlin, Julio, Isaac, Armando, Juan, Antonio Sierra, Rubén Mandujano, Armando de Jesús García, Georgina Ascencio, Sandra García, José Antonio Álvarez, Jhonatan Pallares, Alejandro Barón, Andrés Martínez, Alfonso Trejo, Ricardo Barrón, Sergio Aguirre, Luís Enrique Herrera, Germán Mariaca, Félix Huitrón, Felipe Rivera, Rubén Andrade, Jaime López, Melvin Sansores.

ÍNDICE

I.	INTRODUCCIÓN	2
A	Campo de estudio y de aplicación.	2
B	Resumen de la estructura de esta tesis.	4
II.	FIBRAS ÓPTICAS DE POLÍMEROS	6
A	Generalidades.	6
B	Parámetros característicos de una fibra óptica.	9
C	Fibras ópticas poliméricas.	17
III.	POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES.	34
A	Características de la polimerización por radicales libres.	34
B	Cinética de la reacción.	35
C	Contaminantes.	45
D	Efecto de la temperatura en el proceso de síntesis.	48
E	Características del polímero base en una fibra óptica polimérica..	50
IV.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.	52
A	Objetivos del proyecto.	52
B	Materiales y reactivos.	52
C	Equipo.	56
D	Caracterización.	66
V.	RESULTADOS.	74
VI.	CONCLUSIONES.	93
VII.	ANEXOS.	95
A	Tablas de resultados experimentales.	95
B	Aplicaciones de las fibras ópticas .	107
C	Comportamiento óptico de los materiales.	111
D	Características del Metil Metacrilato .	117
E	Características del Polimetil metacrilato.	118
F	Medición de la atenuación óptica en fibras ópticas poliméricas por el método de corte.	120
VIII.	REFERENCIAS.	124

I INTRODUCCIÓN.

A. CAMPO DE ESTUDIO Y DE APLICACIÓN

El empleo de la luz para resolver una serie de problemas tecnológicos actuales ha llevado a desarrollar conocimientos, materiales y sistemas que conforman un área específica del conocimiento y de la tecnología, la fotónica. Como parte de ella, el desarrollo de las fibras ópticas ha aumentado nuestra capacidad de procesamiento de la luz ofreciéndonos sistemas de comunicación de muy alta capacidad, sistemas de monitoreo, sondeo y control poderosos además de grandes posibilidades para aprovechar la capacidad de transmisión de luz, en forma de imágenes y señales luminosas para la solución de diversos problemas de interés industrial, ambiental e incluso domésticos.

Así, el conocimiento que nos permita emplear y fabricar las fibras ópticas es de gran importancia para el desarrollo de tecnología que permita aprovechar las ventajas de alta velocidad y capacidad de transmisión de información. En particular, las fibras ópticas de materiales poliméricos resultan de gran interés por su reciente desarrollo y porque muchas aplicaciones previsibles aun no se concretan, dándonos la oportunidad de contribuir a desarrollarlas. Esta posibilidad requiere, primero el contar con una capacidad de producirlas en diversas estructuras y características, lo que constituye un reto con diversas vertientes, desde el conocimiento y selección de los materiales que se emplean en su fabricación, pasando por los métodos de síntesis y formación de los mismos, hasta la construcción y optimación de los equipos necesarios para producirlas.

Las fibras ópticas poliméricas se pueden fabricar mediante dos métodos conocidos, la coextrusión de los materiales que las componen y el estirado de preformas. Aunque el primero de estos permite la producción de fibras de manera continua, y en principio ilimitada, hemos seleccionado el segundo por su mayor versatilidad para producir estructuras diversas y porque permite obtener fibras ópticas con núcleo de mayor pureza lo cual resulta en una mejor transparencia y menor nivel de atenuación a la señal óptica transportada.

La fabricación de las fibras ópticas poliméricas mediante el estirado de preformas constituye un método de gran aceptación debido al alto grado de control de contaminantes y a su versatilidad para fabricar estructuras ópticas con una gran diversidad de geometrías. Una ventaja particular de este método reside en el hecho de que una vez sintetizada la preforma, el riesgo de contaminación o degradación es mínimo ya que no hay contacto del polímero con ningún otro material durante el proceso de estirado, sino hasta que la fibra ha alcanzado su diámetro final y se encuentra consolidada, a temperatura ambiente.

Sin embargo, la fabricación de fibras ópticas de alta calidad mediante el estirado de preformas requiere la óptima solución a diversos problemas encontrados durante la polimerización de los materiales, en la conformación de las preformas y durante el proceso de estirado para la obtención de filamentos de características uniformes a lo largo de grandes longitudes.

Entre los principales problemas de este método se encuentra la frecuente aparición de heterogeneidades en las propiedades de los materiales empleados, cuyo origen se ubica en las

características intrínsecas del proceso de polimerización empleado: el de masa. Dicho proceso tiende a generar materiales con burbujas y/o con variaciones en la distribución de pesos moleculares de punto a punto. La presencia de burbujas constituye un defecto evidente, mientras que las variaciones puntuales del peso molecular manifiestan su impacto tanto en el comportamiento reológico durante el proceso de estirado del material, como en las características mecánicas y ópticas de la fibra producida.

Un inconveniente que aparece con frecuencia en la fabricación de fibras ópticas poliméricas por el método de estirado de preformas, poco mencionado en la literatura, es el daño mecánico que sufren los materiales durante el enfriamiento posterior a su polimerización. Este se da, como veremos más adelante, por la generación de grandes esfuerzos durante el enfriamiento del material. Los daños observados aparecen como fracturas internas, superficiales y totales de diversas formas, tamaños y características.

El contenido de monómero residual, que es un problema general en la síntesis de materiales poliméricos, constituye un factor importante en la fabricación de fibras ópticas. Su presencia en una preforma da lugar a la formación de burbujas durante el calentamiento a que se somete el material para efectuar su estirado, imposibilitando así el proceso.

Una vez acondicionado el equipo adecuado para el proceso de preformas, las dificultades encontradas durante la etapa de estirado son, en su mayor parte, consecuencia de variaciones en la fluidez del material asociadas con los problemas ya mencionados. Sin embargo, la solución a dichos problemas sólo puede ser de naturaleza parcial y entonces la obtención de fibras ópticas de alta calidad requiere que el proceso de estirado considere los controles apropiados.

En el presente trabajo, en cuanto a la parte experimental, se analizan las etapas del proceso de fabricación de fibras ópticas poliméricas por el método de estirado de preformas, desde la síntesis del material del núcleo hasta la de estirado de la preforma, planteando y discutiendo las dificultades mencionadas y resumidas en:

- Variación en las propiedades de los materiales sintetizados,
- Aparición de burbujas en la matriz de los polímeros
- Generación de fracturas en el cuerpo de las preformas
- Monómero residual

Se plantean posibles soluciones para optimizar la práctica experimental en el marco del método de fabricación referido y enfocamos nuestro esfuerzo hacia el desarrollo de un sistema que permita garantizar la obtención de fibras ópticas de alta transparencia y uniformidad, siendo éste uno de los objetivos de la parte experimental como se detallan en el enunciado formal de objetivos en la sección IV A. En el tiempo que abarcó el desarrollo del presente proyecto se lograron determinar los materiales necesarios para la fabricación de fibras ópticas de PMMA, particularmente, se desarrolló el material empleado para el núcleo de la fibra, se logró un cierto grado de optimización de la estequiometría para sintetizar un polímero de propiedades reológicas adecuadas para el proceso de estirado, se puso en operación la torre de estirado empleada en el trabajo desarrollado y se definieron los parámetros de proceso en las diferentes etapas que involucra la manufactura de dichas fibras ópticas por el método de estirado de preformas, dentro de lo que permitieron los recursos disponibles.

El enfoque en general de este proyecto es el de generación y adaptación de la tecnología para cada una de las etapas del proceso de obtención de fibras ópticas poliméricas por el método de estirado. Independientemente de los beneficios que estos objetivos representan para la investigación, el proyecto se justifica porque muchos de los detalles de la investigación en dicha tecnología son poco difundidos, o se mantienen como secretos industriales de aquellos que la generan. Es una realidad que de la investigación pura y básica a la adaptación tecnológica hay una brecha que requiere la inversión de recursos materiales, humanos y tiempo para cerrarla; es previsible que las tecnologías fotónicas, y en particular aquellas que emplean fibras ópticas, determinen el crecimiento en diversas áreas estratégicas del desarrollo tecnológico en nuestro país, en el futuro cercano y en el de mediano plazo.

B. RESUMEN DE LA ESTRUCTURA DE ESTA TESIS

En el primer capítulo se presenta un modelo simple de la estructura y funcionamiento de una fibra óptica que permite establecer con precisión la definición y el significado de sus parámetros característicos, así como la influencia de sus características intrínsecas y de factores externos en sus propiedades. La exposición presentada enfatiza los elementos materiales y estructurales que determinan desde un punto de vista fundamental el comportamiento y las características de una fibra óptica. Se establece el marco de referencia para el resto de la tesis que permite el análisis para la selección de materiales, la definición de estructuras, los procedimientos de fabricación y las limitaciones de una fibra óptica, haciendo énfasis particular en la comprensión de los factores que determinan su desempeño en cuanto a la transmisión de señales ópticas.

En el segundo capítulo se presentan las bases teóricas del proceso de polimerización por radicales libres en masa, el cual permite la obtención de polímeros con mayor grado de pureza y se definen los parámetros del proceso para obtener el polímero base con uniformidad de propiedades y libre de heterogeneidades. También se ofrece información, sobre las características principales que determinan el desempeño de una fibra óptica y que consideramos relevante para fundamentar las decisiones metodológicas adoptadas en el trabajo desarrollado. En la parte final de este capítulo se describe el proceso de estirado, estableciendo su conexión con la etapa de elaboración de la preforma y con las características que se pretenden obtener en las fibras ópticas producidas durante el desarrollo del proyecto.

El capítulo III detalla la metodología seguida para desarrollar este trabajo, se establecen los criterios particulares adoptados para efectuar la selección de materiales y reactivos, para definir las características de los procesos involucrados en el desarrollo, y para efectuar las evaluaciones de los mismos. Se presentan algunos resultados preliminares que permiten entender las estrategias propuestas para el logro de los objetivos planteados. También se presentan algunas de las características relevantes de los equipos y de los sistemas de caracterización empleados.

En el capítulo IV se establecen los objetivos planteados para este proyecto y se presentan los resultados generales obtenidos en los experimentos. Se reportan, mediante gráficas y tablas, las mediciones efectuadas. Se discuten los resultados a la luz del marco teórico presentado en los capítulos anteriores y de las hipótesis planteadas. También se dan algunas sugerencias para mejorar el sistema desarrollado.

En el capítulo V se ofrecen las conclusiones del trabajo realizado, resaltando su valor en el contexto del desarrollo tecnológico en el área y como base de nuevas investigaciones sobre el diseño, elaboración y aplicaciones de las fibras ópticas poliméricas.

Adicionalmente, se ofrecen una serie de anexos que complementan la información presentada en los capítulos. Se incluyen en estos, datos técnicos, desarrollos particulares y tablas de resultados, su presentación por separado pretende que la exposición hecha en el cuerpo principal de la tesis resulte más clara y enfocada a los puntos que se desean enfatizar.

La última sección constituye la bibliografía consultada que se considera relevante en los temas abordados de esta tesis que, nuevamente podemos enfatizarlo, su principal valor es la conjunción de diferentes áreas del conocimiento con el desarrollo de la técnica y métodos apropiados para el logro de un producto con características específicas como lo es una fibra óptica polimérica.

II. FIBRAS ÓPTICAS DE POLÍMEROS

A. GENERALIDADES.

Las fibras ópticas son filamentos altamente transparentes con capacidad para guiar luz introducida en uno de sus extremos hasta su salida en el otro. Sus características la han hecho un medio muy empleado para aumentar nuestra capacidad de envío de información a grandes distancias, proveyéndonos de sistemas de telefonía, de video y de intercambio de información de muy alta capacidad. También se utilizan fibras ópticas para elaborar sistemas de iluminación (o transferencia de imágenes) y visión. Asimismo, tienen una alta potencialidad para el desarrollo de sensores de cantidades físicas y químicas de importancia en la industria, en el monitoreo de la calidad del ambiente y de materiales sujetos a grandes esfuerzos o en ambientes agresivos al ser humano.

Como se detallará más adelante, las fibras ópticas requieren de al menos dos materiales transparentes con distinto índice de refracción, estando el de mayor índice en el centro (núcleo) del filamento y el de menor índice en su periferia (revestimiento). Esta estructura permite que luz inyectada al núcleo en un extremo de la fibra se mantenga confinada en dicha zona mediante su continua reflexión en la interfaz con el revestimiento.

Las fibras ópticas pueden ser clasificadas de diversas maneras, apropiadas para enfatizar las características relevantes de sus usos particulares. Aquí abordaremos su clasificación sólo desde los puntos de vista más generales, de acuerdo con los materiales empleados en su construcción y con las características generales de propagación de las señales que transmiten. En las siguientes secciones consideraremos con mayor profundidad las características y los parámetros que definen el comportamiento de las fibras ópticas, enfocándonos en el caso de las constituidas de materiales poliméricos.

Considerando el tipo de materiales empleados en su construcción, las fibras ópticas disponibles en la actualidad pueden ser de vidrio o de plástico. Las de vidrio con el grado de pureza adecuado, presentan un grado de transparencia extraordinariamente alto: Ningún otro material sólido conocido presenta una transparencia comparable. Sin embargo, el vidrio común utilizado en una ventana, fabricado sin ninguna pureza excepcional, es 100,000 veces más opaco que el empleado para la fabricación de fibras ópticas. Gracias a dicha pureza es posible transmitir señales luminosas a varias decenas de kilómetros sin necesidad de regeneración, obteniéndose un medio idóneo para las comunicaciones de larga distancia. Como es previsible, para lograr esta transparencia se requiere no sólo un cuidado extremo en el proceso de fabricación de la fibra, sino una protección adicional una vez fabricada y una manipulación cuidadosa durante su empleo. Las fibras ópticas de plástico, o poliméricas, son mucho menos transparentes que las de vidrio. Las mejores fibras poliméricas son unas 1000 veces menos transparentes. Sin embargo, su reciente desarrollo se ha visto impulsado por otras características deseables en una fibra. Las fibras de plástico permiten una manipulación simple en ambientes convencionales, y sus características pueden adecuarse a diversas aplicaciones que requieren longitudes de pocos metros, como la comunicación en distancias pequeñas, comunes en redes de comunicaciones locales o en sistemas ópticos de control, o bien para sistemas de obtención y procesamiento de imágenes. Además, las posibilidades de síntesis de un plástico son muy amplias y se espera que

la investigación en el área pueda impulsar el desarrollo de fibras con características útiles para aplicaciones variadas, en particular para el desarrollo de sensores de diversos tipos. La Tabla 2.1 resume las diferencias entre las fibras ópticas de sílice y de plástico, desde la perspectiva de sus principales ventajas y desventajas, y de sus usos potenciales.

Tabla 2.1 Principales diferencias entre las fibras ópticas de sílice y de plástico

TIPO DE FIBRA	Sílice	Plástico
Ventajas	Baja atenuación. Alta resistencia a la tensión. Amplio intervalo espectral de operación. Existencia de equipo opto-electrónico para sus aplicaciones principales.	Alta flexibilidad. Conectorización simple y de bajo costo. Fabricación de bajo costo. Manipulación simple.
Desventajas	Fragilidad a dobleces, compresión e impacto. Fabricación costosa. Su conectorización requiere de técnica y herramientas especiales.	Atenuación comparativamente alta. Menor velocidad de transmisión de señales. Baja resistencia a la tensión.
Usos actuales	Comunicaciones de larga distancia Comunicaciones de corta distancia Sensores	Comunicaciones corta distancia Redes domésticas de comunicación Transferencia de imágenes Iluminación punto a punto Iluminación lateral Sistemas de control Iluminación ornamental

La capacidad de transmitir la luz a relativamente grandes distancias permite el empleo de las fibras ópticas para una pequeña, pero importante, diversidad de aplicaciones. La más conocida, porque revolucionó el mundo de las telecomunicaciones y promovió la producción de grandes volúmenes de fibra, es su empleo para la transmisión de voz, datos y video. Su uso para iluminación y para la transmisión de imágenes también ha tenido un impacto considerable, y el reciente desarrollo de sistemas ópticos de control y las actuales investigaciones sobre el uso de fibras ópticas para el monitoreo y censado de diversas cantidades físicas y químicas está despertando el interés de diversos sectores de la industria y de la medicina. En el Anexo B se detallan las características relevantes a las aplicaciones mencionadas. Se puede apreciar que las fibras ópticas poliméricas se utilizan en aplicaciones donde la longitud de la transmisión es del orden de unas decenas de metros. Tal es el caso de las aplicaciones para el hogar, redes de comunicaciones en una oficina, en el automóvil, iluminación, decoración, etc.

Como se verá más adelante, la luz transmitida por una fibra óptica puede tener diversas maneras de propagarse, dando lugar a una variedad de capacidades para transmitir información. Las fibras

ópticas de diámetro de núcleo pequeño, tomando como nivel de referencia la longitud de onda de la luz transmitida, sólo puede transportar luz en un modo característico, por lo que se denominan monomodo. La luz transmitida por estas fibras viaja a una velocidad determinada por los parámetros geométricos y materiales de la fibra. Las fibras de mayor diámetro son capaces de transportar la luz en diversos modos de propagación, cada uno de ellos de una velocidad característica, estas fibras se denominan multimodo. En éstas, un pulso luminoso introducido por un extremo saldrá ensanchado por el otro lado, debido a que cada componente del pulso luminoso puede transitar a distinta velocidad. Este comportamiento limita su capacidad para el envío de información a un nivel mucho más reducido que el de las fibras monomodales. De manera general, el número de modos de propagación de una señal por una fibra óptica compuesta de dos materiales con índice de refracción escalonado se puede determinar mediante la expresión 2.1 [referencia 1]:

$$2N_m = (\pi * NA * D / \lambda)^2 \quad (\text{Expresión 2.1})$$

Donde N_m es el número de modos de propagación,
 NA es la apertura numérica de la fibra óptica, que puede determinarse de acuerdo a la expresión 2.5
 D es el diámetro del núcleo de la fibra óptica en micrómetros,
 λ es la longitud de onda de la señal óptica en micrómetros

Las fibras ópticas de sílice se fabrican mediante la obtención de una preforma y su eventual estirado. Dicha preforma consiste en una barra de vidrio con un perfil de índice de refracción correspondiente al de la fibra deseada pero con dimensiones en una escala proporcionalmente mayor. El estirado de la preforma permite reducir las dimensiones de la barra al diámetro final de la fibra sin alterar sus proporciones. La fabricación de fibras ópticas poliméricas también se puede efectuar mediante el estirado de preformas, pero se tiene además la posibilidad de obtenerlas mediante la co-extrusión de dos o más polímeros para formar una estructura concéntrica con el perfil de índices de refracción deseado.

Aunque la co-extrusión de los materiales permite, en principio, obtener una producción continua de fibra, los problemas para mantener el proceso libre de contaminantes y con un mínimo de degradación de los materiales dificultan la obtención de fibras ópticas de alta calidad y las longitudes de producción se limitan por los tiempos que se puede mantener al sistema con un mínimo de impurezas. La posibilidad de obtener fibras con estructuras más complicadas también se ve limitada por el tipo de geometría que se puede dar a los filamentos obtenidos y por el número de co-extrusiones prácticamente factibles.

En el caso de la fabricación de fibra por el estirado de preformas, las longitudes de los tramos producidos se ven limitadas por las dimensiones de las preformas empleadas para su producción, pero el sistema permite un mayor control de contaminantes y permite, en principio, obtener estructuras ópticas con una gran diversidad de geometrías. En el presente trabajo nos enfocaremos en el sistema de estirado de preformas por considerarlo de mayor versatilidad para el desarrollo de fibras con características diversas. Los detalles del método se presentan en una sección posterior.

B. PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE UNA FIBRA ÓPTICA.

Mecanismo de confinamiento de la luz en una fibra óptica.

Los sistemas conocidos para transmitir la radiación electromagnética se basan en la posibilidad de reflejar dicha radiación en alguna interfaz de la estructura del material base. De manera simple, el funcionamiento de una fibra óptica se desprende del comportamiento de un haz luminoso que incide sobre la interfaz entre dos medios dieléctricos y que son transparentes a dicho haz.

En el caso de las fibras ópticas la reflexión se da en la interfaz entre los materiales dieléctricos que la componen. Una selección apropiada de los materiales permite la transmisión de señales a distancias relativamente grandes.

Al incidir sobre la superficie definida entre ambos medios, un haz luminoso se divide en dos, uno de ellos se refleja permaneciendo en el medio de propagación original, y el otro atraviesa la interfaz entre los medios y continúa propagándose por el segundo medio. Ambos haces cambian su dirección de propagación de acuerdo con las leyes de la reflexión y de la refracción. La ley de reflexión indica que el haz reflejado presenta un ángulo con respecto a la normal a la superficie que separa los medios, igual al que tenía al incidir sobre ella, encontrándose los haces incidente y reflejado en el mismo plano, como se esquematiza en la figura 2.1. Dicho comportamiento se puede expresar mediante la siguiente relación de los ángulos involucrados:

$$\alpha_i = \alpha_r \quad (\text{Expresión 2.2})$$

En la que α_i es el ángulo con que incide el haz sobre la superficie, y α_r es el ángulo del haz reflejado, ambos medidos con respecto a la normal a la superficie.

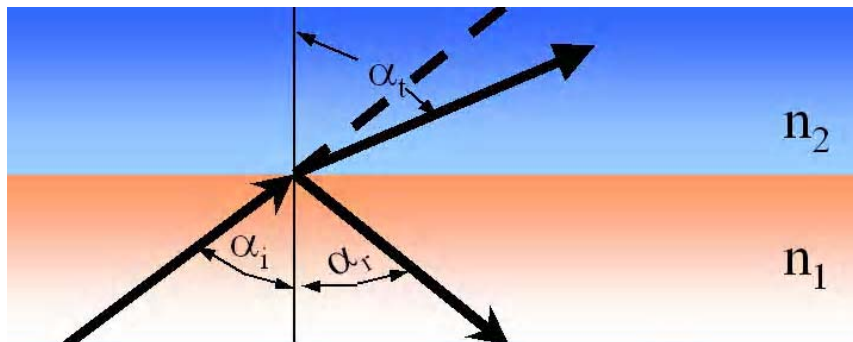


Figura 2.1 Reflexión y refracción de un haz de luz al incidir en la interfase de dos medios de índice de refracción diferentes

El haz que se propaga hacia el segundo medio, o refractado, modifica su dirección con respecto de la dirección original de acuerdo con la llamada ley de refracción, establecida por Willebrord Snell, que establece que el haz transmitido tiene una desviación dada por la relación:

$$n_1 * \text{seno}(\alpha_i) = n_2 * \text{seno}(\alpha_t) \quad (\text{Expresión 2.3})$$

Donde: n_1 y n_2 son los índices de refracción del material desde el que incide el rayo de luz sobre la interfase y del material hacia el que se transmite el rayo refractado, respectivamente. α_i es el ángulo que forma el rayo de luz incidente con la normal a la interfaz, y α_t es el ángulo que forma el rayo de luz refractado con respecto a la misma línea de referencia (véase la figura 2.1).

La expresión 2.3 se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\alpha_t = \text{sen}^{-1}(\text{sen}(\alpha_i) * n_1 / n_2), \quad (\text{Expresión 2.4})$$

de donde se deduce que cuanto mayor sea la diferencia entre el índice de refracción de los dos materiales, mayor será la desviación que sufra el rayo al cruzar la interfaz formada por dichos materiales.

En la figura 2.2 se ilustra la desviación de un rayo de luz, L, al cruzar la interfaz entre dos materiales, cuando incide desde el medio de mayor índice de refracción con un ángulo α_i con respecto a la normal a la interfase. Tomando como ejemplo el vidrio, con índice de refracción de 1.46 y considerando al aire con índice de refracción cercano al del vacío, 1.00, al cruzar la interfase de los medios de transmisión considerados, en lugar de continuar en la dirección del rayo original, L, el rayo transmitido, L', tiene una desviación que lo acerca a la frontera entre los medios.

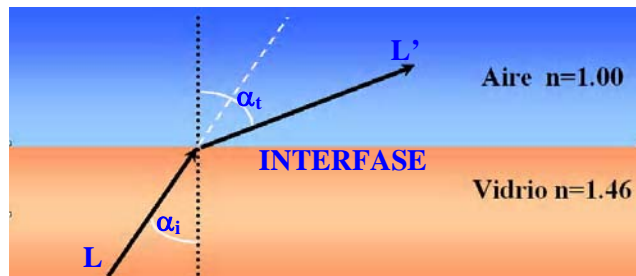


Figura 2.2

Si, como se esquematiza en la figura 2.3, el ángulo de incidencia, α_c , del rayo L es tal que el rayo refractado, L', intenta seguir la superficie de la interfaz entre los medios, entonces se dice que L incide en la interfaz con el ángulo crítico.

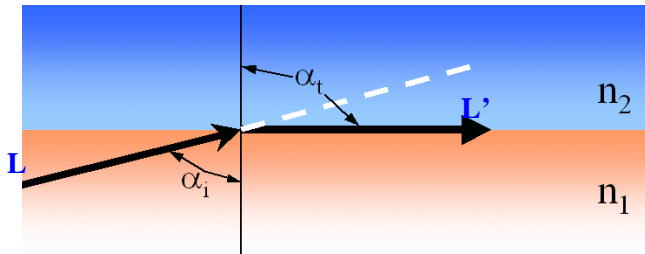


Figura 2.3

Si acercamos el rayo incidente aún más a la interfaz, es decir, si el ángulo de incidencia, α_i , es mayor que el ángulo crítico, se observará que ya no se presenta un haz refractado. En estas circunstancias, sólo se tiene el haz reflejado, y se dice que se produce una reflexión interna total. La figura 2.4 muestra esquemáticamente esta situación con M y M'.

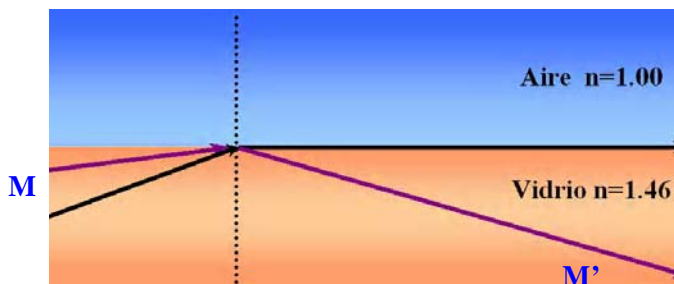


Figura 2.4

Vemos así, que la reflexión interna total permite mantener un haz luminoso dentro de una estructura material filamentaria circundada por un medio de menor índice de refracción, cuando dicho haz se introduce con una inclinación suficientemente pequeña con respecto al eje del filamento. Este es el principio de funcionamiento de una fibra óptica. En la práctica, dicha estructura se obtiene fabricando un filamento cilíndrico compuesto de al menos dos materiales con dimensiones e índices de refracción apropiados.

El material central, o núcleo de la fibra, se escoge de la mayor transparencia posible, con objeto de lograr la mayor distancia de propagación luminosa. El material que rodea al núcleo, conocido como revestimiento, se escoge con un índice de refracción apropiado para garantizar que la condición de confinamiento se mantenga bajo las condiciones típicas de operación de la fibra. El material para el revestimiento también debe ser de una alta transparencia pues, como se puede ver con un modelo más preciso [referencia 1], parte de la potencia luminosa transmitida viaja por este material. Esta propuesta fue explicada ampliamente en la década de 1950 por Brian O'Brien en los Estados Unidos de América y por Harry Hopkins y Narinder Kapany en Inglaterra. [referencia 3]

En la propuesta de estos autores el revestimiento de la fibra, además de mantener confinada la luz transmitida en el núcleo, evita que éste entre en contacto con cualquier otro material de índice de refracción mayor, lo que podría generar fugas de luz (véase la figura 2.5).

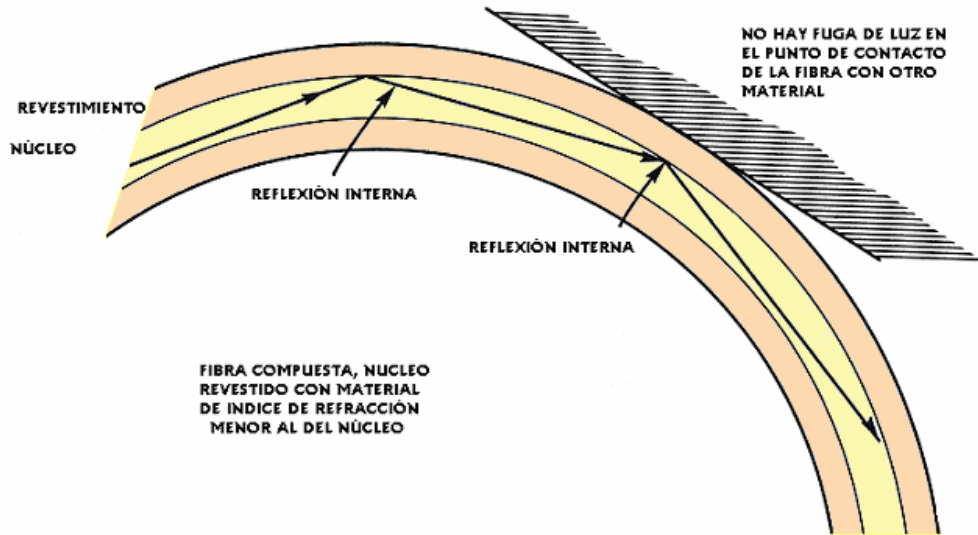


Figura 2.5. En la estructura de una fibra óptica, una barra de vidrio de alta pureza es revestida homogéneamente con otro material de índice de refracción menor. Con esto se logra la reflexión interna total de un rayo de luz en toda la longitud de la barra de vidrio y se evita el contacto de la barra de vidrio con otros materiales lo cual provocaría fugas del rayo de luz transportado.

En la actualidad las fibras ópticas se utilizan para transmitir o guiar ondas electromagnéticas con longitudes de onda localizadas en las regiones visible e infrarrojo cercano del espectro electromagnético, dependiendo de la aplicación específica.

Cono y ángulo de aceptación.

De acuerdo con la discusión precedente, el confinamiento de la luz transmitida por el núcleo de una fibra óptica es total sólo cuando su trayectoria se mantiene paralela al eje del filamento o con una inclinación pequeña con respecto al mismo. Por ello, sólo la luz introducida dentro de un cono característico de cada fibra, denominado cono de aceptación, puede transitar hacia el otro extremo del filamento cuando éste tiene una longitud grande. La luz que entra a la fibra con ángulos fuera de dicho cono no se refleja totalmente en la interfaz entre núcleo y revestimiento, perdiéndose continuamente hasta que después de pocos metros tiene una intensidad despreciable comparada con la de la luz que se introdujo dentro del cono de aceptación (véase la figura 2.6).

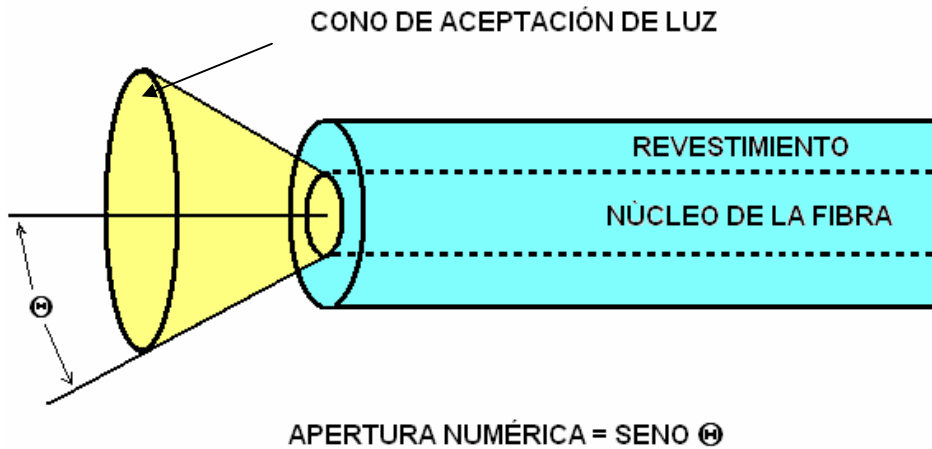


Figura 2.6. Cono de aceptación de luz en una fibra óptica determinado por la apertura numérica.

Se ha demostrado que [referencia 1], para una fibra óptica de índice escalonado, el ángulo de aceptación está dado por

$$NA = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} = \text{sen } \Phi \quad (\text{Expresión 2.5})$$

Pérdidas por curvatura.

La capacidad para confinar la luz que transita por el núcleo también se pierde cuando la fibra se curva en exceso, pues la curvatura correspondiente de la interfaz núcleo-revestimiento conlleva un incremento de la inclinación relativa entre la trayectoria de la luz confinada y la superficie reflectora (véase la figura 2.7). Las pérdidas luminosas en una fibra causadas por curvaturas son indeseables cuando se trata de emplearla para la transmisión de información, pues para dicha aplicación se desea que pueda alcanzar la mayor distancia posible. En este caso, se deben tomar todas las precauciones para evitar los esfuerzos mecánicos aplicados sobre la fibra que puedan causar su deformación. Sin embargo, estas pérdidas por el curvado de una fibra también se pueden emplear para determinar los esfuerzos sobre una estructura apropiadamente diseñada para tal fin. Con base en esta idea se han construido sensores de presión y, de manera indirecta, detectores de fugas en ductos transportadores de fluidos [referencias 2, 11].

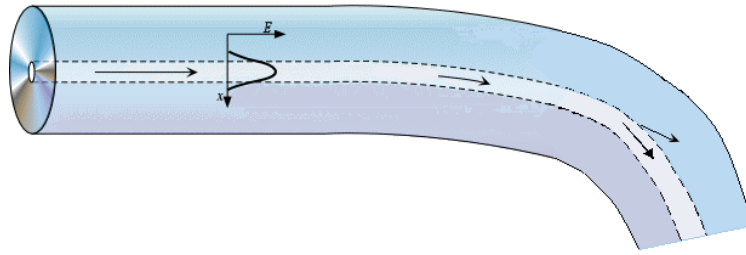


Figura 2.7 Pérdidas por curvado en una fibra óptica.

Modos de propagación y su repercusión en la transmisión de señales.

Como mencionamos en la sección anterior, la relación entre las características geométricas de una fibra óptica y la longitud de onda de la luz transmitida definen las formas de propagación de la luz en una fibra; la expresión 2.1 indica el número de modos de propagación en función de la relación entre el diámetro de propagación y la longitud de onda de la señal transmitida. En términos generales, las fibras con diámetros de núcleo pequeño -de pocas veces la longitud de onda empleada- transmiten ondas luminosas con un sólo tipo de forma, es decir, en un sólo modo de propagación. De manera esquemática podemos pensar que en ellas sólo se transmiten haces luminosos paralelos al eje de la fibra (figura 2.8a). Las fibras con estas características se denominan fibras ópticas monomodo, y la transmisión de señales a través de ellas se conoce como transmisión monomodal. En contraste, al aumentar la razón entre el diámetro del núcleo y la longitud de onda transmitida por arriba de un cierto valor crítico, característico de los detalles geométricos de la fibra y de los materiales empleados, la forma de propagación se puede diversificar, es decir, las ondas luminosas que transmite la fibra pueden propagarse en diferentes modos (figura 2.8b). En este caso, la transmisión por la fibra se denomina multimodal y las fibras reciben el calificativo de multimodo.

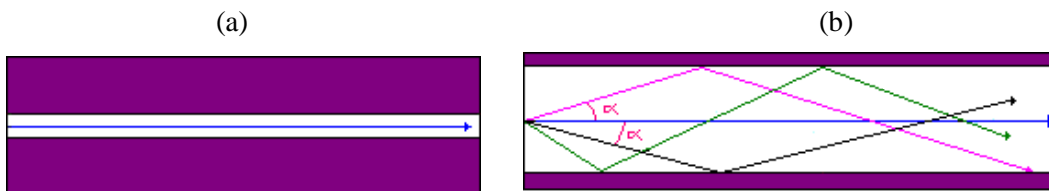


Figura 2.8 Propagación de una señal luminosa en una fibra óptica: monomodal (a) y multimodal.(b)

De manera más precisa, podemos decir que cada uno de los parámetros que define la propagación de la luz en el vacío puede definir también su propagación en el interior de una fibra. Así, se tiene que la longitud de onda y sus características de polarización dan lugar a distintas formas de propagación de la luz en el interior de la fibra, cada una de ellas con una velocidad particular o maneras de interactuar con la estructura de la fibra. Para una discusión detallada de dichos modos de propagación puede revisarse la literatura especializada [referencia 1].

Cuando la transmisión en una fibra se da por distintos modos de propagación, la luz en cada modo viaja con diferentes velocidades al transitar por la fibra. Por esto el carácter monomodal o multimodal de una transmisión define las características de propagación de las señales luminosas enviadas por una fibra, constituyendo un parámetro crítico cuando se trata de transportar grandes cantidades de información. Para comprender esta idea podemos pensar en el comportamiento de la luz transmitida cuando accionamos una fuente luminosa con una frecuencia determinada en uno de los extremos de la fibra. Como la luz generada durante un intervalo de tiempo puede introducir diversas componentes en una fibra multimodo, y cada una de ellas viaja a velocidad distinta, es posible que aquellas componentes de menor velocidad introducidas en un instante dado sean rebasadas por las componentes de mayor velocidad introducidas a la fibra en algún momento posterior. Así, la luz obtenida a la salida de la fibra tendrá una mezcla de componentes diferente que la inicial (véase la figura 2.9). En el caso de las fibras monomodo, teóricamente sólo es posible enviar luz en un modo de propagación, por lo que la luz transmitida no puede mezclar las componentes inyectadas en momentos diferentes (ver figura 2.8a). Este comportamiento de las fibras es de gran importancia para definir su capacidad de transmisión de información.

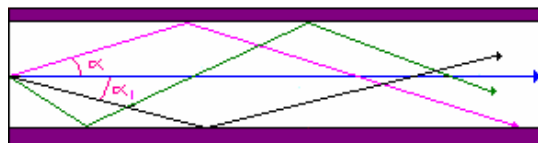


Figura 2.9 Dispersión de una señal óptica debido a los distintos modos de propagación.

La dispersión asociada con los distintos modos de propagación da lugar al ensanchamiento de las señales transmitidas en forma de pulsos, lo cual es un aspecto indeseable en el transporte de información. Se puede demostrar que dicho ensanchamiento es proporcional a la distancia recorrida por la señal óptica; es por ello que las fibras ópticas utilizadas para comunicaciones de larga distancia son de tipo monomodales.



Figura 2.10 Ensanchamiento de pulsos de luz al transportarse por una fibra óptica.

Atenuación en fibras ópticas.

Uno de los parámetros más importantes para determinar la utilidad de una fibra óptica es su transparencia. En todas las fibras conocidas, la intensidad de la luz transmitida se reduce al aumentar la longitud de propagación como consecuencia de la interacción entre la luz y los materiales que constituyen la fibra. La difusión y la absorción son los principales factores de pérdida de la intensidad luminosa debidos a dicha interacción. En el Apéndice C se presentan los mecanismos fundamentales que dan origen a estos fenómenos. En este capítulo presentamos la manera de cuantificar el efecto de dichas pérdidas y definimos los parámetros característicos asociados con la transmisión luminosa en una fibra óptica.

La intensidad de una señal luminosa que se propaga por un medio continuo está dada por la ley de Lambert-Beer [referencia 4]:

$$I=I_0 e^{-\sigma L}. \quad (\text{Expresión 2.6})$$

Donde I_0 es la intensidad del rayo de luz que se inyecta en el medio, I la intensidad del rayo de luz después de haberse propagado una distancia L , y σ el coeficiente de absorción característico del medio de propagación.

La expresión 2.6 indica que la intensidad de un pulso luminoso decae exponencialmente con la distancia recorrida; para simplificar la evaluación de la transparencia a una señal óptica en un material determinado, se ha definido el decibel (dB) mediante la siguiente relación.

$$A = 10 \log (I_0/I). \quad (\text{Expresión 2.7})$$

En ésta, A es la atenuación de la señal óptica en decibeles (dB), I_0 es la potencia de la señal luminosa, que puede ser medida en Watts, a la entrada de la fibra, e I Es la potencia en Watts de la señal a la salida de la fibra óptica

Sustituyendo (2.6) en (2.7), tenemos que:

$$A = 10 \log(e) \sigma L, \quad (\text{Expresión 2.8})$$

por lo que en esta expresión logarítmica la pérdida de potencia medida en decibeles es proporcional a la distancia que recorre el haz luminoso. También vemos que si I_0 es igual a I , en cuyo caso no se tienen pérdidas de potencia conforme viaja la señal óptica, se tiene que $A=0$, o sea que no tenemos atenuación.

La expresión (2.8) nos indica que en un material longitudinalmente uniforme, como es el caso de una fibra óptica, la atenuación en decibeles por unidad de longitud es constante, por lo que resulta conveniente establecer ésta como un parámetro característico de la fibra. Este parámetro se expresa en unidades de dB/m ó dB/km, y está dado por:

$$A / L = 10 \log(e) \sigma \quad (\text{Expresión 2.9})$$

Esta característica es fundamental para determinar la aplicabilidad de una fibra óptica y comúnmente se le refiere como atenuación únicamente, sobrentendiéndose su proporcionalidad con la longitud de la fibra.

Resistencia mecánica de una fibra óptica.

Otra característica importante que se considera en este trabajo la cual determina la calidad de una fibra óptica es su resistencia mecánica a la tensión, la cual está determinada principalmente por los materiales que la componen. En el caso de las fibras poliméricas el material principal es el polímero base del núcleo. En ellas, el peso molecular promedio, las ramificaciones de las cadenas poliméricas, la orientación de dichas cadenas en la conformación física final, son factores fundamentales en el desempeño mecánico del material.

C. FIBRAS ÓPTICAS POLIMÉRICAS. (FOP's)

Características generales y limitaciones de las FOP's.

Las características de las FOP's se derivan de las propiedades de los materiales poliméricos. El parámetro que fundamentalmente determina el tipo de aplicaciones de las mismas es su atenuación, que es del orden de los 100 dB/km hasta 2000 dB/km, en algunas ventanas localizadas en la región visible del espectro electromagnético. Este nivel de atenuación es mayor que el correspondiente a las fibras ópticas de sílice en tres órdenes de magnitud, por lo que los límites de aplicabilidad de estas fibras se sitúan entre las aplicaciones que requieren longitudes de unos pocos metros.

Las FOP's también presentan un intervalo limitado de temperatura de operación, que, dependiendo del material empleado, puede ubicarse entre los 0 °C y los 150 °C. En una primera instancia, dicha limitación surge, principalmente del límite de reblandecimiento del material, pero es también importante considerar que las estabilidades química y dimensional de los polímeros dependen fuertemente de la temperatura, por lo que algunas características de las fibras poliméricas pueden verse afectadas antes de observarse un reblandecimiento del material.

A pesar de las limitaciones mencionadas, las FOP's representan una muy buena opción en una diversidad de aplicaciones que no requieren enviar señales a grandes distancias. Entre estas se encuentran las comunicaciones en redes locales, los sistemas de iluminación y de transmisión de imágenes, su uso en sistemas de control y su potencial empleo en sensores de diverso tipo.

Entre las ventajas más importantes de las FOP's se encuentran la relativa simplicidad de su fabricación, por lo que respecta a las temperaturas de proceso requeridas y a las más relajadas condiciones de pureza de los materiales y del ambiente de fabricación. Las FOP's también son más robustas, permitiendo una manipulación simple, y su conectorización no requiere equipos o sistemas complicados. Desde el punto de vista de sus potencialidades, las FOP's ofrecen una gran variedad de diseños, asociada con la versatilidad molecular de los materiales poliméricos.

Los diámetros típicos de las FOP's son del orden de un milímetro, pudiendo extenderse hacia unos 250 μm , por un lado, o a unos 3 mm por el otro. Debido a esto, estas fibras son generalmente multimodales en las longitudes de onda de operación comunes, aunque es factible fabricar fibras unimodales para aplicaciones especiales. Los diseños disponibles actualmente tienen, comúnmente, estructuras de índice escalonado, pero ya se pueden encontrar fibras con perfiles de índice más complejos (aproximadamente parabólicos), que pretenden minimizar la dispersión modal para lograr la transmisión de señales de muy alta velocidad. Es previsible que estas fibras adquieran perfiles con geometrías cada vez más complejas en la búsqueda de nuevas aplicaciones [referencia 2].

Las limitaciones principales de las fibras ópticas poliméricas están asociadas con su alta atenuación y con el grado de inhomogeneidad característico de los materiales poliméricos. Ambas limitaciones son consecuencia de la estructura molecular del material base; la alta atenuación en el infrarrojo es consecuencia del tipo de enlaces típicos de los polímeros, particularmente los susceptibles de rotar, (como los enlaces de grupos CH_3) o de vibrar, como los enlaces de átomos unidos solamente a otro átomo de la cadena (hidrógenos principalmente). La absorción en la región del visible es producto de las armónicas de las vibraciones moleculares en el infrarrojo, así como de una cierta variedad de excitaciones electrónicas, particularmente de los átomos y de los enlaces de los materiales constitutivos. En el anexo C se da una revisión con mayor profundidad a este tema.

Las inhomogeneidades en la densidad en la escala molecular son mucho más grandes en los polímeros que en otro tipo de materiales debido al grado de desorden asociado con la gran diversidad de conformaciones que pueden adoptar las cadenas moleculares que los constituyen. Estas inhomogeneidades son causantes de atenuación de las señales ópticas por difusión. Adicionalmente, la alta tendencia a la incompatibilidad entre sí de los materiales poliméricos se manifiesta, comúnmente, y en mayor o menor medida, en la formación de estructuras con distinta composición molecular cuando se intenta combinar dos materiales diferentes, por lo que además de aumentar las pérdidas por difusión también limitan el tamaño de las variaciones del índice de refracción en una FOP.

Materiales para la fabricación de fibras ópticas poliméricas.

Por lo anteriormente expuesto, la selección de los materiales que conforman una fibra óptica, y su apropiado procesamiento, son de las tareas que mayor impacto tienen en su desempeño. El logro de la máxima transparencia posible de los materiales que forman una fibra óptica requiere no sólo el empleo de especies moleculares con la mínima absorción óptica, y con la mayor tendencia a la formación de materiales homogéneos en la escala molecular. Resulta de la mayor importancia comprender la manera en que los parámetros de los materiales empleados impactan en sus características estructurales y ópticas, en el contexto de los procesos que se siguen para la fabricación de la fibra óptica. Es necesario emplear materias primas con niveles muy altos de pureza, procesos que minimicen el riesgo de contaminación y materiales con el mayor grado de amorficidad posible.

La fabricación de una fibra óptica polimérica particular inicia, en general, con la selección de los materiales a emplear. Para ello es necesario considerar las longitudes de onda que se quiere

transmitir, el ambiente y las condiciones en que se desea operar la fibra, y los elementos subyacentes a la aplicación prevista. Adicionalmente, y no necesariamente de menor importancia, se pueden incluir otras consideraciones, como el impacto ambiental de su fabricación o uso, el costo de la fibra, las limitaciones asociadas con su integración en un sistema determinado o las impuestas por el sistema de fabricación. Estas consideraciones imponen restricciones adicionales en la selección de los materiales bajo consideración. En este proyecto nos restringiremos a considerar los elementos de carácter técnico fundamentalmente.

La fabricación de una fibra se inicia escogiendo entre los materiales disponibles aquellos que pueden soportar las condiciones de operación establecidas y algunos otros criterios de selección importantes. Los espectros de absorción de dichos materiales permiten reducir el número de posibilidades mediante la eliminación de aquellas opciones con la menor transparencia. En este punto es importante recordar que, aunque las propiedades intrínsecas de los materiales poliméricos constituyen una base general importante para su selección, los factores extrínsecos pueden llegar a ser de mayor importancia, e incluso determinantes de las características finales de la fibra, por lo que el criterio de transparencia de los materiales presenta una gran complejidad. En la etapa final de la selección, se pueden considerar el resto de las características deseadas para la fibra, normalmente de menor importancia técnica, para reducir aún más las posibilidades a investigar o para priorizar las opciones a considerar.

Los materiales poliméricos empleados para la fabricación de fibras ópticas deben ser homogéneos e isotrópicos. Los polímeros que tienen tendencia a cristalizar deben evitarse pues promueven la formación de estructuras ordenadas en el seno de una matriz desordenada y, con ello, la aparición de inhomogeneidades y el consecuente incremento de la difusión de una señal óptica transportada a través de los materiales producidos. También se debe considerar que la influencia ordenadora del eventual estirado de las preformas, aumenta el riesgo de generar inclusiones cristalinas en el seno de la fibra finalmente obtenida.

Tanto para la selección de los materiales como para la eliminación de impurezas es recomendable evitar compuestos y grupos funcionales que presenten dobles enlaces, enlaces conjugados y estructuras aromáticas. Adicionalmente, durante la manipulación y procesamiento de los materiales también se debe evitar la contaminación del polímero base por iones, compuestos metálicos y por partículas de polvo. Estos contaminantes reducen la transparencia de los materiales obtenidos, aún en concentraciones de algunas partes por billón. También es importante evitar la inclusión de grupos hidrolíticos en los materiales seleccionados, para minimizar los efectos degradantes del agua presente en el aire.

Una práctica común en la fabricación de fibras de plástico es el empleo de copolímeros. La secuencia de los monómeros en un copolímero es resultado tanto de la geometría molecular de las especies químicas involucradas, como de las condiciones de síntesis y de sus reactividades químicas. Es factible que la secuencia de monómeros de un copolímero corresponda a bloques alternados de uno y de otro tipo de monómero, por lo que en la escala molecular, tendríamos inhomogeneidades del tamaño de dichos bloques. Estas inhomogeneidades incrementan las pérdidas generadas por la difusión de la luz transmitida y deben evitarse. En general, los copolímeros empleados para fabricar fibras ópticas deben ser del tipo aleatorio, es decir, deben tener estructuras en que la secuencia de monómeros no forme grandes bloques con unidades del

mismo tipo. Si se tienen en cuenta estas observaciones, el uso de copolímeros resulta benéfico para mejorar la procesabilidad de los materiales empleados y su mutua compatibilidad.

Ejemplos de homopolímeros comunes que satisfacen los requerimientos establecidos son el poli metilmetacrilato (PMMA) y el poliestireno (PS): Los polímeros sintetizados por condensación como el caso de los policarbonatos (PC) generan subproductos que no se remueven completamente del medio de reacción y que actúan como contaminantes en detrimento de las propiedades ópticas de la fibra. En la búsqueda de materiales con mayor transparencia, también se han empleado materiales deuterados o fluorados, que presentan una menor absorción en el infrarrojo y en el visible; sin embargo, dichos materiales son mucho más caros y de más difícil procesabilidad que los mencionados, por lo que no son considerados una opción viable en muchos casos, y en particular en el trabajo desarrollado en esta investigación. La Tabla 2.2 muestra las características de algunos materiales empleados en la fabricación de fibras poliméricas.

Tabla 2.2. Características de materiales base utilizados en la fabricación de fibras ópticas poliméricas.

MATERIAL BASE DEL NÚCLEO	ÍNDICE DE REFRACCIÓN	ATENUACIÓN MÍNIMA REPORTADA	LONGITUD DE ONDA DE MÍNIMA ATENUACIÓN (nm)	Referencia
SiO ₂ (Vidrio)	1.46	0.148 dB/km	1570	25
Poly Metil Meta Acrilato (PMMA)	1.49	0.12 dB/m	580	2
PMMA perfluorado	1.49	0.10 dB/m	580	2
Poliestireno	1.59	0.15 dB/m	670	2, 18
Policarbonato	1.58	0.6 dB/m	670 y 750	2, 18

A continuación analizaremos con mayor detalle los diferentes factores que contribuyen a la atenuación de la señal luminosa transportada por una fibra óptica enfocándonos en las características de los materiales empleados. Para ello, dividiremos estos factores en intrínsecos (inherentes a la estructura química del polímero) y extrínsecos (aquellos asociados con elementos ajenos a los materiales de la fibra). La Tabla 2.4 presenta de manera resumida los factores de atenuación en las fibras de acuerdo con esta clasificación.

Factores de atenuación Intrínsecos. La mínima atenuación por unidad de longitud en la intensidad de una señal luminosa que se propaga en un polímero está determinada por los factores intrínsecos. De estos, la principal causa del debilitamiento de una señal óptica, o

atenuación, es la debida a la absorción de energía por la excitación de los diversos modos dinámicos de los enlaces moleculares del polímero base (figura 2.12). En el anexo C se describe de manera mas detallada el efecto de las vibraciones de los enlaces moleculares en la absorción de energía de la señal óptica transportada por la fibra.

Las vibraciones de enlace de los diversos grupos moleculares que constituyen el polímero, generan absorción en el infrarrojo en una primera instancia, sin embargo, las armónicas de algunas vibraciones de enlace contribuyen fuertemente a la absorción en la región visible del espectro electromagnético, por lo que deben considerarse una causa importante de pérdida en la región típica de operación de las FOP's. Los enlaces carbono e hidrógeno (C-H) son los que mayor contribución tienen en este aspecto. Las pérdidas en intensidad asociadas con la excitación de armónicos disminuyen un orden de magnitud con el orden de la armónica generada.

Modelo de enlace molecular

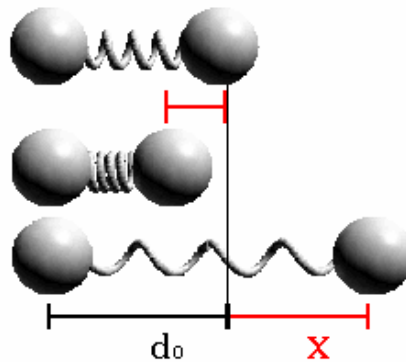


Figura 2.12 Modelo de vibraciones en un enlace molecular.

También las transiciones entre niveles electrónicos atómicos y moleculares de las especies químicas que componen al material pueden generar pérdidas importantes. Aunque la mayor parte de la energía absorbida para estas transiciones se localizan en el ultravioleta, cuando los electrones excitados regresan a su nivel de energía basal correspondiente, producen fotones de mayor longitud de onda que la de los absorbidos, algunas veces dentro de la región del visible, que alteran la intensidad de las señales transmitidas. Algunos elementos químicos presentes en los polímeros, así como muchas especies orgánicas participan en enlaces de coordinación que absorben luz en la región ultravioleta del espectro electromagnético. El mecanismo de esta absorción se basa en las transiciones entre los niveles de energía de los electrones en los enlaces de los átomos involucrados en el material base:

Las transiciones $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ que se dan en sistemas conjugados, o sea en estructuras que incluyen dobles enlaces, estructuras aromáticas, polienos conjugados, etc, generan bandas de absorción. Es por ello que estructuras químicas que incluyen fragmentos de las estructuras antes descritas se deben evitar en la síntesis de una fibra óptica polimérica.

La intensidad de la absorción electrónica en la región del ultravioleta (α_e) se puede calcular por la ley de Urbach, que para el caso del PMMA y el poliestireno se expresa en función de la longitud de onda (λ) como se indica en la expresión 2.10a y 2.10b respectivamente. [referencias 18, 19]

$$\alpha_e (\text{PMMA}) = 1.58 \times 10^{12} \exp(1.15 \times 10^4 / \lambda) \quad \text{Expresión 2.10a}$$

$$\alpha_e (\text{PS}) = 1.10 \times 10^5 \exp(8.0 \times 10^3 / \lambda) \quad \text{Expresión 2.10b}$$

Otro importante mecanismo de atenuación de una señal luminosa es el asociado con la difusión provocada por variaciones puntuales del índice de refracción. Éstas se deben principalmente a variaciones en la densidad asociadas con el carácter amorfo de los materiales poliméricos, con la posibilidad de formación de regiones o estructuras cristalinas de dimensiones del orden de nanómetros, como resultado de la incompatibilidad entre las especies moleculares que conforman los materiales de la fibra. Cuando una señal óptica viaja por un medio material, parte de la energía transportada por la onda electromagnética correspondiente se desvía de la dirección original, y la señal se ve disminuida. Se puede ver que este mecanismo contribuye a las pérdidas en una fibra óptica como un término que varía como el inverso de la cuarta potencia de la longitud de onda de la señal óptica. Este fenómeno que se ha estudiado ampliamente se le llama difusión de Rayleigh (τ_d). Se ha encontrado la siguiente relación para calcular la difusión de una señal óptica en un polímero isotrópico en función de la longitud de onda, λ , y del índice de refracción del material, n , [referencia 14].

$$\tau_d = \frac{8 * kT}{3\pi^3 \lambda^4} * \frac{\beta * ((n^2 - 1) * (n^2 + 1))^2}{3} \quad \text{Expresión 2.11}$$

Donde k es la constante de Boltzman

T la temperatura en °K

β el parámetro de compresión isotérmico

La contribución de los factores intrínsecos mencionados en la magnitud de la atenuación en las FOP's se resume para algunos materiales en la tabla 2.3. Aunque la información presentada corresponde a estimaciones teóricas, los valores ofrecidos dan una idea clara de la importancia de cada uno de dichos factores. Mas adelante en esta misma sección (y en el anexo C) se analizarán estos factores y la forma de cálculo de dichas estimaciones teóricas.

Como se puede ver de la tabla 2.3, es posible optimizar la transparencia intrínseca de un material polimérico mediante la sustitución parcial de sus átomos de hidrógeno por deuterio o por flúor. Esta mejora en transparencia se debe a que el incremento de masa en los átomos del material disminuye las frecuencias vibracionales de los grupos moleculares que lo conforman, alejándolas de las frecuencias correspondientes a las regiones espectrales de transmisión luminosa en una fibra óptica. Desafortunadamente las modificaciones consideradas son inestables; la sustitución de hidrógeno por deuterio se revierte por el intercambio con las moléculas hidrogenadas en el ambiente, y la sustitución con flúor promueve una mayor reactividad del material que facilitan diversos tipos de degradación ausentes en el material original. Adicionalmente, en el caso de la sustitución con flúor, las cadenas poliméricas del material tienden a rigidizarse aumentando la dificultad para su procesamiento y reduciendo la fluidez del material. Los materiales modificados

de esta manera también son más caros que los convencionales, y dicha práctica se sigue sólo para aplicaciones particulares.

Factores de atenuación extrínsecos. Los factores que no dependen de la naturaleza de los materiales de una fibra óptica y que provocan debilitamiento de la señal óptica transmitida se deben, en general, a defectos en la estructura de la fibra y/o a la presencia de impurezas y contaminantes que causan absorción y difusión de la señal óptica. Entre estos, son de particular importancia las contaminaciones por polvo, especies químicas opacas, trazas de elementos metálicos de transición y la presencia de micro burbujas en el seno del material.

Tabla 2.3. Pérdidas teóricas intrínsecas en la intensidad de una señal óptica al ser transportada por diferentes materiales poliméricos datos reportados en referencia No. 6, Vol 1.

MATERIAL NÚCLEO	LONGITUD DE ONDA (nm)	ABSORCIÓN IR (dB/km)	ABSORCIÓN UV (dB/km)	DIFUSIÓN MATERIAL (dB/km)	PÈRDIDAS TOTALES (dB/km)
Poli (metil metacrilato)	516	11	0.0	26	37
	568	17	0.0	18	35
	650	96	0.0	10	106
Poli (estireno)	552	0.0	22	95	117
	580	4.0	11	78	93
	624	22	4.0	58	84
	672	24	2.0	43	69
Poli (metil perdeuterometil metacrilato)	565	2.0	0.0	20	22
	646	24	0.0	12	36
	760	157	0.0	6	163
Poli (2,2,3,4,4,4 hexafluoro butil metacrilato)	516	6.2	0.0	13.8	20
	568	9.5	0.0	9.5	19
	650	52.7	0.0	5.5	58.2

Las pérdidas asociadas a los factores extrínsecos pueden ser minimizadas mediante un cuidadoso proceso de fabricación, que incluya una adecuada selección y manipulación de los materiales, un buen control de los parámetros de proceso correspondientes y un alto grado de limpieza general en todos los elementos del sistema en contacto con los materiales.

Los iones metálicos, especialmente aquellos capaces de generar enlaces de coordinación, como los metales de transición, pueden inducir pérdidas en la intensidad de la señal óptica de hasta 100 dB/km, aún en concentraciones del orden de partes por billón, por lo que resulta necesario mantener la concentración de dichos elementos en niveles por debajo de los detectables por los métodos comunes. [Referencia 13]

Concentraciones de iones metálicos necesarios para producir una atenuación de 20 dB/km en una fibra óptica de dióxido de silicio

ION	PICO DE ABSORCIÓN (nm)	CONCENTRACIÓN IÓN (ppb) en el pico	CONCENTRACIÓN IÓN (ppb) A 800 nm
Cu ²⁺	800	9	9
Fe ²⁺	1100	8	15
Ni ²⁺	650	4	26
V ³⁺	475	18	36
Cr ³⁺	675	8	83
Mn ³⁺	500	18	1800

Las imperfecciones geométricas y las irregularidades en la densidad de una fibra óptica son también fuentes importantes de atenuación. Ellas causan reflexiones recurrentes a lo largo de la fibra óptica contribuyendo así a la difusión de la señal luminosa transportada. La minimización de este tipo de pérdidas se basa en el control apropiado de aquellos parámetros del proceso de fabricación que determinan la homogeneidad del polímero y de las características geométricas de la fibra, y en la reducción del monómero residual a niveles inocuos, que imposibiliten la formación de burbujas durante cualquier fase del proceso.

Tabla 2.4. Factores que contribuyen a la atenuación de la señal en una fibra óptica polimérica.

INTRÍNSECOS		EXTRÍNSECOS	
ABSORCIÓN	DIFUSIÓN	ABSORCIÓN	DIFUSIÓN
Armónicas de las vibraciones moleculares.	Difusión luminosa provocada por irregularidades en la estructura de los materiales de la fibra.	Por transiciones electrónicas en iones de metales de transición.	Difusión de la señal óptica causada por micro burbujas de monómero residual y por polvo.
Transiciones electrónicas en enlaces dobles.	Variaciones naturales de la densidad de los materiales de la fibra.	Especies orgánicas contaminantes	Irregularidades geométricas de la fibra.
		Por partículas de polvo.	Imperfecciones en la interfase núcleo-revestimiento

Fabricación de fibras ópticas poliméricas mediante el estirado de preformas.

Como ya mencionamos, la fabricación de fibras ópticas mediante el estirado de preformas presenta una serie de ventajas que la hacen un proceso adecuado para garantizar la calidad de las fibras ópticas producidas y la versatilidad de sus estructuras. Sin embargo, el logro de ello

requiere la consideración de múltiples factores en la producción de los materiales necesarios y su procesamiento. En esta sección se discuten aquellos que hemos considerado determinantes para alcanzar los objetivos planteados en este trabajo.

En el sistema bajo consideración, la fabricación de una fibra requiere obtener primero una preforma con características estructurales, ópticas y termomecánicas, homogéneas y consistentes con otros requisitos sobre los materiales escogidos. Además de contemplar la solución a los problemas inherentes a su fabricación, las características de la preforma deben permitir su posterior estirado con la estabilidad necesaria para mantener inalteradas las características de los materiales y sus dimensiones finales dentro de las tolerancias establecidas. La fibra óptica así obtenida aún puede sufrir los cambios asociados con la relajación molecular de sus materiales posterior a su deformación plástica durante el estirado, por lo que se deben tomar las medidas pertinentes para garantizar que el producto final sea el deseado.

Fabricación de la preforma.

La fabricación de la preforma requiere un polímero base con alta transparencia intrínseca y un alto grado de pureza para la conformación del núcleo, y un segundo polímero, de menor índice de refracción y termodinámicamente compatible con el primero, que constituirá el revestimiento de la fibra. En la sección anterior se indica que en la síntesis de estos materiales se debe evitar el empleo de especies químicas que incluyan estructuras aromáticas, dobles enlaces conjugados, metales de transición, etc. La selección de materiales para la síntesis de ambos polímeros debe efectuarse de manera cuidadosa para evitar efectos de atenuación y difusión de la señal óptica al ser transportada a lo largo de la que será la fibra. En la tabla 2.3 se tabulan las pérdidas teóricas calculadas por absorción en el IR, absorción en el UV y difusión en la región del visible para polímeros que pueden ser utilizados en su forma más purificada como núcleo de una fibra para la transmisión de luz. Dichas pérdidas totales teóricas son las pérdidas intrínsecas y mínimas obtenibles para un determinado material. En la práctica los materiales indicados presentan pérdidas mayores que las tabuladas en la tabla 2.3. En la gráfica de la figura 2.13 se comparan las atenuaciones que se reportan como típicas de fibras ópticas fabricadas con diferentes materiales.

Para fibras ópticas de materiales como los indicados en la tabla 2.3 normalmente se utiliza el mismo material del núcleo para conformar el revestimiento, sólo que se le adiciona una pequeña cantidad de otro material, seleccionado de tal forma que, adicionado al material base en pequeñas cantidades porcentuales en peso, disminuya el índice de refracción del material base y de esta manera se logre la reflexión interna total. También es posible utilizar polímeros diferentes para la conformación de una fibra óptica, aunque se debe asegurar la compatibilidad termodinámica de los materiales.

La obtención de la preforma constituye el paso más exigente del proceso de fabricación de una fibra óptica por este método. Implica la síntesis de los materiales y su conformado con la misma estructura que tendrá la fibra una vez estirada, aunque en una escala de mayores dimensiones. Sin embargo, en este proceso se deben contemplar no sólo los problemas inherentes al mismo, sino que se sientan las bases de su procesabilidad durante el estirado y de las características finales de la fibra.

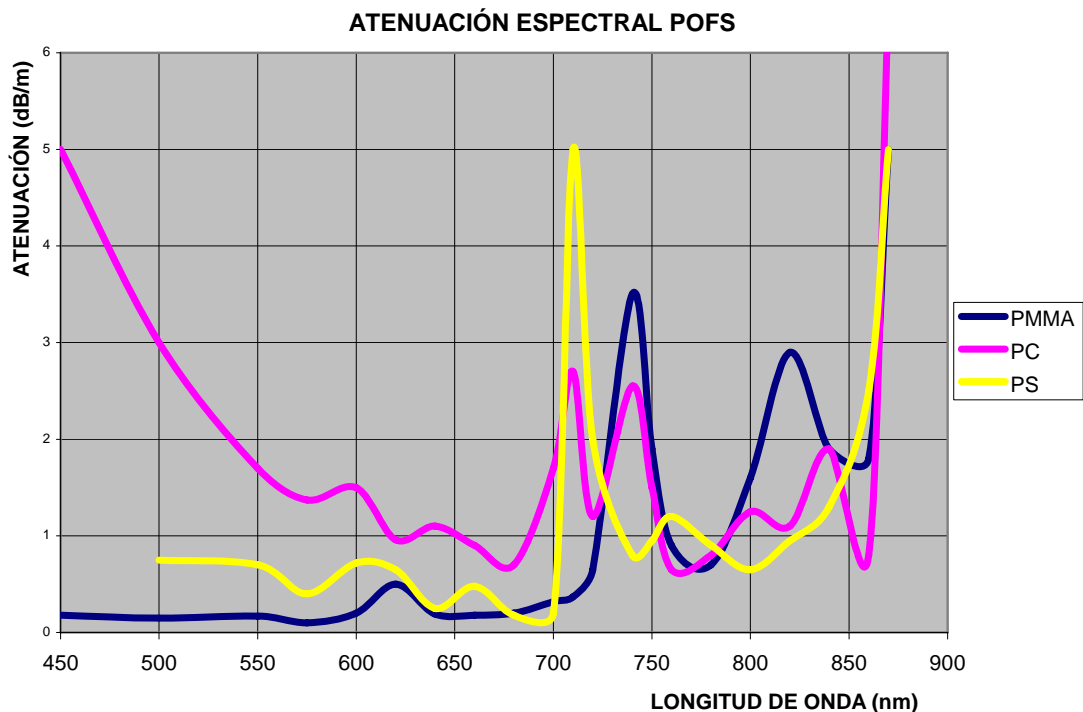


Figura 2.13. Atenuación típica a diferentes longitudes de onda para fibras ópticas poliméricas de diferentes materiales

Los cuidados en el proceso de fabricación de la preforma deben contemplar desde la síntesis de sus materiales constitutivos, ya que está presente el riesgo de contaminación por partículas en el ambiente, por la corrosión superficial de los materiales granulares o por la absorción de gases y vapores del ambiente. Estos riesgos se magnifican al emplear materiales prefabricados para conformar la estructura de la fibra. Por ello es el método de polimerización en masa el más apropiado para evitar la contaminación de los materiales, pero también es de los que requieren un control del proceso más exigente.

Es importante recordar que el nivel de impurezas que se requiere para lograr una alta transparencia óptica es muy bajo, del orden de algunas partes, o decenas de partes, por millar. Por ello, los reactivos empleados para obtener las preformas deben ser purificados antes de su uso y es conveniente conocer los efectos sobre las características ópticas que pueden inducir las impurezas en las materias primas, así como las que se pueden introducir durante el proceso de síntesis.

Típicamente, las impurezas de los reactivos empleados para la síntesis de materiales los constituyen los subproductos del proceso de fabricación correspondiente, los inhibidores agregados para minimizar las posibilidades de reacción antes de su uso y los oligómeros

generados por la actividad química remanente de los reactivos empleados. En general, estos contaminantes pueden ser reducidos a niveles inocuos por los procesos típicos de purificación empleados: El lavado químico y la destilación a baja temperatura. De estos dos, es el primer método el que utilizamos para el desarrollo de este trabajo.

Es importante cuidar que en estos procesos no se introduzcan otro tipo de impurezas, adheridas a los materiales y equipos empleados para la purificación, principalmente iones metálicos, y partículas inorgánicas microscópicas. Esto conlleva prácticas exigentes de manejo de sustancias y de limpieza de los materiales, así como el uso de instalaciones limpias con control de las partículas suspendidas en el aire.

Una vez purificados los reactivos, su polimerización, por el proceso en masa, se efectúa en tubos, generalmente cerrados y en atmósferas inertes. Si se considera una temperatura constante del baño empleado para calentar los tubos, se pueden distinguir tres etapas de la reacción (figura 2.14). Durante su fase inicial, mientras la conversión de monómero a polímero es relativamente baja, la polimerización se realiza bajo una cinética de reacción ideal. Los reactivos se pueden difundir en el seno de la solución bajo reacción sin grandes impedimentos. En esta etapa la distribución de pesos moleculares de las cadenas generadas se mantiene constante y es resultado de las concentraciones de los reactivos y de la temperatura. Conforme aumenta la concentración de polímero en el medio de reacción, la viscosidad se incrementa, inicialmente de manera apenas perceptible. Eventualmente se alcanzan condiciones en que el aumento de viscosidad se dispara y la tasa de reacción se acelera. La generación de calor por la reacción de polimerización genera incrementos locales de temperatura que a su vez aceleran aun más la reacción. Este aspecto exotérmico de la reacción de polimerización se analiza con más detalle en el capítulo III donde se explica porqué si la capacidad de disipación de calor del medio no es suficiente, la reacción puede salirse de control. En esta segunda etapa de la reacción los pesos moleculares de las cadenas generadas tienden a aumentar. Este efecto, conocido como efecto gel, se ha explicado como resultado de una disminución en la velocidad de la reacción de terminación por el incremento de la viscosidad del medio que limita (impide) la difusión de los radicales en los extremos de las cadenas poliméricas en crecimiento, debido a su tamaño. A diferencia de las moléculas poliméricas, las moléculas de monómero, relativamente pequeñas, encuentran mayor facilidad para difundirse hacia los sitios de reacción de los radicales libres, permitiendo el crecimiento de las cadenas poliméricas y, por tanto, del peso molecular promedio.

El aumento paulatino de la tasa de conversión de monómero a polímero lleva a una tercera etapa de la reacción, en la que la baja concentración de monómero y su reducida difusividad disminuyen la velocidad de reacción (Figura 2.14). En estas condiciones los pesos moleculares de las cadenas generadas tienden a aumentar y la reacción evoluciona lentamente hasta un punto en que prácticamente ya no se generan más cadenas poliméricas.

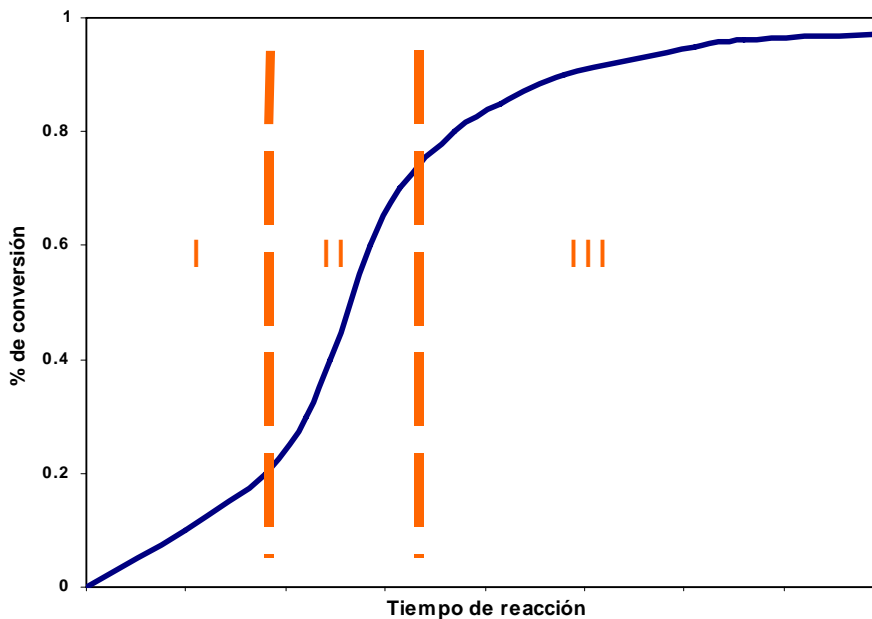


Figura 2.14 Etapas de una reacción de polimerización en masa típica.

El proceso de polimerización, en masa, da lugar a la obtención de materiales que, en general, pueden presentar dos tipos de inhomogeneidades: La más evidente es la formación de burbujas que se atribuyen a la evaporación del monómero por incremento local de la temperatura en microzonas en el interior del material o por liberación de subproductos de la reacción que tienen su origen en la descomposición del MMA; el otro tipo de inhomogeneidad se manifiesta en una variación de las propiedades mecánicas del material producido a lo largo de la preforma, lo cual se relaciona a variaciones en el peso molecular de las cadenas producidas y a la presencia de oligómeros con propiedades diferentes del polímero principal. El riesgo de la formación de burbujas se da en gran medida durante la etapa de autoaceleración de la reacción, y es resultado de la combinación de dos factores: El aumento de la temperatura del seno de la reacción debido a la liberación de calor durante la reacción de polimerización, que provoca la evaporación del monómero y la acumulación de gases disueltos, combinado este efecto adicionado al incremento de la viscosidad, que dificulta y eventualmente impide tanto la misma disipación del calor generado, como la migración de las burbujas hacia la superficie del medio de reacción. La variación de las propiedades del material polimerizado entre el fondo de la solución y su superficie es consecuencia de la sedimentación constante de las cadenas poliméricas generadas durante la reacción. Dicha sedimentación es resultado de la diferencia de densidades entre el polímero y el monómero, y promueve la segregación de las especies moleculares presentes en el medio de reacción entre el fondo y la superficie, con la consecuente variación de las características del material producido a distintas profundidades debido a la variación de la viscosidad del medio a medida que avanza el grado de conversión..

La eliminación de las inhomogeneidades en los materiales obtenidos por polimerización ha sido motivo de numerosas investigaciones y han dado lugar a diversas variaciones del método y del sistema de reacción [referencias 10, 12, 15, 18, 26]. La aproximación más generalizada, no excluyente de otros intentos de solución, ha sido el control del perfil de temperaturas del baño de reacción para controlar la velocidad de reacción en sus distintas etapas. Esta práctica ha permitido eliminar la aparición de las burbujas pero los materiales producidos aun presentan variaciones en sus propiedades entre un punto y otro. En este caso, es posible cortar los extremos de la barra generada y usar la parte central con propiedades relativamente uniformes. Una sofisticación de este enfoque para la solución del problema incluye la agitación del medio de reacción mientras lo permite la viscosidad. En otro método, el tubo con los reactivos se introduce lenta y gradualmente en el baño de reacción, el cual se mantiene a temperatura controlada, para generar un frente de polimerización que simplifica la migración de las burbujas generadas hacia la superficie del medio de reacción que siempre presenta baja viscosidad por arriba de la zona polimerizada. Este sistema elimina eficazmente las burbujas pero no asegura resolver el problema de variación de las características del material. El método más confiable aceptado actualmente para producir barras poliméricas uniformes, utiliza un sistema en el que la reacción se lleva a cabo colocando la mezcla de síntesis en un tubo que se coloca en posición horizontal mientras gira con velocidad suficiente para mantener a los reactivos pegados a las paredes. En este caso, las características del material a lo largo del eje de la barra se mantienen uniformes, y se elimina la generación de burbujas, sin embargo, siempre deja una cavidad central hueca, que debe ser rellenada con más material. Siendo esta la zona de la preforma que requiere la mayor transparencia, los riesgos de contaminación resultan importantes.

Los métodos mencionados para la polimerización dentro de tubos no resuelven el problema por completo de fabricación de la preforma. En su forma más simple ésta debe construirse con al menos dos materiales, por lo que se requiere considerar la manera de agregar un segundo material a la primera barra obtenida, o un número aun mayor de ellos, en estructuras de diversa complejidad. Los esfuerzos para resolver el problema incluyen la producción de una barra y un tubo del material polimérico seleccionado, cada uno constituido por un material de índice de refracción característico. Después de ser polimerizados se unen para formar una estructura compuesta. La polimerización del segundo material en un tubo con la barra central ya polimerizada colocada en su interior con la disposición requerida (Figura 2.15) constituye otra alternativa. Otras técnicas mas sofisticadas como lo es la modificación radial de las características de una barra mediante la irradiación con luz ultravioleta o algún otro agente físico que modifica las propiedades del material en función de la profundidad de penetración, y otras que se salen del alcance del presente trabajo son ejemplos de métodos para lograr la fabricación de preformas para la fabricación de fibras ópticas. El sistema de polimerización en tubos giratorios como el descrito en la patente US 6,429,263 B2 ofrece una buena opción para variar radialmente las propiedades de la barra polimerizada, aunque el sistema se torna más complejo conforme se desea un mayor control de la estructura, y en todo caso hay que refinar la técnica para resolver el problema del agujero central que se genera durante la síntesis[referencia 15].

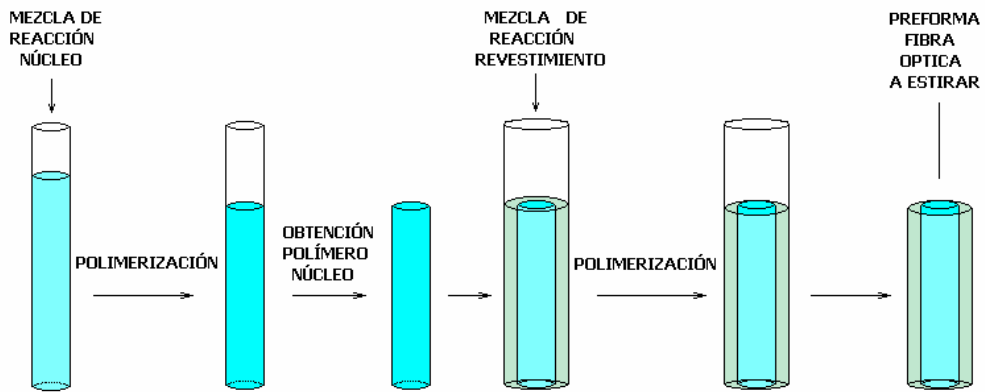


Figura 2.15 Pasos para la obtención de una preforma de índice escalonado para la fabricación de una fibra óptica polimérica por estirado.

Estirado de la preforma.

Después de obtener la preforma, esta es llevada a una torre de estirado como la ilustrada en la figura 2.16. En la parte superior de la torre se encuentra el mecanismo de sujeción y alimentación de la preforma hacia el horno que lleva la temperatura de la preforma por encima de la temperatura de transición vítrea (t_g) del polímero que compone la preforma. Bajo estas condiciones el material empieza a fluir por gravedad, formando un cuello que llevado a las dimensiones apropiadas permite obtener un filamento con el diámetro deseado.

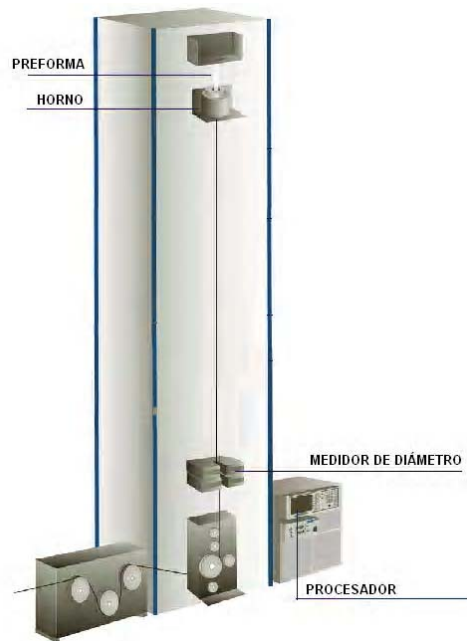


FIG. 2.16. Esquema de una torre de estirado para la manufactura de fibras ópticas poliméricas.

Si bajo estas condiciones la preforma se introduce en la parte superior del horno a una velocidad que permite compensar el material que sale en la parte inferior como filamento, es posible estabilizar el proceso, obteniéndose una fibra continua. El proceso termina cuando se ha consumido la preforma que se alimenta en la parte superior del horno.

Al ser calentada, la parte inferior de la preforma es estirada por gravedad inicialmente y posteriormente por la aplicación de tensión a través de un sistema controlado electrónicamente. La preforma es continuamente alimentada desde la parte superior hacia el interior del horno de calentamiento. Una vez iniciado el proceso, la velocidad de descenso de la preforma y la velocidad de jalado para obtener el filamento estirado, se controlan mediante un sistema computarizado para obtener la fibra óptica deseada con el mínimo de variaciones.

Refiriéndonos a la figura 2.17, que ilustra un horno de altura H para el calentamiento de la preforma, el flujo de masa Q_1 de la preforma de diámetro “ D ”, en la parte superior del horno es igual al flujo de masa Q_2 de la fibra óptica de diámetro “ d ” en la parte inferior:

$$Q_1 = A_1 V_1 \rho = (\pi D^2/4) * V_1 \rho \quad (\text{Expresión 2.12})$$

$$Q_2 = A_2 V_2 \rho = (\pi d^2/4) * V_2 \rho \quad (\text{Expresión 2.13})$$

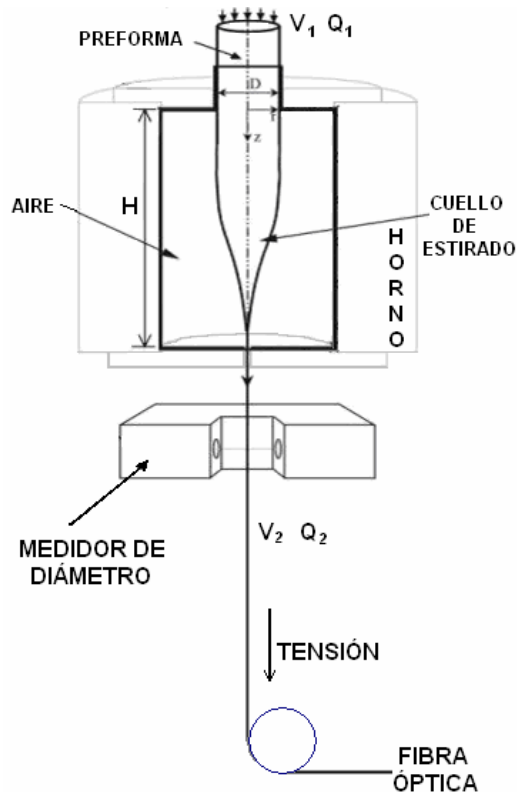


Figura 2.17. Esquema del horno de calentamiento en una torre de estirado de preformas.

Considerando que no hay diferencia significativa en la densidad del polímero a la entrada contra la densidad del mismo polímero a la salida del horno, tenemos que la velocidad de salida V_2 de la fibra está relacionada con la velocidad de alimentación V_1 de la preforma de la siguiente manera:

$$V_2 = V_1 (D^2 / d^2) \quad (\text{Expresión 2.14})$$

Para lograr un proceso de estirado en estado estacionario debe existir un equilibrio en la transferencia de calor y de masa en el interior del horno. En el estirado real de una fibra polimérica se dan muchas dificultades para lograr dicho estado estacionario. Ello debido a las siguientes particularidades:

- La zona de estrechamiento de la preforma está determinada por la reología del polímero que tiene un comportamiento de fluido no newtoniano.
- Debido a la naturaleza del proceso de síntesis, existe una variación estadística en el peso molecular, en la distribución del peso molecular y en la viscosidad del polímero en la preforma alimentada.
- A su vez, la viscosidad, y por ende la reología, de la preforma en la zona del cono de reblandecimiento es afectada por el flujo de calor dentro del horno el cual presenta fluctuaciones debidas al control del calentamiento que se efectúa mediante pulsos eléctricos lo que implica fluctuaciones en la interfase polímero - aire.
- Del punto anterior se deduce que la interfase aire – polímero no es regular a lo largo de la duración del proceso de estirado.
- El flujo de calor es sensible a los cambios dimensionales de la preforma.
- Existe circulación de celdas de convección alrededor la zona de calentamiento cuando existe movimiento de la preforma con respecto al horno.

En un momento dado, la transferencia de calor del horno hacia la preforma está dado por los tres mecanismos: Convección, radiación y conducción.

De los anteriores, el de conducción es el de menor contribución debido a que el aire es un mal conductor del calor. Por lo tanto, la transferencia de calor se da primordialmente por los mecanismos de convección y radiación.

En el análisis del sistema, efectuando una similitud de la preforma dentro de la zona del horno de calentamiento con un ánulo de longitud infinita, en el cual tenemos una transferencia de calor desde la pared del cilindro externo, correspondiente al horno, con temperatura T_h , hacia la pared del cilindro interno, con temperatura T_c , como se ilustra en la figura 2.18a, se da un flujo de calor por medio de una celda de convección natural. Si el cilindro del centro es puesto en movimiento, el flujo de calor por una sola celda de convección se mantiene mientras se da un flujo laminar. Al aumentar la velocidad del cilindro central, la transferencia de calor por convección natural pasa de una sola celda de convección a un flujo de calor periódico mantenido por un patrón de flujo

de calor a través de múltiples celdas de convección natural las cuales se generan en la parte inferior de calentamiento hacia la parte superior del ánulo como se ilustra en la figura 2.18b. En regímenes de mayor velocidad del cilindro, se presenta un flujo de calor caótico que provoca fluctuaciones severas de viscosidad y por lo tanto del diámetro en la fibra obtenida [referencia 20].

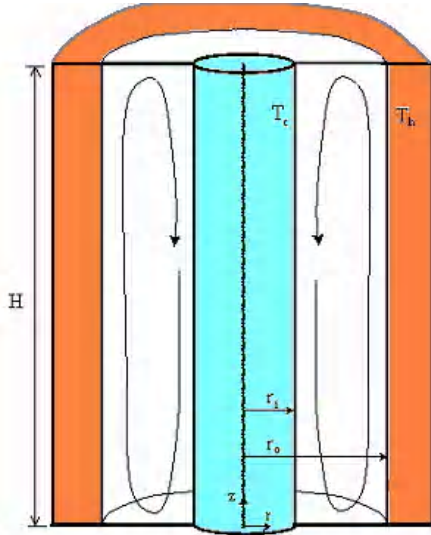


Figura 2.18 a

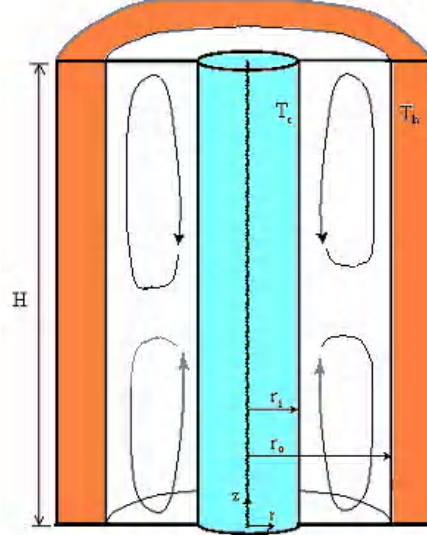


Figura 2.18 b

Por otro lado, las condiciones del estirado primario de una preforma son insuficientes para generar un material mecánicamente resistente, por lo que se acostumbra considerar un estirado adicional, que otorga a la fibra sus dimensiones finales, orienta parcialmente las cadenas poliméricas y le dan una mayor resistencia a la tensión mecánica. El material así obtenido, aunque mecánicamente superior, es estructuralmente inestable y puede sufrir modificaciones después de fabricada la fibra, por lo que conviene prever los posibles cambios y, por ello es necesario escoger materiales cuyos procesos de relajación molecular sean relativamente lentos.

III. POLIMERIZACIÓN.

A. CARACTERÍSTICAS DE LA POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES.

En la fabricación de fibras ópticas poliméricas es conveniente efectuar la polimerización del material base mediante reacción promovida por la formación sostenida de radicales libres y un proceso que permite obtener polímeros con un mínimo de riesgos de contaminación por solventes u otras especies químicas generables durante la reacción. La transparencia adecuada para una fibra óptica se logra cuando el polímero que conforma el núcleo se encuentra prácticamente libre de impurezas y su estructura molecular es amorfa. Ejemplos de polímeros que pueden lograr las características mencionadas son el poli (metil metacrilato) y el poliestireno obtenidos mediante el proceso en masa. Otros métodos de polimerización introducen o generan especies químicas con propiedades y características distintas de las del polímero sintetizado, que no se remueven fácilmente del medio de reacción y que actúan comúnmente como contaminantes, en detrimento de las propiedades ópticas deseadas para la fibra.

La polimerización por radicales libres, aunque simple en su concepto, conlleva algunos problemas en su desarrollo que deben ser considerados para controlar adecuadamente el proceso de síntesis. El sistema está comprendido básicamente por la fase homogénea del monómero y un iniciador. No hay solvente ni subproductos indeseables ya que los reactantes se integran en la estructura del polímero.

Uno de los retos principales de la polimerización en masa consiste en el control del proceso lo cual se dificulta debido a los siguientes puntos:

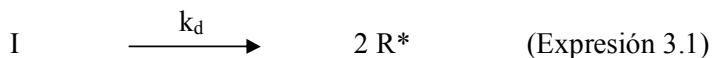
- La reacción de polimerización es exotérmica. De los datos del anexo D tenemos que el calor de reacción para la polimerización del MMA es de -57.8 kJ/mol
- Tanto el monómero original como el polímero generado tienen baja conductividad térmica por lo que la transferencia de calor por conducción es limitada.
- La viscosidad del medio de reacción va en aumento conforme avanza el grado de conversión de monómero a polímero lo cual dificulta la transferencia de calor por convección.

Si la energía liberada a lo largo del proceso de polimerización no se disipa eficientemente del seno de reacción, la temperatura se eleva rápidamente acelerando la reacción; este ciclo se auto alimenta de tal forma que si no se controla el flujo del calor generado, la reacción puede desarrollarse bajo un régimen autoacelerado, con resultados que pueden ser desastrosos.

Aún con los inconvenientes del control del proceso, la polimerización en masa es el método obligado a utilizar cuando se requiere producir polímero de alta pureza [referencias 7, 8 y 9].

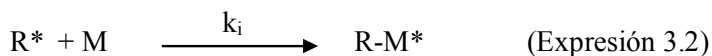
B. CINÉTICA DE LA REACCIÓN.

La polimerización de un monómero inicia con dos pasos: La descomposición de un iniciador, I, para generar radicales libres, R*,

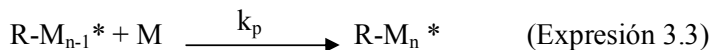


Siendo k_d la constante de disociación del iniciador.

y la adición de los radicales libres generados a las moléculas de monómero (M) presentes en el seno de la reacción da lugar a la formación de un nuevo radical libre, localizado ahora en el monómero que se ha unido a uno de los fragmentos de descomposición del iniciador:



Una vez generado el primer radical libre sobre el monómero, se inicia una reacción de propagación, en la que se produce el crecimiento de una cadena polimérica mediante la adición consecutiva de unidades monoméricas al extremo reactivo de la molécula en crecimiento:

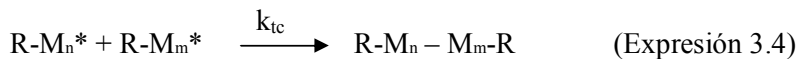


donde:

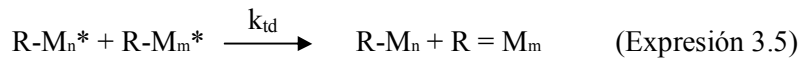
$$K_p = \frac{[R-M_n^*]}{[R-M_{n-1}^*][M]}$$

En esta etapa de la reacción el último monómero agregado a la cadena cierra el radical libre ofrecido por el penúltimo monómero adicionado, obligándose la formación de un nuevo radical ahora presente en la molécula agregada.

Las reacciones de terminación de las cadenas en crecimiento se dan a través de dos mecanismos: Combinación y desproporción. En la terminación por combinación, la cadena resultante tiene un enlace entre dos cadenas previamente en crecimiento y el peso molecular del polímero, desde el punto de vista estadístico, prácticamente se duplica:



Con la terminación por desproporción, un hidrógeno es sustraído del extremo reactivo de una cadena en crecimiento hacia el extremo reactivo de una cadena adyacente. El resultado son dos moléculas diferentes, una de ellas con un doble enlace, ambas con pesos moleculares similares, como se indica en la expresión 3.5.



Para el caso de la polimerización del MMA, la terminación por desproporción se ve favorecida cuando el proceso se verifica a temperaturas altas. Como referencia, a 60 °C Allcock y Lampe [referencia 16] han reportado un 79% de terminaciones por desproporción y 21% por combinación.

Dada la alta reactividad de los radicales libres, podemos asumir que la velocidad de descomposición del iniciador es muy lenta comparada con la velocidad de adición del radical iniciador al monómero. Así, de las expresiones 3.1 y 3.2, se deriva la siguiente expresión para la velocidad de iniciación R_i en función de la aparición de radicales en crecimiento:

$$R_i = -\frac{d[M^*]}{dt} = 2fk_d[I] \quad (\text{Expresión 3.6})$$

donde $[M^*]$ es la concentración de radicales propagantes de cadena, $[I]$ es la concentración molar de iniciador y f es la eficiencia del iniciador definida como la relación de radicales que realmente inician una cadena de polimerización contra los radicales generados.

Para las reacciones comunes de polimerización se ha determinado que f tiene valores de entre 0.3 y 1, dependiendo de monómero y de las especies químicas presentes en el seno de la reacción.

Por otro lado, de las expresiones 3.4 y 3.5 obtenemos que la velocidad de terminación está dada tanto por las reacciones por combinación como por desproporción. Así, por efecto de las reacciones de terminación, la velocidad de desaparición de radicales propagantes se puede escribir como:

$$R_t = -\frac{d[M^*]}{dt} = 2k_t[M^*]^2 \quad (\text{Expresión 3.7})$$

siendo $k_t = k_{tc} + k_{td}$

Considerando el estado estacionario de la reacción de polimerización, $R_i = R_t$, por lo que

$$2fk_d[I] = 2k_t[M^*]^2$$

Y entonces

$$[M^*] = \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}} \quad (\text{Expresión 3.8})$$

Por otro lado, de la expresión 3.3, considerando ahora la reacción de propagación, podemos ver que la rapidez de desaparición de monómero, equivalente con la velocidad de polimerización, está dada por:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M^*][M]$$

Sustituyendo el valor de $[M^*]$ obtenido de la expresión 3.8, tenemos que

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}} \quad (\text{Expresión 3.9})$$

En conclusión del desarrollo anterior se deduce que la velocidad a la que se desarrolla la reacción es directamente proporcional a la concentración de monómero y a la raíz cuadrada de la concentración de iniciador.

Otro parámetro importante en el proceso de polimerización es la longitud promedio de cadena o grado de polimerización, ν_0 , que se define como el número de unidades monoméricas promedio en las cadenas de polímero y que es igual a la relación de la velocidad de polimerización entre la velocidad de iniciación:

$$\nu_0 = \frac{R_p}{R_i} \text{ y como } R_i = R_t, \text{ entonces también } \nu_0 = \frac{R_p}{R_t}$$

Sustituyendo los valores de las expresiones 3.6, 3.7 y 3.9 para las velocidades de reacción:

$$\nu_0 = \frac{k_p [M^*][M]}{2k_t [M^*]^2} = \frac{k_p [M]}{2k_t [M^*]}$$

Sustituyendo $[M^*]$, obtenido de la expresión 3.8, obtenemos:

$$\nu_0 = \frac{k_p [M]}{2(fk_t k_d [I])^{1/2}} \quad (\text{Expresión 3.10})$$

De esta última expresión se observa que la longitud promedio de cadena generada durante la reacción de polimerización depende de las concentraciones de monómero y de iniciador, así como del valor de las constantes de reacción para la disociación del iniciador, para la reacción de propagación y para las reacciones de terminación.

Si la terminación de las cadenas poliméricas en crecimiento se da predominantemente por reacciones de desproporción, tenemos que el peso molecular promedio, en número, teórico se obtiene multiplicando el peso molecular del monómero (PMm) por la longitud promedio de

cadena, (v_0), de la expresión 3.10. Si la terminación de las cadenas poliméricas es mayoritariamente por combinación, el peso molecular promedio teórico se duplica.

En la práctica las expresiones obtenidas deben aplicarse con precaución, pues las consideraciones implícitas difícilmente se cumplen en la parte experimental. En general, se observan una serie de desviaciones que dependen tanto de la naturaleza de los reactivos, como de las condiciones del proceso de síntesis. En la siguiente sección de este capítulo se analizará con mayor detalle el efecto de las variables del proceso en el peso molecular del polímero sintetizado, ya que de esta característica depende en gran medida el desempeño mecánico de las fibras poliméricas.

Para ilustrar con mayor detalle el proceso de polimerización en masa por radicales libres, éste se puede separar en las tres etapas indicadas esquemáticamente en la figura 2.14:

En la primera etapa la concentración de monómero es mucho mayor que la del polímero y la velocidad de polimerización se mantiene constante o disminuye lentamente con el tiempo.

En la segunda etapa se incrementa la proporción de monómero convertido a polímero y la viscosidad del medio de reacción aumenta drásticamente. Este incremento de la viscosidad conlleva una mayor dificultad para difundir el calor liberado por la reacción, lo que provoca un incremento en la temperatura del medio y la autoaceleración de la reacción. Esta serie de eventos se conoce como efecto gel o efecto Trommsdorf, y en casos extremos puede llevar a la pérdida del control de la reacción.

En la última etapa, la velocidad de polimerización disminuye debido al agotamiento del monómero y al incremento de la viscosidad del medio de reacción. Como consecuencia, se dificulta fuertemente la difusión del monómero remanente hacia los sitios de crecimiento de las cadenas, estableciéndose un límite para el grado de reacción que se puede alcanzar bajo diversas circunstancias.

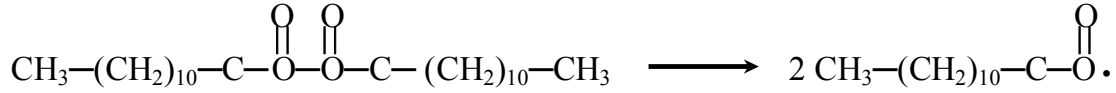
Iniciadores.

La expresión 3.1 indica la ruptura de una molécula de iniciador para generar dos radicales libres por acción térmica, siendo ésta la forma más común de obtener radicales libres.

Idealmente, la reacción de iniciación es unimolecular, de primer orden, con una constante k_d , que como veremos a continuación, puede relacionarse con el tiempo de vida media, $t_{1/2}$, del iniciador. En la realidad se dan varias reacciones parásitas que dan lugar a que la eficiencia del iniciador sea diferente de la unidad.

Existe una gran variedad de iniciadores con diferentes vidas medias que pueden ser utilizados para promover la polimerización de monómeros acrílicos por radicales libres. Entre los más comunes están los peróxidos de laurilo y de terbutilo. En las figuras 3.1 y 3.2 se grafica el valor de sus constantes de disociación como función de la temperatura.

Las reacciones de disociación para estos peróxidos se esquematizan de la siguiente manera:



Peróxido de laurilo

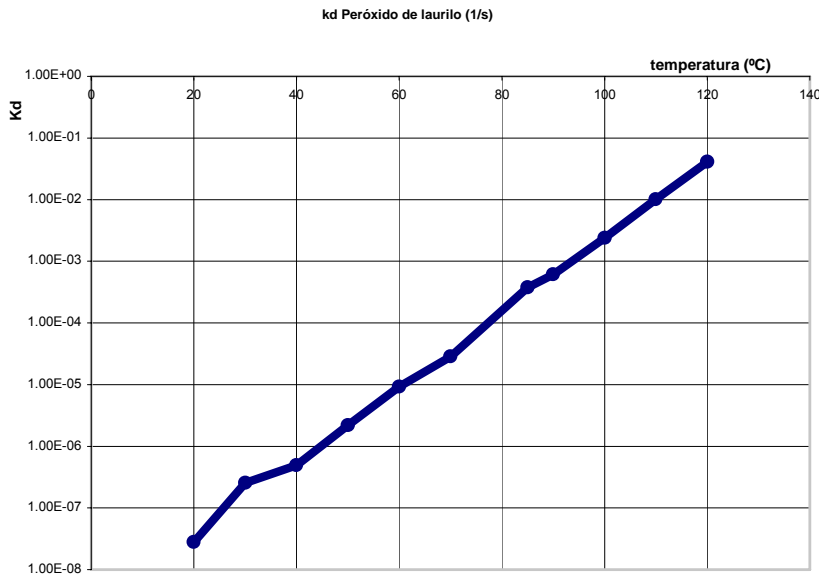
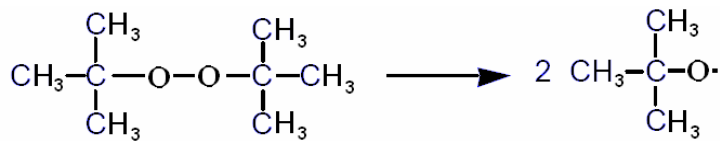


Figura 3.1 Constante de disociación del peróxido de laurilo en función de la temperatura, en base a valores reportados en el Polymer Handbook 4th edition [referencia 5].

La reacción de disociación para el peróxido de tertbutilo se esquematiza como:



Peróxido de tertbutilo

Otro iniciador comúnmente utilizado es el peróxido de benzoílo, pero por los anillos aromáticos presentes en su estructura se evitan en la síntesis de polímeros para fibras ópticas

debido a efectos indeseables de atenuación inducida como ya se comentó en el capítulo anterior.

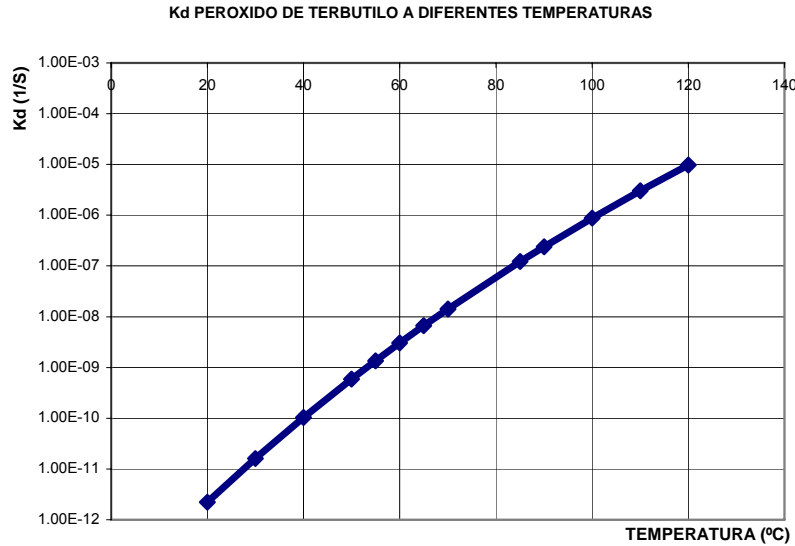
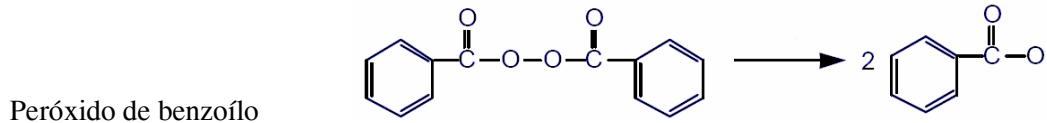
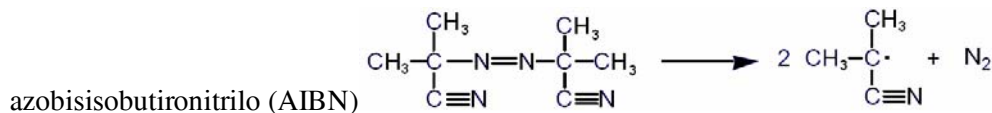


Figura 3.2 Constante de disociación del peróxido de tert-butilo en función de la temperatura, en base a valores reportados en el Polymer Handbook 4th edition [referencia 5].



Los peróxidos son del tipo que presentan un enlace débil en su estructura (oxígeno-oxígeno), con una energía de activación menor que la requerida para disociar el enlace carbono-carbono la cual es del orden de 350 kJ/mol. La mayoría de los peróxidos tienen una ruptura homolítica con energía de disociación entre los 100 y los 150 kJ/mol, la cual es alcanzable por elevamiento de la temperatura.

Otro tipo de iniciadores son de la familia de los azocompuestos. Aunque estos no contienen enlaces débiles entre sus átomos constituyentes como los peróxidos, la energía de activación necesaria para su descomposición y generación de radicales es de magnitud similar. La descomposición del AIBN, como se indica abajo, se da porque el nitrógeno gaseoso generado como parte del producto es más estable que la molécula original.



Para determinar la velocidad de disociación de un iniciador consideremos de la reacción indicada en 3.1. Para ésta, podemos escribir:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_d [I].$$

Rearreglando esta expresión e integrando entre los límites de concentración inicial de iniciador $[I]_0$, y la concentración del iniciador a un tiempo “t”, $[I]_t$, se obtiene:

$$\ln\left(\frac{[I]_0}{[I]_t}\right) = k_d \cdot t \quad (\text{Expresión 3.11})$$

Cuando ha reaccionado la mitad de la concentración inicial del iniciador, esto es $I_t = 0.5 I_0$, se tiene el tiempo de vida media de la especie química en consideración, esto es:

$$\ln 2 = k_d t_{1/2} \quad \text{y entonces} \quad t_{1/2} = \frac{0.693}{k_d}$$

Este valor, intrínseco de cada iniciador a una temperatura dada, es de gran importancia para el desarrollo de una reacción de polimerización, pues, como se indica en las expresiones 3.9 y 3.10, determina su velocidad y el peso molecular del material sintetizado. De manera general, se observa que a mayor concentración de iniciador, la longitud promedio de cadena, y consecuentemente su peso molecular promedio, disminuyen. En la figura 3.3 se muestran gráficamente las vidas medias de los peróxidos de laurilo y tert-butilo utilizados en este proyecto.

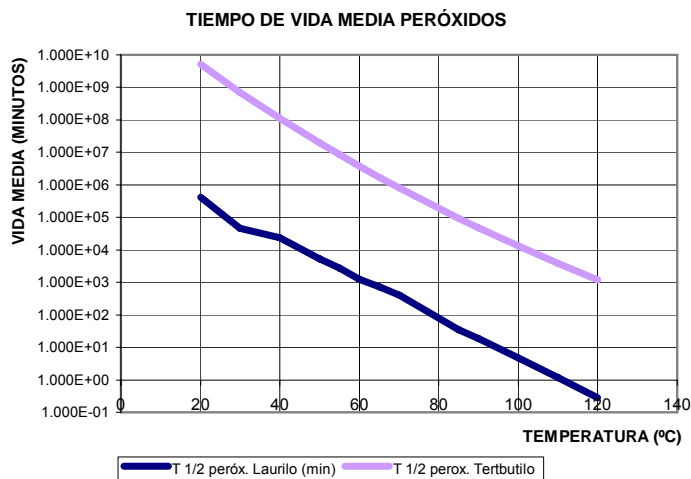


Figura 3.3 Vida media para el peróxido de laurilo y el peróxido de tert-butilo calculadas en función de la temperatura, en base a valores reportados en el Polymer Handbook 4th edition [referencia 5].

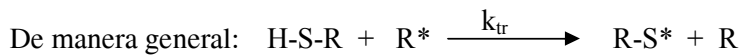
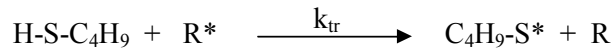
Agentes de transferencia de cadena

En casos específicos se adiciona a la mezcla de reacción una especie química que actúa como agente de transferencia de cadena. El resultado es una disminución del peso molecular del polímero sin afectar sensiblemente la velocidad de conversión del monómero a polímero.

Una reacción de transferencia de cadena sucede cuando el radical libre de una molécula de polímero en crecimiento es terminado por la transferencia de un átomo desde otra especie química adyacente, denominado agente de transferencia, y la especie donadora se convierte en un radical libre que comienza una nueva cadena de crecimiento. Aunque la velocidad de conversión del monómero en polímero puede no verse afectada por este cambio de los sitios de crecimiento, la cadena con el radical original dejará de crecer y su peso molecular será menor que el que lograría en ausencia de dicho agente de transferencia.

Otra forma de lograr un menor peso molecular promedio del polímero, como se puede derivar del análisis de la expresión 3.10, referente al grado de polimerización, es utilizar una mayor concentración de iniciador; pero en este caso, la velocidad de reacción se incrementa de tal forma que el proceso puede desarrollarse de manera descontrolada.

Los mercaptanos ó tioles son comúnmente utilizados como agentes de transferencia de cadena dentro de las reacciones de polimerización por radicales libres debido a que en su estructura, el radical generado centrado en el sulfuro es estable y reinicia una nueva cadena a una velocidad normalmente menor, pero no muy diferente, que la de propagación del polímero. El n-butanetiol es un buen ejemplo de agente de transferencia de cadena:



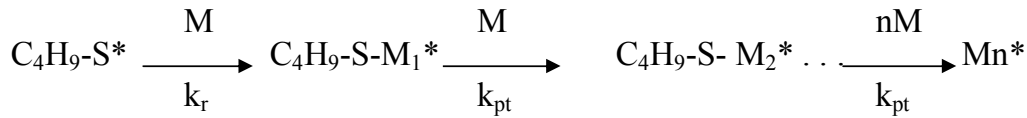
En este caso se transfiere un átomo de hidrógeno hacia el radical R^* , deteniéndose el crecimiento de la cadena polimérica original.

La velocidad de la reacción de transferencia de radicales libres desde las cadenas de polímero a nuevos sitios de crecimiento está dada por el cambio de la concentración del agente de transferencia de cadena:

$$-\frac{d[\text{H-S-R}]}{dt} = k_{tr}[\text{R}^*] \cdot [\text{H-S-R}] \quad (\text{Expresión 3.12})$$

k_{tr} es la constante de la reacción de transferencia de radicales libres.

El nuevo radical libre compite con otros radicales libres presentes en el seno de la reacción por las moléculas de monómero para propagar una nueva cadena en crecimiento. Para el butanetiol, la secuencia de reacciones donde se ve involucrado se esquematiza como sigue:



Donde k_{pt} es la constante de propagación del nuevo centro de crecimiento y de su valor, comparado con la constante de propagación de la cadena original, k_p en la expresión 3.3, depende la afectación en la velocidad de reacción original.

En las reacciones de transferencia normales el nuevo radical libre generado es suficientemente reactivo para mantener la velocidad de reacción original; entonces $k_p \approx k_{pt}$.

Si $k_p \gg k_{tr}$ el peso molecular se reduce respecto al polímero que se obtendría sin agente de transferencia de cadena, pero no significativamente pues las nuevas cadenas tienen también peso molecular alto.

Si $k_p \ll k_{tr}$ y $k_{pt} \approx k_p$, entonces sucederá un gran número de transferencias de cadena comparado con las reacciones de adición de monómero a los centros de crecimiento y el resultado será un polímero de bajo peso molecular.

Si la reactividad de los nuevos radicales, generados por reacciones de transferencia de cadena, es más baja que la de los radicales libres originales, es decir $k_{pt} \ll k_p$, entonces la velocidad total de reacción disminuirá así como el peso molecular del polímero. En este caso el agente de transferencia de cadena actúa como retardante de la reacción.

Se ha definido, [referencias 7,8,9], la constante de transferencia de cadena C_{tr} como la razón de la constante de la reacción de transferencia con respecto a la constante de la reacción de propagación en la reacción de polimerización:

$$C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p}$$

Cuanto mayor sea el valor de C_{tr} , menor cantidad de agente de transferencia de cadena se requiere para disminuir el peso molecular promedio del polímero.

En el desarrollo experimental de esta tesis se utilizó n-butanetiol como agente de transferencia, del cual encontramos pocos datos experimentales respecto a la influencia en la cinética de la reacción de polimerización del MMA por lo que se tomaron valores reportados para el dodecanetiol, los cuales se muestran gráficamente para la polimerización del MMA en la figura 3.4. Dichos valores se consideran apropiados para determinar el efecto del agente de

transferencia utilizado sobre el peso molecular del polímero sintetizado en este proyecto. Lo anterior es justificado en base a que:

- En la referencia 5 se reportan para el butanetriol y para el dodecanetriol constantes de transferencia en la reacción de polimerización del MMA de valor muy similar a una temperatura de 50 °C.
- La estructura de ambas especies se puede indicar como H-S-R donde R es una cadena lineal que para el caso del butanetriol es de 4 carbonos y para el dodecanetriol es de 12.

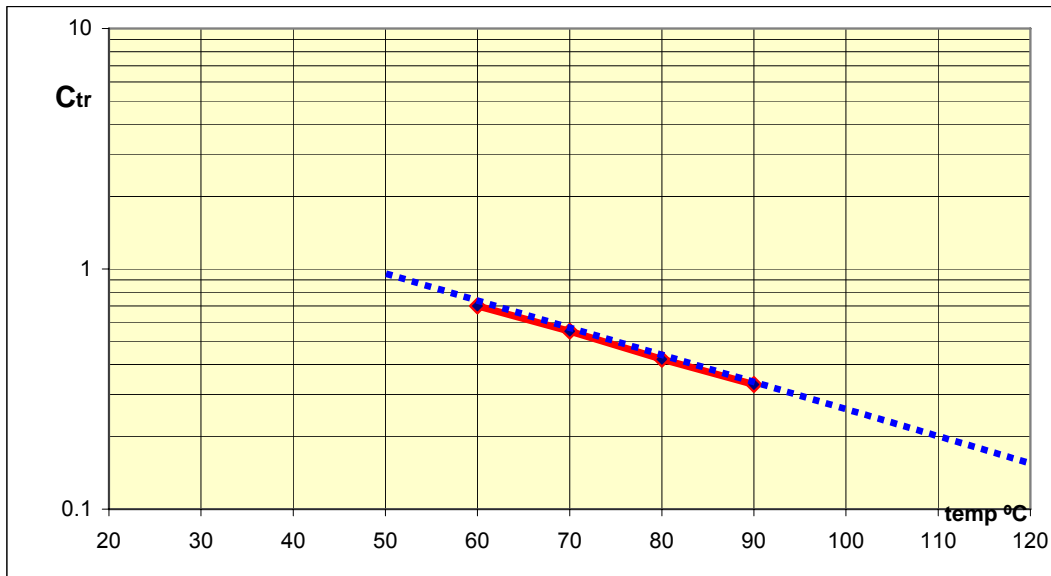


Figura 3.4 Constante de transferencia de cadena para el dodecanetriol en la polimerización de MMA a diferentes temperaturas, calculada en base a valores (línea en rojo) reportados en el Polymer Handbook 4th edition [referencia 5].

Es posible determinar [referencias 7 y 8] el efecto de las diferentes especies que pueden actuar como agentes de transferencia de cadena en la reacción y afectar el peso molecular del polímero sintetizado, en términos de las constantes de reacción y las concentraciones de los agentes de transferencia de cadena y del monómero, mediante la siguiente expresión:

$$\frac{1}{\nu} = \frac{1}{\nu_0} + C_{tr} \frac{[Tr]}{[M]} + C_M \frac{[M]}{[M]} + C_P \frac{[P]}{[M]} \quad (\text{Expresión 3.13})$$

donde ν es el grado de polimerización con agente de transferencia de cadena Tr ,
 ν_0 es el grado de polimerización sin agente de transferencia de cadena,
 calculado mediante la expresión 3.10.

$[Tr]$ la concentración del agente de transferencia

$[M]$ la concentración del monómero

$[P]$ la concentración del polímero

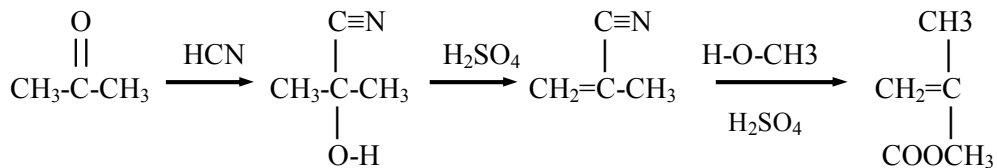
$[C_{tr}]$ la constante de transferencia a un agente específico

$[C_M]$ la constante de transferencia al monómero
 $[C_P]$ la constante de transferencia al polímero

C. CONTAMINANTES.

Todos los materiales, aún los clasificados de “alta pureza”, contienen cantidades pequeñas de contaminantes. Las impurezas químicas que pueden estar presentes en el monómero de MMA, se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Trazas de materias primas utilizadas para la síntesis del MMA: Metanol, agua, dióxido de sulfuro, acrilato de etilo y metil acrilato.
- Especies formadas como subproductos durante el proceso de síntesis del MMA: Acetona, metil acetato, metil formaldehído, dimetil éter, Metil α -oxiisobutirato, etc.



- Impurezas resultantes del almacenaje del MMA: peróxidos, formaldehído, etc.
- Inhibidores agregados al monómero para retardar las reacciones de polimerización del MMA durante su almacenamiento.
- Agua.
- Elementos inorgánicos. De estos son los metales de transición los que promueven la absorción de luz en magnitud apreciable tanto en la región visible como en la región del uv del espectro electromagnético. Los iones Fe^{3+} , Fe^{2+} , V^{3+} , V^{5+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , así como los derivados del Ti y Sn presentan intensas bandas de absorción en la región del visible como ya se indicó en el capítulo II. Estas especies en cantidades mayores a 100 ppb en conjunto, causan un incremento muy acentuado en la atenuación en las fibras ópticas tanto de dióxido de silicio como poliméricas.

El MMA disponible comercialmente en México es de grado tal que cumple con los requerimientos para ser utilizado como materia prima en la fabricación de fibras ópticas, por cuanto a que su contenido de elementos metálicos es de nivel inocuo. Sin embargo, es importante remover cuidadosamente los contaminantes orgánicos del monómero para obtener un polímero tan puro como sea posible con la transparencia requerida para la fabricación de fibras ópticas de baja atenuación.

Los procesos más comunes para la purificación del monómero de MMA antes de la polimerización son los siguientes:

- La adsorción por carbón activado remueve una buena parte de los contaminantes orgánicos y los inhibidores, aunque también se da la adsorción del mismo monómero por el carbón activado.

- La destilación, o mas eficientemente, la rectificación con al menos 25 platos teóricos, es el método reconocido como el mas efectivo para purificación del MMA ya que gracias a los coeficientes liquido-vapor y sólido-líquido correspondientes es posible separar los siguientes contaminantes:
 - o Metanol
 - o Acetona
 - o Metil acrilato
 - o Metil isobutirato
 - o Etil metacrilato
 - o Metil α -oxiisobutirato.

Aunque las especies químicas anteriores no presentan grupos cromóforos absorbentes de luz, actúan como difusores de la luz. Cuando se encuentran en concentración individual menor al 0.1 % en peso, ó menor al 0.3 % en peso conjuntamente, no afectan la temperatura de transición vítrea del polímero base y el impacto en la atenuación de una señal óptica transportada por el polímero es despreciable. El monómero obtenido comercialmente para este proyecto tiene trazas de estos compuestos en cantidad menor al 0.3% por lo que durante la parte experimental se consideró suficiente efectuar un lavado con solución básica para remover el inhibidor, seguido de remoción del agua residual con sulfato de cobre anhidro.

De los contaminantes descritos anteriormente y encontrados en el MMA grado industrial, son los inhibidores los que es indispensable remover pues afectan directamente la velocidad de la reacción de polimerización. Estos componentes químicos son adicionados al monómero para que reaccionen con los radicales libres generados durante el período de almacenamiento, impidiendo el crecimiento de cadenas poliméricas. Adicionalmente a esta función, los inhibidores pueden promover reacciones parásitas como es el caso de la hidroquinona que promueve la formación de oligómeros durante el período de inducción de la polimerización. Aún mas, dependiendo de su estructura química, los inhibidores pueden afectar la transparencia del polímero resultante como es el caso de aquellos que contienen estructuras aromáticas o metales de transición los cuales ya vimos en el capítulo II que sus electrones de transición generan intensas bandas de absorción.

El monómero residual es también un tipo de contaminante en el polímero de la FOP: Por un lado actúa favorablemente como plastificante en el proceso de manufactura de la fibra; pero por el otro, en el mismo proceso de fabricación promueve la formación de burbujas durante el calentamiento lo cual es indeseable ya que tiene los siguientes efectos negativos:

- El doble enlace presente en el monómero promueve la atenuación de la luz por absorción.
- La presencia de monómero genera zonas locales con diferente índice de refracción lo que promueve las pérdidas en una señal óptica por el mecanismo de difusión.
- Tendencia del monómero de migrar a la superficie de la estructura de la FOP provocando degradación en las propiedades mecánicas del polímero.

Agua.

El agua es otro contaminante crítico dentro del polímero para fabricación de FOPs. La influencia del agua contenida dentro del polímero tiene diferentes aspectos negativos para el desempeño óptico que se describen a continuación:

- Promueve la reacción hidrolítica del MMA durante la polimerización.
- Formación de burbujas por generación de vapor de agua durante el proceso de fabricación de la fibra que se efectúa a alta temperatura.
- Oscilaciones armónicas (sobretonos) de la vibración fundamental del enlace O-H dentro de la región del visible y el infrarrojo cercano. En la tabla 3.1 se da una relación de dichas armónicas.
- Además, la humedad no solo genera atenuación de la señal luminosa por absorción, sino también por el efecto de difusión.

Tabla 3.1 Bandas de absorción en la región del visible y el infrarrojo cercano por vibraciones armónicas de la vibración fundamental del O-H

No. De Armónica	Longitud de onda (nm)
5	614
5 + δ OH	562
4	748
4+ δ OH	674
3	1383

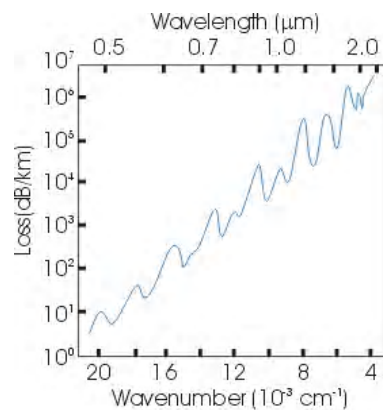


Figura 3.4 Espectro de absorción ilustrando las armónicas de la absorción del enlace Hidrógeno-Oxígeno reportados [referencia 18]

D. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL PROCESO DE SÍNTESIS.

Es un hecho observado que un aumento en la temperatura del medio incrementa la velocidad de reacción: A temperatura más alta las moléculas se mueven más rápido y hay mayor frecuencia de colisiones para producir la reacción. Cuantitativamente, la relación entre la velocidad a la que se desarrolla una reacción y su temperatura está determinada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

donde k = Constante de la velocidad de reacción

E_a = Energía de activación

R = Constante universal de los gases = 8.314 J/mol °K

A = Factor de frecuencia, específico de cada reacción.

Generalmente la ecuación de Arrhenius es utilizada en su forma logarítmica. Para el caso de la reacción de polimerización, cuya velocidad de propagación de cadena está determinada por el valor de k_p , indicada en la expresión 3.3, se tiene que:

$$\ln k_p = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

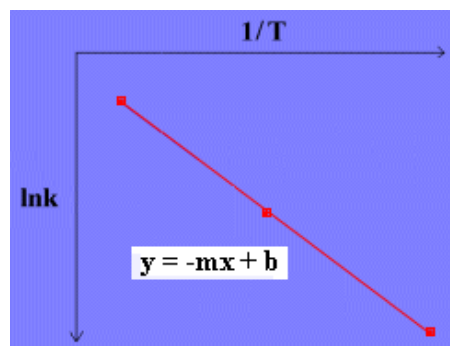
De esta forma, una gráfica de $\ln k$ contra $1/T$ produce una línea recta de la forma $Y=b+mx$,

donde $x = 1/T$

$Y = \ln k$

$m = -E_a/R$

$b = \ln A$



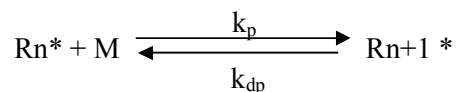
La ecuación de Arrhenius está basada en la teoría de las colisiones, la cual supone que las partículas deben colisionar tanto con la orientación correcta, como con la energía cinética suficiente para que los reactantes se conviertan en productos. Estrictamente hablando, la

ecuación de Arrhenius aplica a reacciones en fase gaseosa. Sin embargo, para una parte importante del proceso de polimerización esta teoría se ha demostrado experimentalmente que es aplicable.

La reacción de polimerización a alta temperatura conlleva serios problemas de control del proceso ya que siendo una reacción exotérmica y recordando la pobre capacidad de disipación de calor a través del monómero y del polímero generado, la energía liberada contribuye a incrementar la temperatura en microzonas locales, llevando al medio de reacción a un ciclo autoalimentado de incremento de temperatura-incremento de la velocidad de reacción que puede desembocar en un proceso descontrolado.

Con la variación de la temperatura del medio de la reacción, paralelo al problema de disipación del calor de reacción, tenemos otros efectos que impactan las características del polímero obtenido:

- La relación de las constantes de reacción cambia. Y como vimos en la expresión 3.10, el grado de polimerización o tamaño promedio de las cadenas poliméricas está relacionado directamente con la constante de propagación e inversamente con las constantes de disociación del iniciador y de terminación por lo que un polímero de peso molecular promedio a una temperatura determinada será diferente cuando su síntesis se efectúa a una temperatura distinta.
- Los modos de terminación de las cadenas en crecimiento se modifican con la temperatura. Por ejemplo, para la polimerización del MMA a temperaturas abajo de 50 °C, se ha reportado [referencia 16] que las terminaciones por desproporción son de magnitud similar a las terminaciones por combinación, pero a temperaturas mayores a 60 °C la terminación es predominantemente por desproporción.
- Otra consideración respecto a la reactividad del monómero con respecto a la temperatura, es la reversibilidad de la reacción en las reacciones de polimerización del doble enlace acrílico:



K_{dp} es la constante de la velocidad de depolimerización. A medida que la temperatura del medio de reacción aumenta, la velocidad de depolimerización se incrementa hasta alcanzar un punto en el que iguala la velocidad de polimerización.

La temperatura a la que ocurre la reacción completamente reversible se le llama Temperatura cielo (T_c). A esta temperatura ΔG de la reacción de polimerización es cero. Para el caso del PMMA la T_c reportada es de 198 °C [referencia 5].

E. CARACTERÍSTICAS DEL POLÍMERO BASE EN UNA FOP .

Tacticidad.

La tacticidad es determinada por el grado del ordenamiento de una estructura a nivel molecular y tiene relación con muchas propiedades del polímero; una de ellas es la temperatura de transición vítrea (T_g). Los polímeros con alta tacticidad tienden a formar microzonas cristalinas en el interior de su estructura las cuales tienen un comportamiento óptico parecido a una secuencia aleatoria de facetas, por lo que generan una alta difusión de la señal óptica. El polímero utilizado en la fabricación de fibras ópticas poliméricas debe ser completamente atáctico, es decir que tenga una estructura amorfa evitando la formación de regiones cristalinas.

Peso Molecular y Distribución del peso molecular.

El peso molecular promedio y la distribución del peso molecular determinan las propiedades de desempeño mecánico de un polímero. Si el peso molecular promedio es bajo, entonces un polímero tendrá propiedades mecánicas pobres y tendrá una resistencia mas baja a la temperatura. Un peso molecular promedio muy alto se traduce en una viscosidad tal que presenta complicaciones durante el proceso de manufactura pudiendo generar variaciones en el diámetro de la fibra y consecuentemente un aumento en las pérdidas ópticas.

Una distribución amplia del peso molecular es deseable ya que facilita el procesamiento del material polimérico. Sin embargo, esto implica que el polímero no es homogéneo, lo que puede significar la presencia de micro regiones de diferente densidad a lo largo de la fibra producida. En un caso extremo puede aún observarse incompatibilidad entre polímero de alto peso molecular y el mismo polímero de bajo peso molecular y sus oligómeros. La distribución de peso molecular afecta también a la temperatura de transición vítrea (T_g) para un polímero dado. Una T_g alta permite una temperatura más elevada de manejo en la fibra, pero al mismo tiempo incrementa las pérdidas ópticas por difusión de la señal. El efecto del peso molecular del polímero es una de las características estudiadas en el desarrollo de esta tesis. La discusión de los resultados obtenidos se da en el capítulo V.

Ramificaciones y entrecruzamiento de cadenas.

Para un determinado polímero, la existencia de ramificaciones de cadena corta, favorecen una estructura más amorfa; mientras que, las ramificaciones de cadena larga generan regiones cristalinas que incrementan la difusión material de una señal óptica viajando por el polímero. Adicional a ello, las ramificaciones de las cadenas principales en un polímero tienen enlaces más débiles por lo que, en presencia de calor, se degradan fácilmente. Por ello debe evitarse su formación durante la síntesis del polímero base.

Los enlaces de entrecruzamiento de cadenas son indeseables en polímeros para la fabricación de fibra óptica polimérica, ya que reducen su homogeneidad y restringen su procesabilidad.

De los puntos anteriores se deduce que no se pueden lograr todos los requerimientos con un polímero determinado ya que algunas propiedades son mutuamente excluyentes. Es por ello, que la selección de un polímero base no es sencillo, a veces teniéndose que decidir entre lograr un mejor desempeño óptico en detrimento de propiedades mecánicas o de resistencia a la temperatura y viceversa.

De los polímeros analizados en la tabla 2.3, es el PMMA el que presenta un mejor balance en sus propiedades mecánicas, desempeño óptico, costo de materiales y facilidad de proceso. Es por ello que se ha seleccionado para la manufactura de fibras ópticas poliméricas en este trabajo de tesis.

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A. OBJETIVOS DEL PROYECTO

Si bien el objetivo central de esta tesis es el desarrollo de una tecnología que permita la obtención de fibras ópticas poliméricas de alta calidad, las estrategias a seguir requieren la definición de objetivos de carácter más puntual. Por ello, planteamos como metas a seguir en nuestras estrategias de solución del problema planteado las siguientes:

- Seleccionar los materiales y reactivos adecuados, económicamente viables, para conformar una FOP con buena transparencia en la región visible del espectro electromagnético.
- Desarrollar un método de síntesis del polímero base, que permita obtener preformas poliméricas para la manufactura de fibras con características geométricas, mecánicas y ópticas axialmente homogéneas.
- Determinar los parámetros adecuados del proceso de estirado de las preformas sintetizadas que permitan obtener fibras ópticas con características dimensionales y ópticas similares a las disponibles comercialmente.

B. MATERIALES Y REACTIVOS.

En los capítulos anteriores se han sentado las bases para la selección apropiada de los reactivos y sistemas necesarios para lograr fibras ópticas capaces de satisfacer una serie de criterios generales prefijados. Tomando en consideración los criterios desarrollados, en este trabajo se seleccionaron los siguientes reactivos para la síntesis de los materiales necesarios para fabricar fibras ópticas poliméricas de poli-metil-metacrilato.

- Composición base del material para el núcleo: Metil metacrilato
- Modificador del índice de refracción del material para el revestimiento: n-butil metacrilato.
- Iniciador de alta temperatura: Tert butil peróxido, $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$.
- Iniciador de baja temperatura: Peróxido de laurilo, $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO})_2\text{O}_2$
- Agente de transferencia de cadena: 1-butanetiol, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$

El sistema general de trabajo para el logro de los objetivos planteados se ilustra esquemáticamente en el diagrama de flujo de la figura 4.1 y en la tabla 5.1 se da un resumen de las características de los materiales empleados.

El material base de las fibras ópticas es el poli-metil-metacrilato, escogido por tener la más alta transparencia entre los materiales comunes, y una temperatura de procesabilidad suficientemente baja que no requiere instalaciones especiales para su síntesis. En el anexo D se dan las características del MMA y en el anexo E las del PMMA, de donde se obtiene que para éste el índice de refracción es de 1.492; el polímero del n-butil metacrilato, con un índice de refracción de 1.483, fue seleccionado como modificador del índice de refracción del material base por su

relativa compatibilidad con el PMMA y porque su estructura molecular permite mantener la transparencia del material modificado suficientemente cercana a la del material base. La diferencia en el índice de refracción de estos dos materiales, aunque pequeña, modifica el índice de refracción permitiendo la fabricación de una fibra con apertura numérica adecuada para la transmisión de una señal óptica.

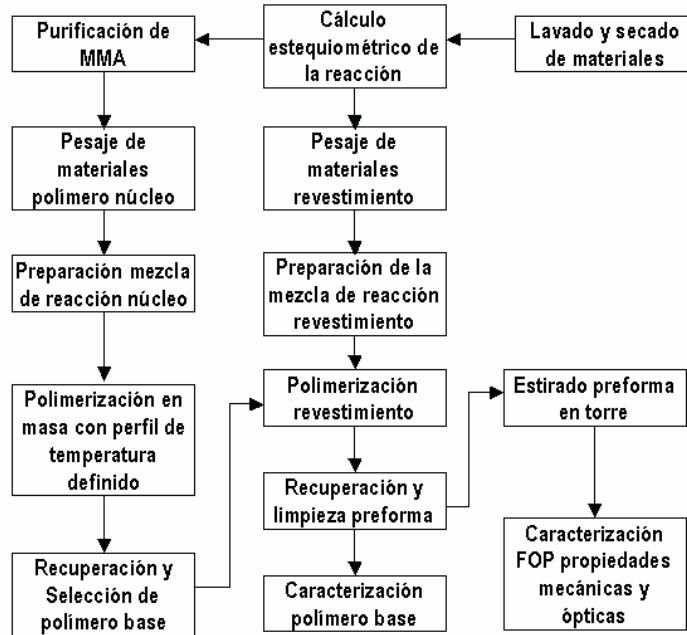


Figura 4.1 Diagrama de flujo de las etapas para obtener y caracterizar las fibras ópticas poliméricas

Tabla 5.1 Características generales de los reactivos empleados en la elaboración de los materiales sintetizados.

Sustancia	Fórmula química	PM	Densidad
Metil metacrilato	$H_2C=C(CH_3)CO_2CH_3$	100.12	0.936
n-Butil metacrilato	$H_2C=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3CH_3$	142	
Peróxido de laurilo	$(CH_3(CH_2)_{10}CO)_2O_2$	398.63	
tert-butil peroxide	$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$	146.23	0.796
1-butanetiol	$CH_3(CH_2)_3SH$	90.19	0.842

Se escogieron dos iniciadores para la polimerización del MMA; el *lauril* peróxido como iniciador de baja temperatura mostró ser apropiado para lograr una velocidad de polimerización moderada entre los 50°C y los 70 °C (tiene una vida media de 7.5 horas a 70°C), mientras que el tert-butil-peróxido trabaja de forma similar en el intervalo de los 90 a los 120 °C. Ambos iniciadores tienen estructuras moleculares con grupos de baja absorción óptica, resultando adecuados para cubrir los requisitos de transparencia establecidos para nuestros materiales. Como agente de transferencia se escogió el 1-butanetiol, que presenta una actividad moderada en el intervalo de temperatura entre los 50°C y la temperatura de ebullición del MMA (105°C), También este reactivo resulta apropiado para mantener baja la absorción óptica del material polimerizado.

La selección de reactivos mostró ser apropiada para mantener el control de la reacción con los perfiles de calentamiento escogidos, también permitió obtener las características correctas de pesos moleculares para los materiales polimerizados.

El desarrollo de la parte experimental para cada corrida siguió la secuencia ilustrada en la figura 4.1, partiendo del cálculo de la formulación de síntesis, hasta su verificación en el proceso de fabricación de la fibra óptica. En base a los resultados observados en cada ciclo, se planteó la modificación de la formulación de la mezcla de síntesis con el objetivo de optimizar cada etapa de los procesos involucrados. La fase experimental incluyó corridas de prueba para conocer al sistema y corridas de experimentación encaminadas a probar alguna hipótesis particular o para generar un conocimiento específico sobre alguno de los parámetros del proceso o de los materiales. El proceso global y la secuencia de avance fueron efectuados de acuerdo a lo ilustrado en la figura 4.2 donde se observa que el resultado obtenido en cada corrida se tomaba como retroalimentación para la planeación de la siguiente.

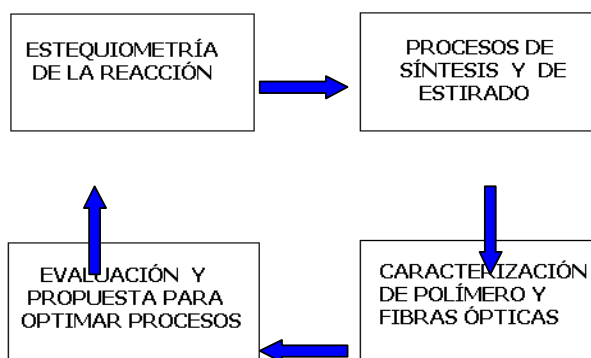


Figura 4.2 Secuencia de experimentación durante la optimización del proceso de fabricación de las fibras ópticas poliméricas.

En la planeación de una nueva corrida experimental, se consideraron los resultados obtenidos en la corrida previa, abarcando los siguientes aspectos:

- Peso molecular en número teórico.
- Síntesis del polímero como preforma determinando la presencia de burbujas.
- Procesabilidad de la preforma en torre de estirado
- Caracterización del producto:
 - Peso molecular del polímero por GPC.
 - Esfuerzo de tensión a la ruptura y elongación a la ruptura de la fibra óptica evaluada en máquina universal de tensión sobre probetas de 10 cm de largo.
 - Atenuación de una señal óptica a 665 nm transmitida por la fibra óptica obtenida.

De los resultados obtenidos en cada corrida experimental se tomó el modelo para diseñar el experimento siguiente, procurando resolver los problemas encontrados en la experimentación previa y optimizar las propiedades del producto.

Lo anteriormente descrito involucró desde la observación de las características de la mezcla de reacción durante el proceso de polimerización, hasta la evaluación del peso molecular del polímero por la técnica de cromatografía de permeación en gel y de las propiedades mecánicas del filamento obtenido en la torre de estirado.

Para asegurar la pureza de los reactivos antes y durante el proceso de síntesis, el primer paso de la secuencia de fabricación consistió en el lavado de los materiales y del equipo empleados con detergente libre de fosfatos. Se efectuó el lavado con enjuagues de agua desionizada primero y de alcohol isopropílico después. Los materiales fueron secados en un horno de alta temperatura, procurando el libre escurrimiento de cualquier resto de los líquidos empleados. Este procedimiento permitió que los materiales y equipos empleados nunca presentaran manchas de residuos indeseados. Se eliminó el inhibidor del monómero (hidroquinona) mediante el enjuagado con una solución de NaOH al 5% y con agua desionizada. El agua remanente en el monómero lavado fue extraída por absorción en sulfato de cobre anhidro durante 24 a 48 hs. Debido a los requerimientos de limpieza establecidos para los materiales empleados, se estableció el uso exclusivo de utensilios y recipientes empleados para la síntesis de los materiales producidos, evitando, de esta manera, la posibilidad de contaminación por especies extrañas al proceso. También se redujo al máximo el contacto de los materiales y equipos con polvo o agentes ambientales extraños durante su almacenamiento.

Después de determinar estequiométricamente la formulación de la mezcla de reacción se preparaba esta y se llevaba a cabo la reacción de polimerización vía radicales libre en masa, para obtener el material del núcleo, en el interior de reactores cilíndricos de vidrio. Para evitar contaminación por contacto con el medio ambiente y garantizar la pureza de los materiales, los tubos conteniendo la mezcla de reacción se sellaron con cinta teflón y se condujo la polimerización con baño de temperatura controlada.

La polimerización en masa del MMA promovida por la generación de radicales libres da lugar a un material 70-75 % sindiotáctico, pero debido a su estereo-irregularidad y sus voluminosos grupos laterales es amorfo, [referencia 21] de cadenas lineales cuya distribución de pesos moleculares se encuentra determinada por el tipo y las concentraciones de iniciador y de agente de transferencia seleccionados, así como por las condiciones bajo las cuales se realiza la polimerización, lo cual ya se analizó en la discusión del capítulo III. De esta manera, nuestra primera meta para el logro de los objetivos planteados fue la determinación de las concentraciones de los reactivos involucrados para lograr un material procesable para el estirado.

El polímero obtenido en forma de barra sólida conforma el núcleo de la preforma. Para completar su fabricación, el revestimiento de la preforma se aplicó sobre el núcleo como una capa de un copolímero equimolar de n-butil metacrilato y MMA. Dicha aplicación se efectuó mediante recubrimiento por inmersión del material del núcleo en una solución del copolímero en MMA al 20 %, efectuando su secado en un horno a 90°C. El espesor del recubrimiento se determinó por cambio de peso de la barra recubierta estimándose en el intervalo de 0.2 a 0.3 mm. El n-butil

metacrilato actúa como modificador del índice de refracción del MMA, resultando su selección apropiada pues se da una buena compatibilidad entre ambos materiales. La preforma así obtenida mostró ser también apropiada para obtener las fibras deseadas mediante el estirado correspondiente.

C. EQUIPO.

Entre las principales dificultades para efectuar la polimerización por radicales libres en masa para la obtención de los materiales que constituyen a la fibra, como ya se discutió en el capítulo anterior, se encuentra la baja tasa de transferencia del calor de reacción liberado lo cual es un aspecto crítico durante la etapa de mayor velocidad de la reacción (ver figura 2.14) y las dificultades para mantener una mezcla homogénea sin un sistema de agitación. Los principales problemas generados por estas características del proceso son la formación de burbujas como las ilustradas en la figura 4.3 y la inhomogeneidad en la distribución de pesos moleculares que da lugar a variaciones importantes de las características termomecánicas de los materiales dentro de la misma preforma. Dichas variaciones de la distribución de pesos moleculares pueden afectar la estabilidad del proceso de estirado y las propiedades mecánicas de las fibras producidas.

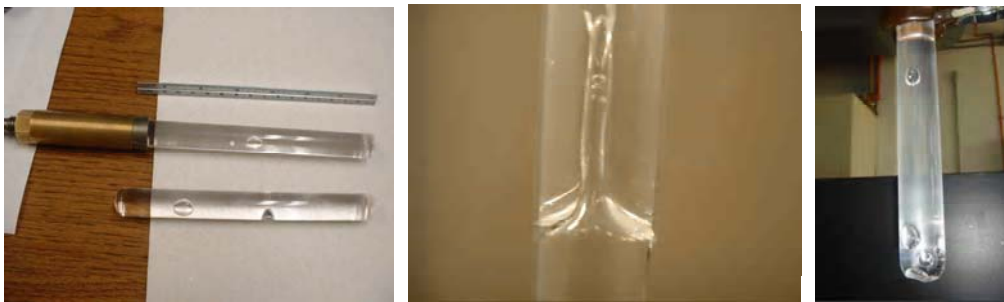


Figura 4.3 Ejemplos de preformas con polímero que generaron burbujas durante la reacción de síntesis.

En la polimerización por masa, la etapa final de la reacción se encuentra limitada por la baja difusividad de los reactivos dentro de la matriz polimérica. Esto limita el grado de conversión dando lugar a la presencia de monómero residual en los materiales obtenidos, este monómero se evidencia en la formación de burbujas durante el calentamiento en la etapa de estirado (figura 4.4). A fin de evitar el problema de monómero residual en el polímero sintetizado, se han propuesto varias soluciones entre las que se encuentra la de subir la temperatura de reacción durante la fase final de la polimerización, con objeto de aumentar la movilidad de los reactivos y permitir su incorporación a las cadenas poliméricas en crecimiento. Otra solución es la de efectuar la polimerización bajo una presión mayor que la atmosférica, aunque esto involucra el uso de un reactor de pared con resistencia mecánica acorde con la presión a la que se lleve a cabo la reacción.

En el caso de este trabajo, la propuesta que mejores resultados arrojó fué el utilizar una mezcla de iniciadores, uno para actuar a baja temperatura y otro para trabajar a alta temperatura. Así,

después de preparar la mezcla, la reacción se inicia a una temperatura media donde actúa principalmente el iniciador de baja temperatura llevando la reacción a una velocidad razonable. Bajo esta estrategia, al avanzar el grado de reacción y entrar en la etapa de autoaceleración, (ver figura 2.14) la temperatura del medio se abate a tal punto que permite controlar adecuadamente la disipación del calor generado durante la polimerización. En estas condiciones la velocidad de reacción disminuye permitiendo un control adecuado de las condiciones del proceso. Una vez que la conversión del monómero a polímero ha avanzado a un punto tal que la viscosidad alcanzada por el material dificulta la difusividad del monómero, es decir se ha alcanzado la etapa III ilustrada en la figura 2.14 y que corresponde al final de la polimerización, el medio de reacción se lleva a una temperatura por encima de la T_g del material para que las cadenas poliméricas permitan al monómero, que aún queda restante, difundirse hacia los centros de reacción. En esta última etapa la generación de radicales libres se efectúa a cargo del iniciador de alta temperatura.



Figura 4.4 Aparición de burbujas en el cuello de la preforma al pasar por el horno de calentamiento de la torre de estirado causadas por evaporación de monómero residual en el polímero de la preforma.

Para la solución de los problemas de generación de burbujas durante la reacción de síntesis de los materiales para las preformas, se propone el diseño de un sistema que, aunque razonablemente cerrado, permite la transferencia de material entre un reactor de prepolimerización y los reactores de tubo de vidrio en los que termina la reacción. La figura 4.5 esquematiza dicho sistema.

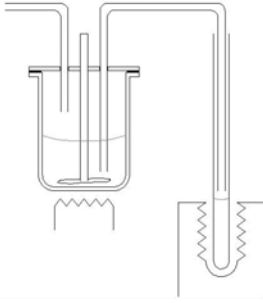


Figura 4.5 Esquema del sistema para lograr materiales con composición homogénea: La mezcla de reacción se alimenta a un reactor cerrado con sistema de agitación hasta que se alcanza un grado de prepolimerización definido. Posteriormente se transfiere a los reactores definitivos para completar la polimerización hasta un grado de conversión con monómero residual mínimo.

Con el sistema descrito la polimerización se lleva hasta la etapa de la reacción en que la mezcla de reacción llega al límite de viscosidad manejable, cuando aún es suficientemente fluida para poder garantizar su homogeneidad mediante la agitación de los reactivos en el reactor cerrado. Al término de dicha etapa el material prepolimerizado es transferido hacia los reactores de tubo de vidrio inmersos en un baño de temperatura homogénea controlada. El diseño de este sistema se ilustra en la figura 4.7. Esta estrategia nos ha permitido sintetizar materiales más homogéneos que los obtenidos mediante la polimerización efectuada en su totalidad en los reactores tubulares.



Figura 4.6 Baño térmico para el control de la temperatura durante la reacción de síntesis del PMMA.

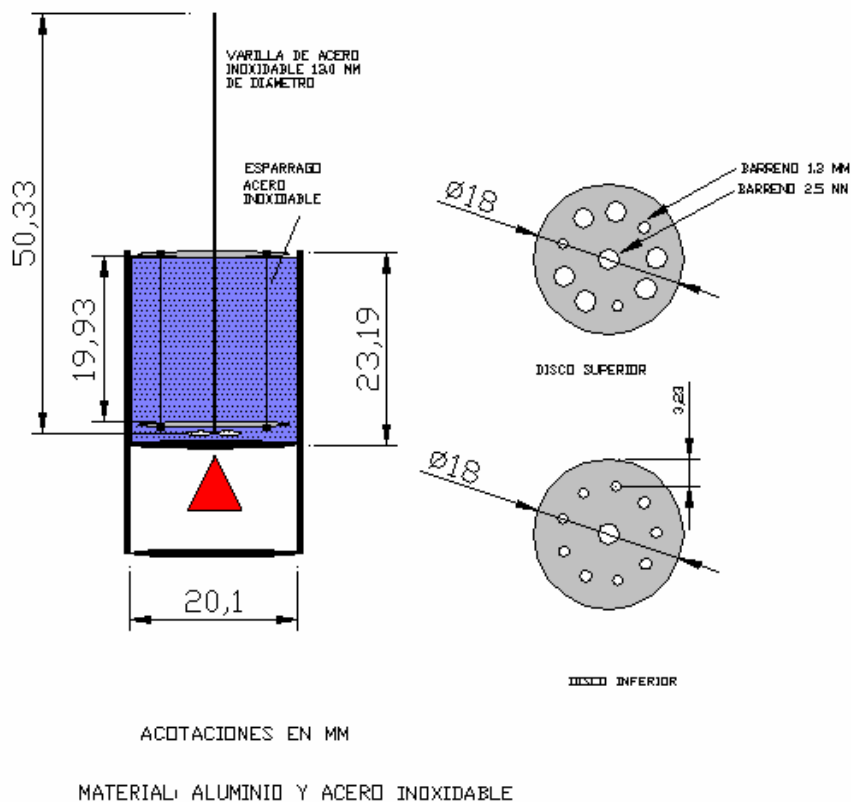


Figura 4.7 Diagrama del baño térmico para el control de la temperatura durante la parte final de la reacción de síntesis del PMMA.

La primera etapa de la polimerización tiene por objeto la obtención de una mezcla homogénea con una movilidad intermolecular reducida, que previene la formación de especies con densidad diferente (monómero y polímero) y su consecuente separación por precipitación de la más densa, observada en sistemas de lenta polimerización.

En la segunda etapa de la reacción, un medio circundante con capacidad suficiente para disipar el calor generado durante la reacción y el estricto control del perfil de temperatura adecuado, permiten llevar la velocidad de reacción en nivel suficientemente reducido para evitar la evaporación de monómero en el seno del material en formación y la consecuente formación de burbujas incapaces de migrar hacia la superficie por la alta viscosidad de la mezcla. En la figura 4.8 se ejemplifica el perfil de temperatura típico utilizado en las corridas experimentales de este proyecto y su correspondencia con las diferentes etapas de la reacción mencionadas en el capítulo anterior e indicadas en la figura 2.14.

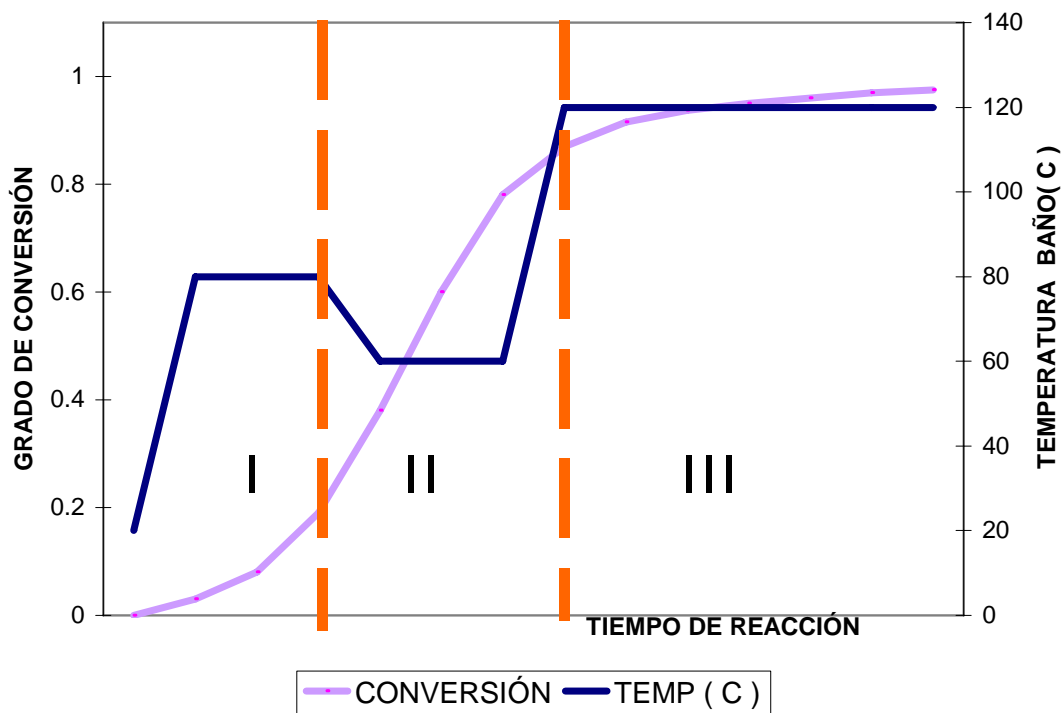


Figura 4.8 Perfil de temperatura durante la reacción y correspondencia con las etapas típicas de la polimerización.

Como ya se explicó anteriormente, una vez consolidado el material por un alto grado de conversión de monómero a polímero, se incrementa la temperatura del medio de reacción para lograr el consumo casi total del monómero restante en el sistema. Un calentamiento por encima de la temperatura de transición vítrea del material obtenido permite reducir la concentración de monómero residual a niveles que permiten el proceso de estirado sin generación de burbujas. La distribución de pesos moleculares de los materiales producidos mediante este método tienden a ser multimodales, como se aprecia en la gráfica del análisis por GPC ilustrada en la figura 4.9; sin embargo, después de haber procesado en la torre de estirado múltiples preformas, esta característica mostró ser conveniente para un mejor comportamiento reológico del material durante el estirado.

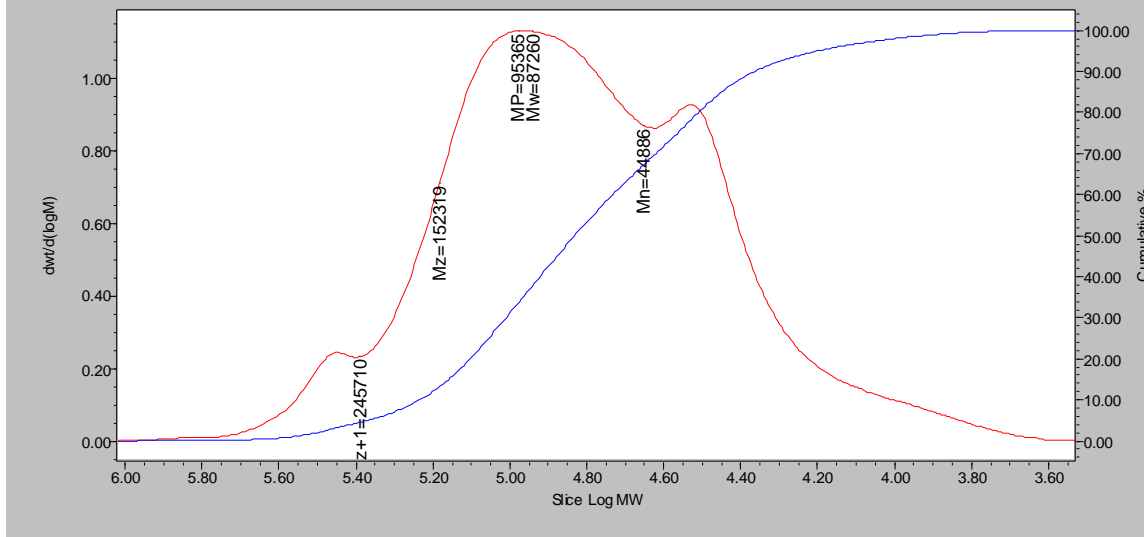


Figura 4.9 Gráfica obtenida por GPC del MMA en una preforma sintetizada en dos etapas, utilizando mezcla de iniciadores, apreciándose una distribución multimodal en el peso molecular del polímero.

Al finalizar el proceso de síntesis, los materiales producidos por polimerización en masa en el interior de reactores cilíndricos sufren grandes esfuerzos durante su enfriamiento debido a las diferencias en los coeficientes de expansión térmica de los diferentes materiales involucrados: El reactor que es de vidrio y el polímero. Esto promueve diversas fracturas del material, desde superficiales a internas o totales y desde las pequeñas difundidas en una zona amplia del material, a grandes y localizadas en una zona limitada (figura 4.10). Estas fallas mecánicas en la estructura del polímero generan problemas importantes cuando se trata de aplicar una capa adicional sobre el material base obtenido, como es el caso cuando se quiere agregar el revestimiento de la fibra. Las fracturas son caminos de difusión de materiales que promueven la contaminación del polímero base; también actúan en detrimento de las propiedades mecánicas de las fibras producidas. Adicional a esto, la existencia de fracturas internas en la preforma son puntos potenciales de falla por ruptura durante el proceso de estirado.

Una vez finalizada la reacción de síntesis, al efectuar el enfriamiento del reactor conteniendo el PMMA, los esfuerzos generados en el material como resultado de su contracción inhomogénea generan la fractura del material por dos razones principales; el material ha adquirido una rigidez apreciable y el reactor que lo contiene constriñe su forma de manera homogénea, principalmente cuando la rapidez de enfriamiento es elevada. Para evitar el daño mecánico en la estructura de la preforma, se aplicó la práctica de fracturar o debilitar, con una punta de diamante, la pared del tubo de vidrio empleado como reactor después de concluida la reacción pero antes de enfriarse el material (figura 4.11). De esta manera, los esfuerzos asociados con la deformación del material durante su enfriamiento rompen las paredes del reactor liberando la tensión interna antes que el polímero se dañe.

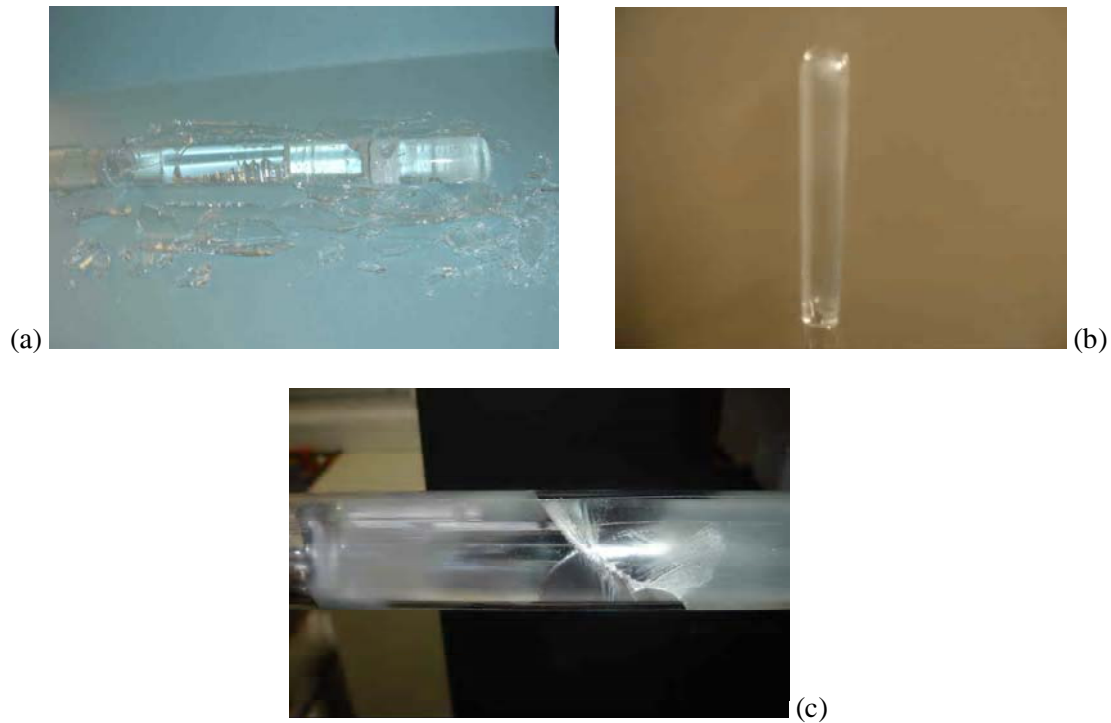


Figura 4.10 Fracturas en el polímero de preformas que aparecen al ser enfriado el reactor después del proceso de síntesis. En la fotografía (a) aparece una fractura total en el reactor de vidrio y fracturas superficiales en la matriz polimérica de la preforma. En la fotografía (b) aparecen microfracturas que se visualizan como opacidad en el material polimerizado. La fotografía (c) presenta una preforma con ambos tipos de fractura.

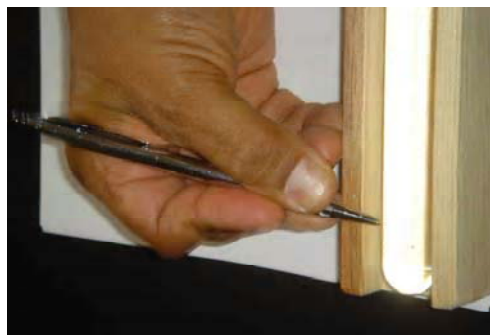


Figura 4.11 Tratamiento mecánico con cortador de diamante en el reactor tubular de vidrio al finalizar el proceso de síntesis estando aún caliente para evitar fracturas en el polímero durante su enfriamiento.

Fabricación de las preformas.

En su estructura más simple, con índice de refracción escalonado, una preforma para fibra óptica presenta dos materiales dispuestos concéntricamente; el interno constituirá el núcleo de la fibra y el externo su revestimiento. El índice de refracción del revestimiento deberá ser menor que el del

núcleo para conferir a la fibra su capacidad de confinar dentro de su estructura la luz transmitida. El material empleado para el núcleo debe ser de mayor transparencia, pues la mayor parte de la potencia transmitida viaja por esta estructura.

En este trabajo se probaron dos métodos para la obtención del revestimiento: El primero consistió en rodear al núcleo, previamente polimerizado en forma de barra, por la mezcla de la reacción de síntesis del material del revestimiento. En el segundo, el material que conforma el revestimiento, ya polimerizado, se disolvió en un solvente volátil, aplicando esta mezcla como un recubrimiento sobre el núcleo y removiendo posteriormente el solvente por evaporación en un horno.

Empleando el primer método descrito, la polimerización del revestimiento sobre el núcleo, enfrenta problemas más serios que los de sintetizar una barra uniforme. El núcleo, polimerizado previamente, tiende a ser disuelto por el monómero empleado en la síntesis del revestimiento, por lo que es muy difícil mantener la geometría homogénea deseada para el sistema. En esta disolución interfacial los reactivos migran de manera no homogénea al interior del material ya polimerizado ni se concretan las proporciones estequiométricas apropiadas para permitir la reacción en la zona de mezclado bajo los parámetros deseados y, en consecuencia, se generan distribuciones indeseadas de pesos moleculares y se favorece la presencia de una gran cantidad de monómero residual en la interfaz entre los dos materiales poliméricos.

Adicionalmente, el reducido espacio entre el núcleo y la pared del reactor limita la movilidad de la mezcla reaccionante por lo que se promueve la formación de burbujas en el revestimiento y en la interfaz núcleo-revestimiento como se ilustra en las preformas de la figura 4.12.

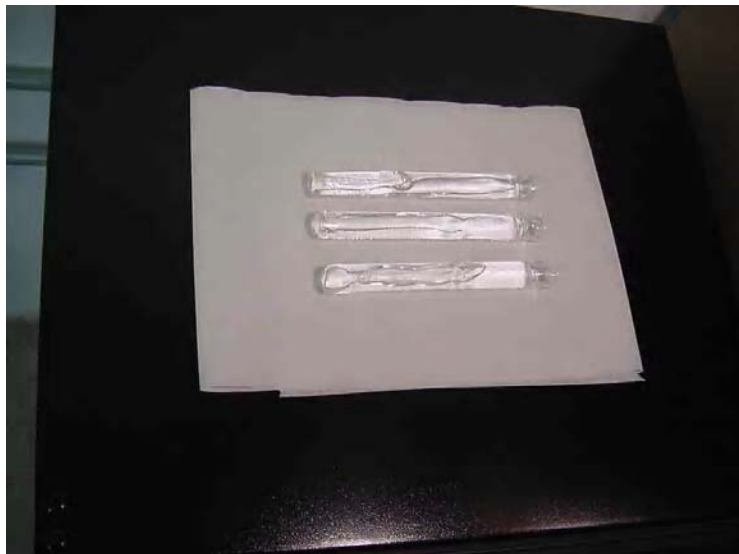


Figura 4.12 Preformas que generaron burbujas en la periferia después del proceso de aplicación del revestimiento en reacción sobre el núcleo polimerizado previamente.

La técnica con mejores resultados para la aplicación del revestimiento en las preformas consistió en aplicar el revestimiento como una capa delgada de un copolímero disuelto en el monómero de MMA en una proporción de 2 a 1 en peso. Este sistema presenta un mayor riesgo de introducción de contaminantes en el revestimiento y en su interfaz con el núcleo, pues su implementación se efectúa necesariamente en sistemas abiertos, exponiendo el material del revestimiento a los contaminantes ambientales. Siendo el recubrimiento suficientemente delgado, la evaporación del monómero utilizado como solvente se efectúa con gran eficiencia, debido a la alta viscosidad de la mezcla lo cual evita la incorporación de monómero en el seno del material del núcleo en la preforma.

Estirado de la preforma.

La torre de estirado desarrollada en el laboratorio de fibras ópticas del CFATA, que se ilustra en las fotografías de la figuras 4.13 y 4.14 permite el estirado de preformas con una gran estabilidad en el diámetro de la fibra cuando la sección de la preforma posee características termomecánicas y dimensionales axialmente uniformes. Partiendo de un material homogéneo a estirar, la estabilidad del proceso es lograda por un sistema mecánico optimizado para reducir el juego entre los elementos móviles en la transmisión de movimientos a los diferentes elementos, y un sistema de control por computadora que garantiza la estabilidad de los motores que accionan los mecanismos de alimentación de la preforma y jalado de la fibra en una parte en 4000.

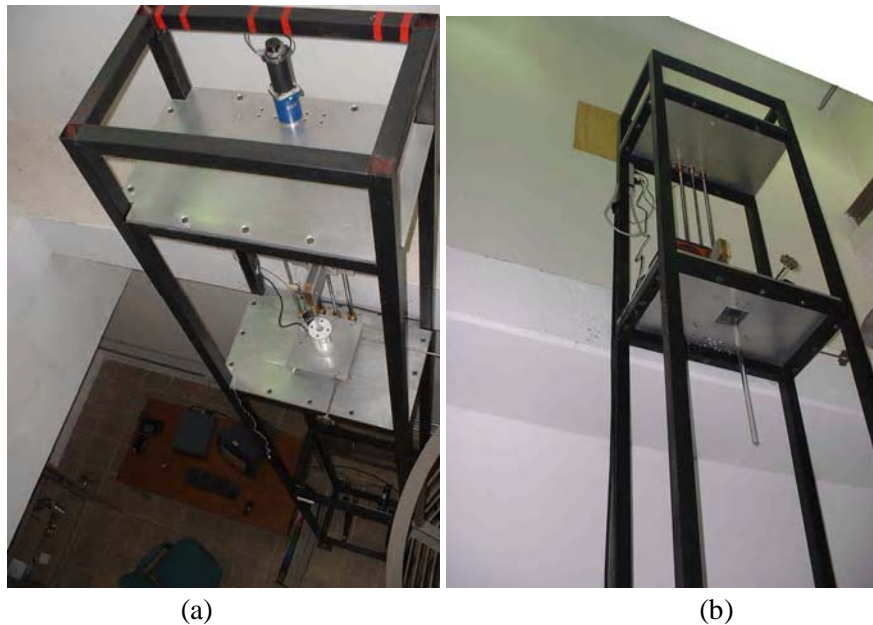


Figura 4.13 parte superior de la torre de estirado: (a) Mostrando el motor de alimentación de la preforma en el primer nivel y el horno de calentamiento en el segundo nivel. (b) Preforma de PMMA alimentada en la sección del horno de calentamiento y preparada para su estirado.



Figura 4.14 Parte inferior de la torre y traccionador.

Una estimación, conservadora, del funcionamiento del sistema de alimentación garantiza que la relación de diámetros instantánea entre la fibra y la preforma se puede estabilizar dentro de un 0.5% de variación máxima durante el proceso de estirado.

Las principales fuentes de inestabilidad en esta etapa se encuentran asociadas con las variaciones axiales de las características termomecánicas de la preforma, ya sean intrínsecas, es decir, asociadas con variaciones en las características reológicas de los polímeros o aquellas inducidas por fluctuaciones en la temperatura del material en el cono de estirado, de diverso origen. Una manera de minimizar la inestabilidad del proceso consiste en la introducción de un monitor de diámetro que retroalimente el control de la velocidad de extracción de la fibra para mantener constante el valor del diámetro. La retroalimentación propuesta se realiza por la computadora en un lazo de control independiente del empleado para controlar la temperatura del horno de reblandecimiento y del motor de alimentación de la preforma, actuando básicamente en el motor que tracciona la fibra a la salida del horno.

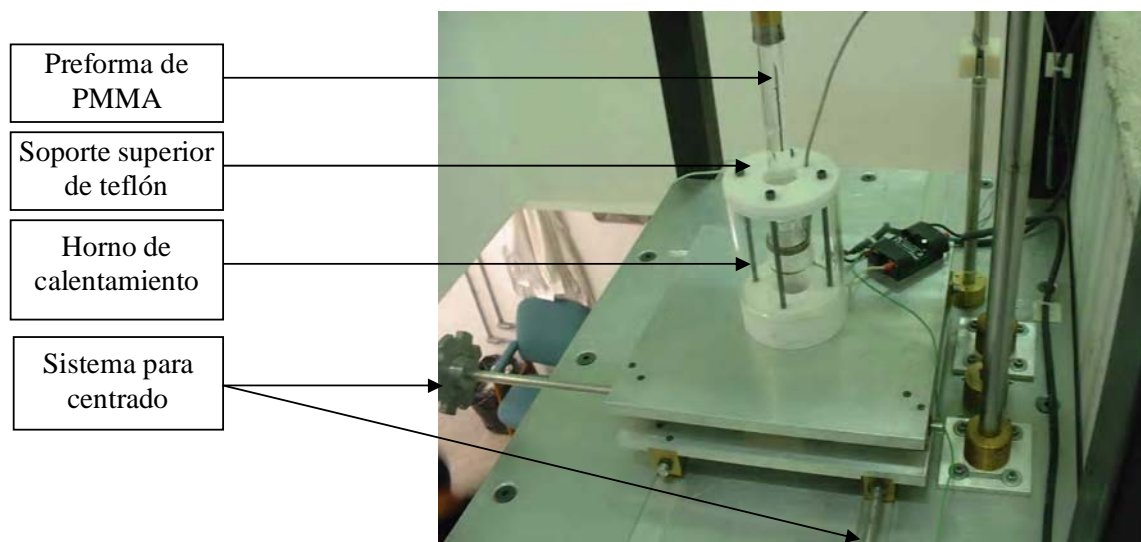


Figura 4.15 Zona del horno de calentamiento de la torre de estirado.

Para la introducción de la preforma al horno de reblandecimiento, ésta se sujeta, mediante una mordaza de cerrado concéntrico, a una plataforma acoplada a un tornillo sin-fín, de paso reducido

(40 hpp), cuyo desplazamiento vertical y rectilíneo es definido mediante un par de chumaceras de desplazamiento axial que corren sobre un par de barras cilíndricas de acero templado. El tornillo sin-fín es accionado por un servo-motor que trabaja a 280 watts y a una velocidad máxima de 6500 rpm. La velocidad del motor se reduce en un factor de 50 con un moto-reductor acoplado directamente a su eje. La velocidad final del tornillo sin-fin se puede variar de manera estable entre 6 y 130 rpm. Como resultado de ello, la introducción de la preforma en el horno se efectúa con velocidades lineales en el intervalo de 3.8 a 82.5 mm/min. La estabilidad del movimiento se puede determinar mediante la observación de la señal enviada al controlador por un "encoder" acoplado con el motor, con una precisión de 1 parte en 4000.

En cuanto al sistema de calentamiento de la preforma, éste se construyó soportando concéntricamente dos tubos de vidrio pyrex entre dos soportes circulares de teflón. El tubo de vidrio interno soporta una resistencia de calentamiento de 60 watts, capaz de elevar la temperatura a 250 °C en la zona central de calentamiento. Aunque el anillo de calentamiento (de unos 25 mm de altura) obstruye parcialmente la vista de la preforma en su interior, es posible observar el proceso de estirado de la misma con bastante claridad, permitiendo la inspección visual del proceso en la zona de mayor interés, la de formación del cuello de estirado.

El horno se fijó a una plataforma con desplazamientos en dos ejes perpendiculares para el centrado de la preforma en el tubo interno del horno (ver figura 4.15, fotografía detallando la zona de soporte del horno de calentamiento).

Tanto el mecanismo de movimiento de la preforma como el horno de reblandecimiento en su plataforma de centrado fueron fijados a la torre a través de dos placas de aluminio, con objeto de reducir la vibración en el sistema.

Para el jalado de la fibra estirada fue construido un mecanismo de tres poleas acopladas con una banda dentada que se presiona en una sección contra un disco de aluminio de superficie lisa de 165 mm de diámetro (figura 4.14). Una de las poleas se encuentra motorizada, y mueve el disco de aluminio por fricción con la banda, de tal manera que disco y banda se mueven de manera congruente, sin deslizamiento, en la región de contacto. La fibra es jalada al quedar atrapada entre la banda y el disco de aluminio. Es posible ajustar la presión de la banda sobre el disco y en consecuencia, la presión de amarrado de la fibra entre banda y disco desplazando una de las poleas no motorizadas. El motor para el movimiento del sistema de jalado también se encuentra acoplado con un moto-reductor que reduce en un factor de 20 su velocidad. La velocidad de jalado de la fibra queda determinada esencialmente por el diámetro de la polea motorizada, y la velocidad de giro del disco de aluminio; la velocidad efectiva de jalado es posible variarla de manera estable entre 2.4 y 51 m/min. La estabilidad del movimiento también se puede estimar mediante la señal enviada por el encoder correspondiente al controlador.

Los elementos del sistema de jalado se montaron sobre una placa de aluminio, y el sistema completo fue fijado al piso, evitando el acoplamiento mecánico con la torre para minimizar la transmisión de vibraciones entre ambas estructuras. El enrollado de la fibra se realiza con control de la tensión a la salida del sistema de jalado, estando el enrollador también aislado mecánicamente de los demás elementos del sistema.

La experiencia ganada con este proyecto y los complementarios que llevaron a la puesta en marcha del sistema de fabricación de preformas y el estirado de las mismas, nos coloca en una situación ventajosa en el país, y aun en el ámbito internacional, pues la tecnología desarrollada es de reciente incorporación tanto en el ámbito de la investigación básica, como en el del desarrollo tecnológico.

D. CARACTERIZACIÓN.

El polímero del núcleo fué caracterizado en las siguientes propiedades con las técnicas indicadas a continuación:

Temperatura de transición vítrea.

Se utilizó un equipo TA DSC (Differential Scanning Calorimetry) modelo 2920 con atmosfera de nitrógeno. Esta evaluación se aplicó de forma exclusiva a los polímeros obtenidos en los primeros experimentos de síntesis para verificar que el comportamiento térmico del polímero obtenido fuera estable en el intervalo de temperatura de proceso en la torre de estirado.

Peso molecular promedio y distribución de peso molecular.

El análisis se efectuó por la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel, disolviendo el polímero en THF y aplicando un flujo de elución de 1ml/min. Este análisis se aplicó en muestras del material del núcleo tomadas de diferentes zonas de las preformas obtenidas en las primeras cinco series de síntesis. El polímero de PMMA sintetizado se muestreo de la preforma como se explica a continuación:

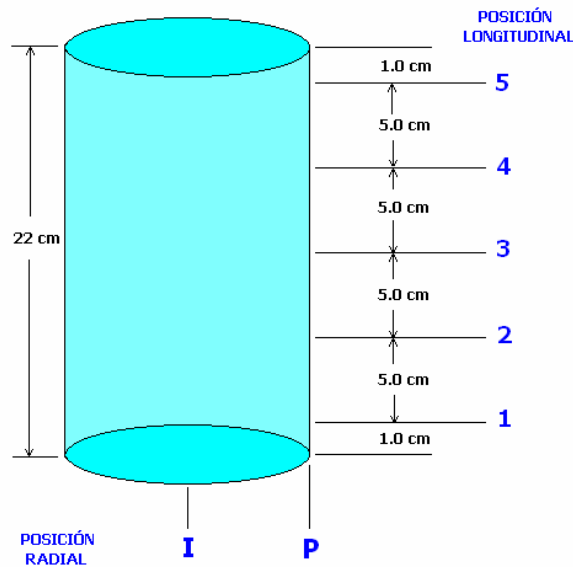


Figura 4.16 Esquema de las zonas para determinar el muestreo del polímero en la barra de PMMA para evaluación del peso molecular y distribución del peso molecular por GPCTA

A fin de determinar la homogeneidad del peso molecular promedio y la distribución del peso molecular se analizaron muestras tomadas en diferentes secciones de las preformas, obtenidas en las primeras cinco corridas de polimerización, como se indica en el diagrama de la figura 4.16. En posteriores experimentos, después de definir la estequiometría, fijar las variables del proceso de síntesis y dado que las evaluaciones determinaron homogeneidad tanto radial como longitudinal del peso molecular promedio y de la distribución del peso molecular dentro de las preformas, se tomó el muestreo de la zona 3P como representativa para determinar el peso molecular del polímero y la distribución del peso molecular de la preforma.

Comportamiento reológico en el proceso de estirado.

Las preformas de PMMA sintetizados bajo diferentes formulaciones y condiciones de reacción se procesaron en la torre de estirado del laboratorio de fibras ópticas del CFATA. En esta fase se efectuó una evaluación de tipo visual para determinar el grado de procesabilidad del polímero de la preforma. En este aspecto se determinó básicamente la temperatura del horno para lograr el reblandecimiento de la preforma a un punto tal que permitiera su estirado a una velocidad constante, la misma velocidad de estirado constituyó un parámetro de evaluación de la calidad del polímero de la preforma.

El segundo aspecto a observar durante el proceso consistió en anotar la generación de burbujas en el cuello de estirado durante el proceso de estirado de la preforma. La existencia de burbujas se asoció con la presencia de monómero residual dentro de la matriz del polímero y una ausencia de burbujas fué asociada con una síntesis de conversión más completa, cercana al 100 %.

Evaluación del monómero residual en la preforma.

A fin de determinar la influencia del monómero existente en el polímero durante el proceso de estirado, se evaluó la concentración de monómero residual en una preforma de la serie 10. La determinación se efectuó por cromatografía de gases, en un cromatógrafo HP modelo 5890, con flujo detector FID (ionización de flama) utilizando helio de alta pureza como medio de arrastre a 1 ml/min.

Resistencia a la tensión mecánica y elongación a la ruptura.

La evaluación de la resistencia a la tensión se efectuó en una máquina de tensión universal marca Zwick, modelo Z010, con celda de carga hasta 10000 N. Se determinó la elongación del polímero en probetas de 10 cm con uso de extensómetros. Ver la figura 4.17.

Mediante estas determinaciones fué posible establecer las siguientes características en cuanto a propiedades mecánicas de las fibras ópticas obtenidas:

- Comportamiento del esfuerzo de tensión contra elongación.
- Esfuerzo de tensión a la ruptura
- Elongación a la ruptura

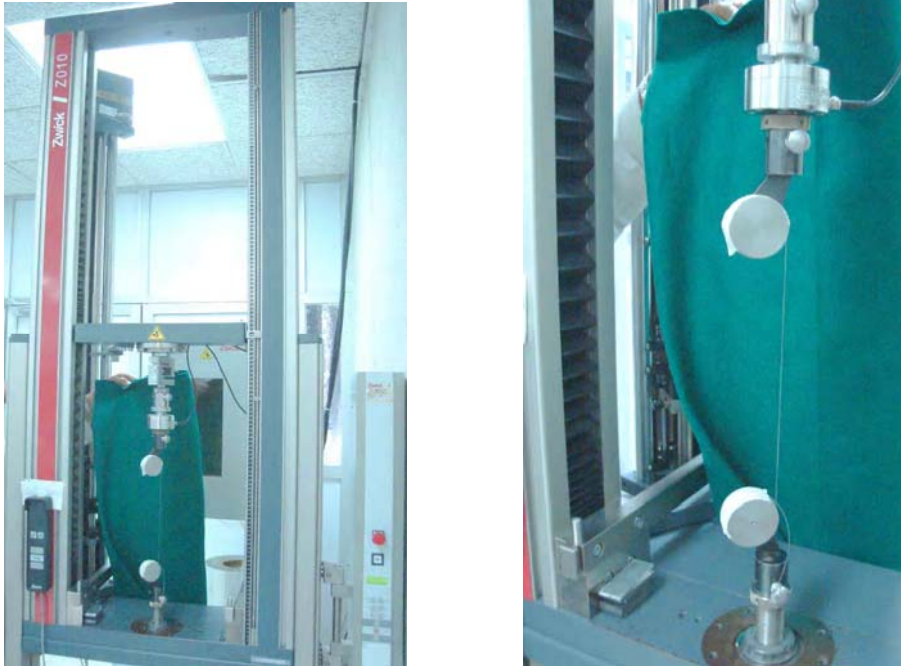


Figura 4.17 Evaluación de las propiedades mecánicas de las fibras ópticas obtenidas en probetas de 20 cm en máquina de tensión universal Zwick.

Con las gráficas esfuerzo de tensión – elongación obtenidas también se identifica la zona de comportamiento elástico y la zona de comportamiento plástico de una fibra típica de PMMA obtenida.

Asimismo, con estos datos es posible también determinar el módulo de Young en la zona de comportamiento elástico.

Evaluación de la atenuación en señal óptica transmitida a 665 nm.

Para determinar la atenuación por unidad de longitud se utilizó la técnica de corte (Cut-back). Se utilizó una fuente LED con emisor a 665 nm, marca FOTEC, modelo FS310 y un sensor de potencia, marca FOTEC, modelo FM300.

El acoplamiento de los extremos de fibra óptica polimérica a los equipos se efectuó con conectores tipo HFBR 4501 de Agilent (Figura 4.18). La determinación de pérdida en la intensidad de la señal óptica se efectuó en una longitud base de 10 m por el método de corte (cut-back). En el anexo F se describe con mayor detalle el procedimiento de medición para determinar la atenuación de las fibras ópticas poliméricas por este método.



Figura 4.18 Conectorización de los extremos de fibra óptica para la evaluación de las propiedades ópticas.

Evaluación de la apertura numérica.

Una de las características importantes en el desempeño de las fibras ópticas es la apertura numérica. Para determinarla de manera aproximada, se evaluaron muestras de las fibras obtenidas siguiendo el procedimiento descrito a continuación.

Se utilizó un laser He-Ne con emisión a 632.8 nm y un sensor de área grande Anritsu modelo ML90001A con detección en el intervalo de 600 nm a 1700 nm.

Los extremos de una muestra de fibra óptica polimérica de 200 cm de longitud se conectorizan mediante el método de la placa caliente (ver detalle de preparación de los extremos de la fibra óptica polimérica en el anexo F). Uno de los extremos conectorizados se fija a 20 mm del detector de área grande (figura 4.19) y el otro extremo se monta sobre una base alineada con la fuente de potencia óptica. Se determina, para diferentes distancias (L) del extremo de la fibra de salida al detector, la intensidad de la señal óptica, calculando con la distancia L , el ángulo correspondiente del cono de aceptación (figura 4.20). En la figura 4.21 se da el arreglo general de medición para determinar la apertura numérica de la fibra.

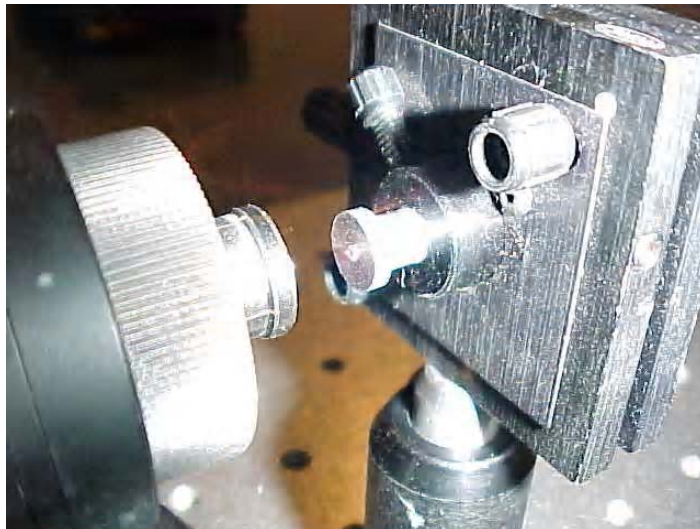


Figura 4.19 Conectorización y acoplamiento del extremo de fibra óptica hacia el detector de potencia óptica.



Figura 4.20 Conectorización del extremo de fibra óptica en la base con variación del ángulo de alineamiento.

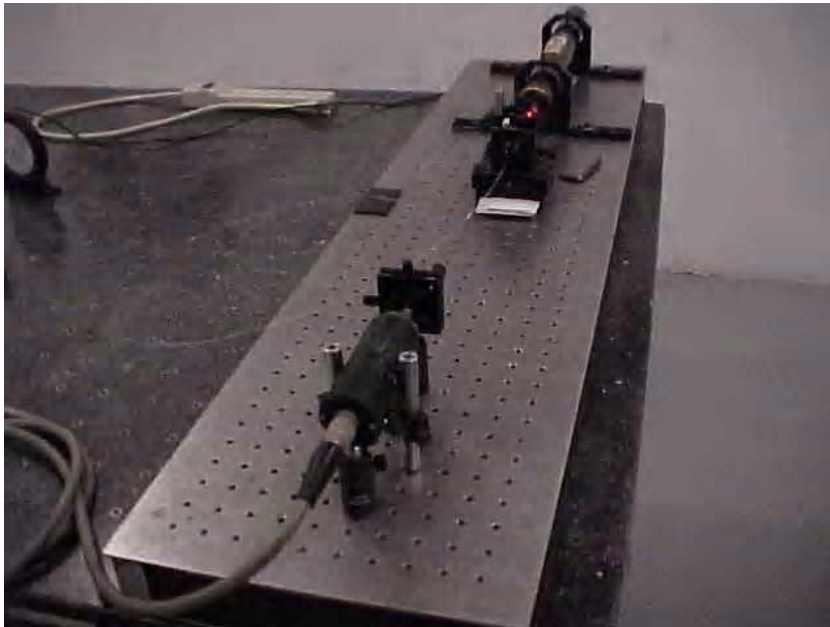


Figura 4.21 Arreglo general para la determinación de la apertura numérica.

Partiendo de la posición base a una distancia Y de la salida de la fibra al detector (figura 4.22). Se registra la distribución de la intensidad de la señal óptica en el detector. Con los datos obtenidos se construye una gráfica de intensidad de la señal en función del ángulo con respecto al eje axial de la fibra que constituye a la alineación de máxima intensidad luminosa inicial, como se ilustra en la figura 4.23.



Figura 4.22 Direccionamiento de la salida de la señal óptica de la fibra hacia el detector para determinar la apertura numérica.

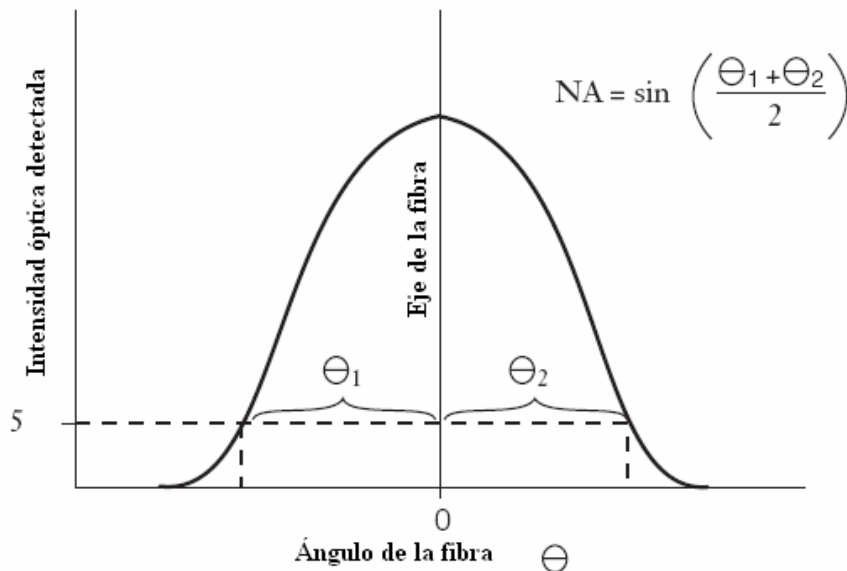


Figura 4.23 Gráfica de intensidad luminosa detectada en el campo lejano en función del ángulo de inyección en la fibra bajo evaluación.

Los datos de intensidad de la señal óptica detectada para los diferentes ángulos evaluados se normalizan respecto a la intensidad óptica máxima. Los ángulos Θ_1 y Θ_2 correspondientes al nivel del 5 % de intensidad, como se indica en la figura 4.23, se utilizan como parámetros de determinación de la apertura numérica basado en el método de medición de la distribución de la intensidad de una señal óptica en el campo lejano, descrito en el documento EIA/TIA 455-177B [referencia 27].

Otro método para determinar la apertura numérica, no tan preciso pero muy fácil de implementar, consiste en utilizar el mismo arreglo detallado anteriormente pero en lugar de utilizar un detector de intensidad de la señal óptica en el campo lejano de la fibra, se proyecta el cono de la luz de

salida de la fibra óptica sobre una pantalla como se ilustra en las figuras 4.24 y 4.25. Se determina el diámetro del círculo que forma el haz de luz emitido por la fibra y la distancia Y que separa el extremo de la fibra de la pantalla de proyección. Se calcula el ángulo de dicho cono de aceptación y el seno de dicho ángulo corresponde a la apertura numérica. Para obtener un valor de la apertura numérica promedio se efectúan determinaciones a diferente distancia de separación entre el extremo de salida de la señal y la pantalla de proyección(Y).



Figura 4.24 Ilustración del cono formado por la luz transmitida a la salida de una fibra óptica.



Figura 4.25 Proyección del cono de luz a la salida de una fibra óptica para la determinación de la apertura numérica.

V. RESULTADOS.

Evaluación preliminar de la viscosidad del medio de reacción durante la síntesis del PMMA

Con objeto de tener una estimación del desarrollo de la reacción de polimerización del MMA se efectuó inicialmente un estudio de la evolución de la viscosidad del medio de reacción hasta la vecindad del punto gel. Para esto, la reacción se efectuó con agitación a una temperatura de 90 °C, empleándose *tert-butil*-peróxido, al 0.004 %M, como iniciador y 1-butanetiol, como agente de transferencia, al 1% M.

La viscosidad se determinó *in-situ*, a diversos intervalos de tiempo, introduciendo las agujas del viscosímetro (Brookfield, modelo RVD VII+, serie RT 52371) al medio de reacción para efectuar la medición. Durante cada medición la agitación era suspendida y al término de la misma se limpiaba cuidadosamente la aguja del viscosímetro. La figura 5.1 muestra la evolución de la viscosidad durante el desarrollo de la reacción. Se puede ver que la viscosidad no muestra cambios apreciables durante las primeras 6 horas de reacción y que a partir de ese momento la viscosidad del medio de reacción sufre un crecimiento muy acelerado en un intervalo de dos horas, después del cual resulta imposible continuar con la medición. En esta etapa final de medición, se observó que el medio de reacción aumentaba su temperatura aunque hubiese cesado el calentamiento externo. Al mismo tiempo, se dio una generación de burbujas en el medio de reacción de forma incontrolable que imposibilitó la continuación de las mediciones.

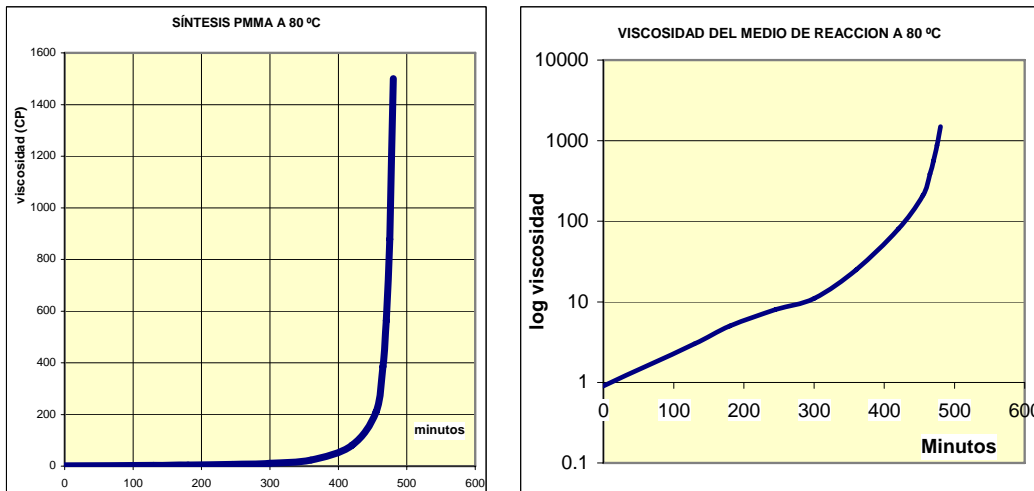


Figura 5.1 Desarrollo de la viscosidad en función del tiempo de reacción en la polimerización de MMA con baño de la mezcla de reacción a temperatura constante de 80 °C.

La experiencia de esta medición hizo clara la necesidad de modular la velocidad de reacción para maximizar la eficiencia de la misma y evitar burbujas en el material sintetizado. Con base en las observaciones realizadas en este primer experimento, establecimos la base de tiempos apropiada

para la definición general del perfil de temperatura a emplear en la síntesis de materiales en los ensayos subsecuentes.

Síntesis de materiales

Para todos los materiales sintetizados para el desarrollo del presente trabajo se predijeron los pesos moleculares esperados mediante el empleo de las expresiones 3.10 y 3.13. La tabla 5.1 muestra, en particular, los cálculos realizados para la primera corrida experimental. Los cálculos se realizaron bajo las condiciones de reacción indicadas en la figura 5.2, que salvo por variaciones ligeras también se empleó en la preparación de los materiales restantes sintetizados en el presente trabajo. En el anexo A se presentan, en forma de tabla y entre otros datos, los cálculos del peso molecular en número (Mn), correspondientes a la estequiometría de síntesis consideradas en el resto de las corridas experimentales.

Tabla 5.1 Proporción estequiométrica y condiciones de reacción de la mezcla de la primera corrida experimental, serie 00.

Serie:		05-00-1 (1 barra)			
Formulación:		Moles	Concentración Molar		
	MMA	2	10		
	Peróx. Laurilo	0.00177	0.00885		
	1-butanetiol	0.00326	0.0163		
Condiciones de reacción:	Tiempo de reacción (min)	Temperatura (°C)	Grado de polimerización sin Agente de Transferencia	Grado de polimerización con Agente de transferencia	Peso molecular en número teórico (Mn)
	0	20	11922.2	306.5	30,652
	45	55	2375.3	579.7	57,971
	60	60	1823.3	591.9	59,191
	210	60	1823.3	591.9	59,191
	270	50	2958.8	554.0	55,403
	1170	50	2958.8	554.0	55,403
	1890	90	414.7	339.1	33,907
	2760	90	414.7	339.1	33,907
	2940	20	11922.2	306.5	30,652
Diámetro Preforma (mm)	17.8				
Longitud inicial (mm)	200				
Longitud final (mm)	152				
Factor de encogimiento	0.76				

En las columnas de la derecha se incluye el grado de polimerización teórico calculado para los casos en que no se incluye la contribución del agente de transferencia en la formulación (expresión 3.10) y para aquellos en los que si se incluye (expresión 3.13). El factor de eficiencia del iniciador para estos cálculos se aproxima como uno.

En la evaluación experimental, por GPC, del polímero para la serie 00, se obtuvo un peso molecular promedio en número que está entre 29857 y 44270. La predicción del cálculo con la expresión 3.13 da un valor de $100 \cdot 339 = 33900$ a 90°C y de $100 \cdot 554 = 55400$ a 50°C . Estas temperaturas constituyen los límites del intervalo dentro del cual se llevó a cabo la reacción de síntesis en esta primera serie de reacciones. En las tablas de resultados presentadas en el anexo A se tabula para cada corrida experimental el cálculo del grado de polimerización y el peso molecular teórico (M_n) así como los pesos moleculares obtenidos en la caracterización por GPC para cada corrida.

Puesto que las constantes de reacción involucradas en las expresiones 3.10 y 3.13 dependen de la temperatura, el grado de polimerización esperado para cada región de temperatura constante cambia con las condiciones de reacción. Podría esperarse que el peso molecular de los materiales sintetizados sea un promedio de los valores obtenidos para cada etapa de temperatura constante. Si adicionalmente consideramos que la temperatura real de reacción puede diferir de la del baño, y variar de punto a punto en el seno de la reacción, los cálculos realizados tienen únicamente un carácter estimativo. Es interesante observar, sin embargo, que los valores calculados no se desvían, en general, más del 50% de los evaluados por GPC, y que siguen cualitativamente las tendencias predichas.

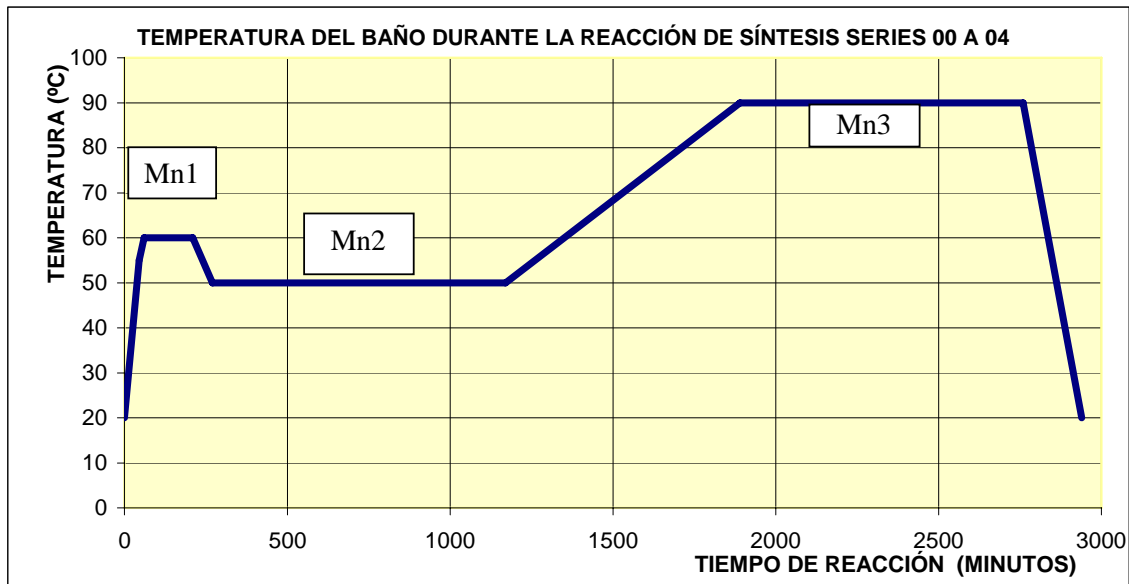


Figura 5.2 Temperatura del baño de reacción a durante la síntesis de los primeros materiales. Se indica la nomenclatura para los pesos moleculares predichos en cada etapa de la reacción por la expresión 3.13.

Perfil de temperatura en el baño de reacción.

En la gráfica de la figura 5.2 se ilustra el perfil de temperatura para el baño de reacción en función del tiempo transcurrido durante el proceso de síntesis de las primeras cinco corridas experimentales. Dicha curva de termalización del baño de reacción se diseñó considerando los

efectos de la evolución de la reacción sobre la viscosidad del medio de síntesis, principalmente el tiempo que tardó la mezcla en aumentar su viscosidad de manera acelerada, y la observación de otras reacciones de la primera etapa de experimentación. La estrategia para el diseño de dicho perfil se apoyó en las consideraciones que se detallan a continuación.

Al inicio se llevó el baño de la reacción a una temperatura media, con calentamiento para mantener la temperatura programada del baño compensando las pérdidas de calor del sistema hacia el medio circundante. Se mantuvo la temperatura constante hasta que se consideró que el avance de la reacción era tal que se encontraba en el inicio de la etapa II, ilustrada en la figuras 2.14 y 4.7, que corresponde al efecto gel. En este punto la temperatura del baño de reacción fue disminuida para favorecer la disipación del calor generado en la etapa de alta viscosidad del medio, buscando minimizar las desviaciones locales de temperatura, con respecto al promedio, en el seno de la reacción, y con ello la generación de burbujas en el material sintetizado. Posteriormente, cuando se consideró que el grado de la reacción había avanzado suficientemente para superar la etapa II correspondiente al efecto gel, se incrementó nuevamente la temperatura del baño para favorecer el agotamiento del monómero remanente en el medio de reacción.

Evaluación del peso molecular del material obtenido.

Las figuras 5.3 y 5.4 corresponden a resultados del análisis por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) de muestras típicas de los materiales sintetizados. La evaluación zonal se realizó en todos los casos tomando muestras de cada preforma de acuerdo con el esquema indicado en la figura 4.15. En la tabla 5.2 se resume el resultado de la evaluación del peso molecular por GPC para las distintas zonas evaluadas en varias preformas.

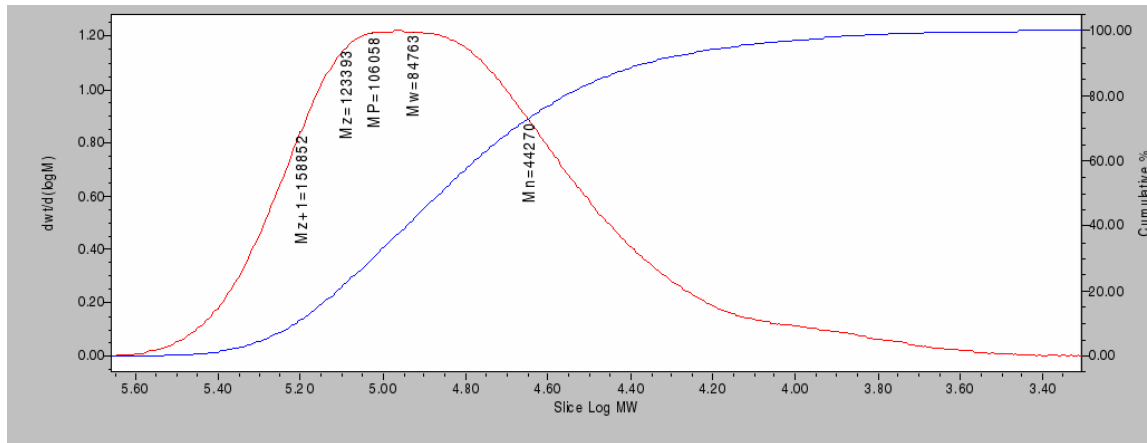


Figura 5.3 Distribución de pesos moleculares obtenida por GPC para una muestra de PMMA sintetizado en la serie 01, zona 3-1.

Como ya se explicó anteriormente, una vez consolidado el material por un grado avanzado en la conversión a polímero, buscando agotar el monómero remanente, se incrementó la temperatura del medio de reacción para consumir casi totalmente el monómero restante en el sistema. Un

calentamiento aún mayor, por encima de la temperatura de transición vítrea del material obtenido permitió reducir la concentración de monómero residual a niveles que permiten el proceso de estirado sin variaciones en la reología de la preforma. La distribución de pesos moleculares de los materiales producidos mediante este método resultaron en distribuciones multimodales, como el ejemplo en la gráfica del análisis por GPC ilustrada en la figura 5.4; sin embargo, después de haber procesado en la torre de estirado varias preformas, esta característica ha resultado benéfica para el estirado debido a un mejor comportamiento reológico del material.

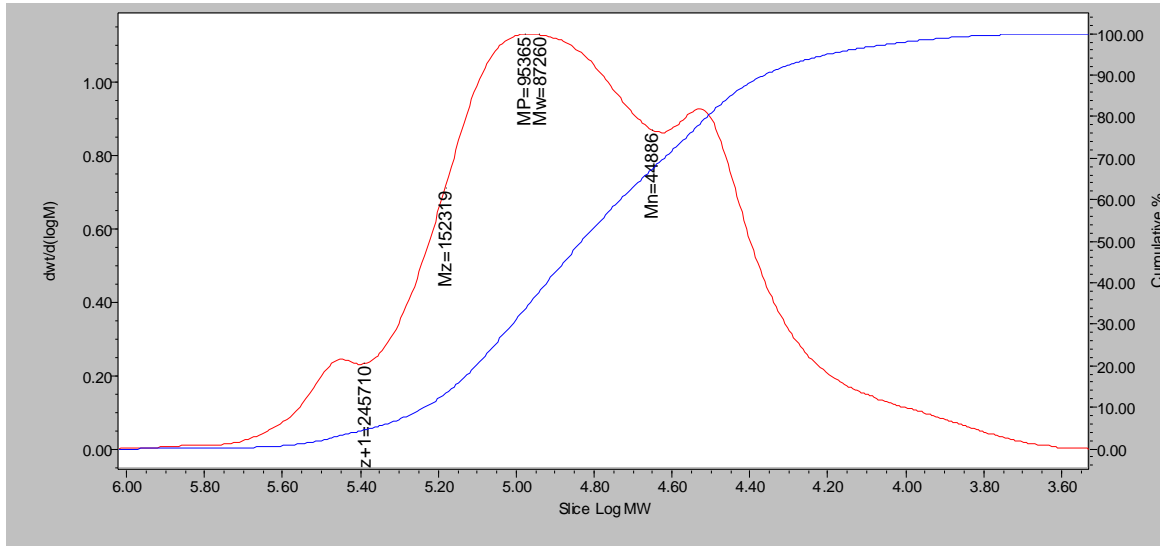


Figura 5.4 Gráfica obtenida por GPC del MMA obtenido en la serie 05, apreciándose una distribución multimodal en el peso molecular del polímero.

De los datos tabulados en la tabla 5.2, correspondientes a la caracterización por GPC de los pesos moleculares de las preformas de la serie 00, se observa que el peso molecular varía notablemente en diferentes zonas de la preforma. Tales inhomogeneidades en el peso molecular promedio son atribuibles a una serie de fenómenos que se entrelazan, los cuales se describen a continuación:

- La baja conductividad térmica del material parcialmente polimerizado promueve la formación de gradientes de temperatura localmente, dando lugar a inhomogeneidades en las condiciones de reacción.
- Las inhomogeneidades de las condiciones de reacción, alteran los parámetros de síntesis del material, dando lugar a la formación de cadenas de distinto tamaño en zonas diferentes de la preforma sintetizada.
- Desde el inicio de la reacción, hasta la etapa en que se incrementa la viscosidad del medio, se generan celdas de convección que promueven la concentración de las cadenas más largas en las zonas de menor movimiento, impulsando así una segregación de pesos moleculares.
- La menor densidad del monómero con relación al polímero conlleva una tendencia a la precipitación del material polimerizado que se acumula en el fondo del reactor. Este

proceso se da principalmente en la fase inicial, siendo atenuado este efecto en las etapas intermedia y final de la reacción.

- Las expresiones 3.10 y 3.13 muestran que diferentes pesos moleculares son generados a diferentes temperaturas. Como la temperatura del medio de la reacción es diferente de punto a punto y además cambia durante el desarrollo de la síntesis, es de esperarse que los pesos moleculares generados en cada momento difieran de punto a punto y de momento a momento.
- Diferencias en la velocidad y eficiencia de difusión del monómero en diferentes etapas de la reacción. En la primera etapa de la reacción de síntesis, (figuras 2.14 y 4.7), la difusión de los reactivos no presenta grandes obstáculos, dando lugar a una velocidad de reacción homogénea. Sin embargo, a medida que avanza la conversión de monómero a polímero, el incremento en la viscosidad del medio va dificultando cada vez mas la difusión de los reactivos, resultando en grados de polimerización diferentes de lo predicho por las expresiones 3.10 y 3.13.

Considerando los puntos discutidos como fuentes fundamentales de la inhomogeneidad de los materiales lo cual se observó en los resultados tanto de las evaluaciones por GPC de las diferentes preformas obtenidas en las primeras corridas experimentales, como en la variabilidad de flujo observado durante el proceso de estirado de las preformas correspondientes, la estrategia de solución apuntó a emplear agitación mecánica del medio de reacción en la primera etapa de la reacción; es decir, hasta antes del punto gel, cuando la viscosidad de la mezcla aún lo permite, como método de homogeneización. Aunque los procesos de segregación probablemente continúan después de este punto, el incremento en viscosidad obstaculiza su efecto en alguna medida. Las pruebas realizadas posteriormente bajo esta estrategia (series 06 a 10) muestran que hay una mejoría en la homogeneidad del peso molecular en los materiales obtenidos

Tabla 5.2 Resultados de la caracterización del peso molecular en distintos puntos de las preformas de la serie 01, de acuerdo con el esquema de la figura 3.15.

Caracterización de pesos moleculares por GPC				
	Zona 1P	Zona 3P	Zona 5P	Zona 3I
Mn	121965	77251	109804	106794
Mw	161908	173700	190010	175136
Mp	129918	173700	175780	165534
Mz	218406	264428	279560	257659
Mz+1	290151	357311	375190	344540
Polidispersidad	1.327	2.249	1.730	1.640

Observaciones sobre la procesabilidad de las preformas durante su estirado.

En la tabla 5.3 se tabulan las características de las preformas obtenidas en la reacción de síntesis de la serie 00, procesadas parcialmente en la torre de estirado. También se incluyen los comentarios de lo observado durante el proceso.

Como se indica en las tablas de resultados de las once corridas experimentales, Anexo “A”, se observa que en las primeras experiencias (series 00 a 05) el material obtenido no fue adecuado para ser sometido exitosamente al proceso de estirado. Esta variabilidad en la reometría del polímero y sus causas se discuten mas adelante.

Tabla 5.3

PROCESABILIDAD EN TORRE DE ESTIRADO DE LAS PREFORMAS OBTENIDAS. SERIE 00	
Diámetro preforma (mm)	17.8
Diámetro de la fibra (mm)	0.5
Factor de estirado, (Dp/Df) ² :	1267
Notas: Una de las barras se intentó estirar a 205°C, reventándose la fibra en formación a los 1.5 m. Se generaron burbujas pequeñas en la zona del cuello de estirado. Otra barra se estiró a 215°C, presentando también burbujas que no impidieron el proceso, aunque provocaban astillamientos del material y variaciones de diámetro. La fibra obtenida fué relativamente resistente a la tensión y poco resistente al doblez.	

En esta primera serie de experimentos se observó frecuentemente la generación de burbujas en diferentes etapas del proceso:

1. Durante la síntesis, en el intervalo correspondiente a la etapa de efecto gel.
2. Al finalizar la reacción de polimerización, en la etapa de enfriamiento de las preformas sintetizadas.
3. En el cuello formado por calentamiento de la preforma al pasar por el horno de calentamiento en la torre de estirado durante el proceso de estirado de la preforma.

Esta formación de burbujas se atribuye a evaporación de monómero de MMA cuyo punto de ebullición es de 100 °C a una atmósfera de presión. Para determinar si la causa de aparición de burbujas se daba exclusivamente por presencia de monómero y no por la existencia de subproductos de la reacción de polimerización se efectuó un análisis térmico (TGA) hasta una temperatura de 400 °C (ver figura 5.10). Se verificó que el PMMA es estable hasta una temperatura de 220°C, tal como se ha reportado en la literatura [referencias 28, 29]. En Las referencias anteriores se comenta que la degradación del PMMA se da por dos reacciones principalmente: La primera se desarrolla en el intervalo de temperatura de 220°C a 300°C aproximadamente, causada por la liberación de monómero al suceder la ruptura de dobles enlaces, con nivel energético menos estable, en los extremos de algunas cadenas del polímero, resultantes de la terminación por desproporción. La segunda reacción de degradación del polímero, a partir de los 300 °C, consiste en la ruptura de forma aleatoria de las cadenas poliméricas. Lo anterior es consistente con el análisis por TGA mencionado.

Volviendo a las tres etapas, numeradas arriba, del proceso de fabricación de la fibra óptica polimérica en las que se observó generación de burbujas, en el primer caso la aparición de burbujas durante la reacción de síntesis, aún cuando la reacción de polimerización se llevó a cabo con baño de temperatura inferior al punto de ebullición del monómero, se atribuye a elevamiento

local en la temperatura de microzonas en el seno de la mezcla reaccionante, alrededor de los sitios activos de reacción que al autoacelerarse llevan a la evaporación del monómero. Esto debido al carácter exotérmico de la reacción de polimerización y a la pobre capacidad de transferencia de calor de los materiales involucrados. La técnica de bajar la temperatura del baño de la reacción en la etapa correspondiente al punto gel para favorecer la disipación del calor de reacción generado durante la polimerización dio buenos resultados por lo que en las series experimentales 06 a 10 se logró controlar la formación de burbujas completamente en esta etapa de proceso.

En el segundo y tercer casos, la generación de burbujas se atribuye nuevamente a la presencia de monómero atrapado dentro de la estructura del polímero sintetizado. La aparición de una burbuja en el centro de la preforma al final de la reacción durante la etapa de enfriamiento, da la idea de un polímero que se encuentra inicialmente a temperatura elevada con un volumen determinado y fuertemente adherido a la pared del reactor que es de vidrio. Al enfriarse, el PMMA con un coeficiente de expansión térmica mayor que la del vidrio, tiende a contraerse de manera mucho mas significativa que el tubo que lo contiene; sin embargo, al estar el polímero fuertemente adherido a la pared del reactor, la contracción del polímero se ve detenida generando una zona de menor presión (vacío) en la parte central de la preforma sintetizada, como se ilustra en la preforma del centro de la figura 5.5, y favoreciendo la evaporación de monómero residual.



Figura 5.5 En el esquema, se ilustra el efecto del enfriamiento de la preforma después de finalizar la reacción de síntesis. En la preforma de la derecha se muestra la formación de una burbuja en el centro de la barra del polímero sintetizado por efecto de la contracción del polímero adherido a la pared de vidrio.

La solución a la formación de burbujas en esta etapa de enfriamiento se basa fundamentalmente en minimizar la cantidad de monómero residual mediante un calentamiento a alta temperatura al final de reacción y de esta forma aumentar el grado de conversión, teniendo cuidado en evitar someter la preforma a temperaturas por encima del punto de degradación del polímero. Lo anterior se ensayó en las primeras series de experimentos aumentando el tiempo de reacción, sobre todo en la etapa final que se efectuaba a 90 °C, como se indica en la figura 5.6. Esta práctica no dio los resultados esperados en las corridas 05 a 08, observándose la generación de gran cantidad de burbujas durante el proceso de estirado de las preformas correspondientes. En las corridas 9 y 10 se cambió la temperatura del baño de reacción en la etapa final, por encima de la Temperatura de transición vítrea del PMMA, hasta 120 °C, con lo que se observó una disminución considerable en la generación de burbujas durante el proceso de estirado.

Como se indicó en el capítulo anterior de esta tesis, la fragilización intencionada de las paredes del reactor de vidrio al final de la reacción, estando aún a alta temperatura, aunado a la disminución de la cantidad de monómero residual al final de la reacción de síntesis, propició la liberación de esfuerzos en el material de la preforma ayudando a evitar la formación de burbujas por este mecanismo durante el enfriamiento de la preforma.

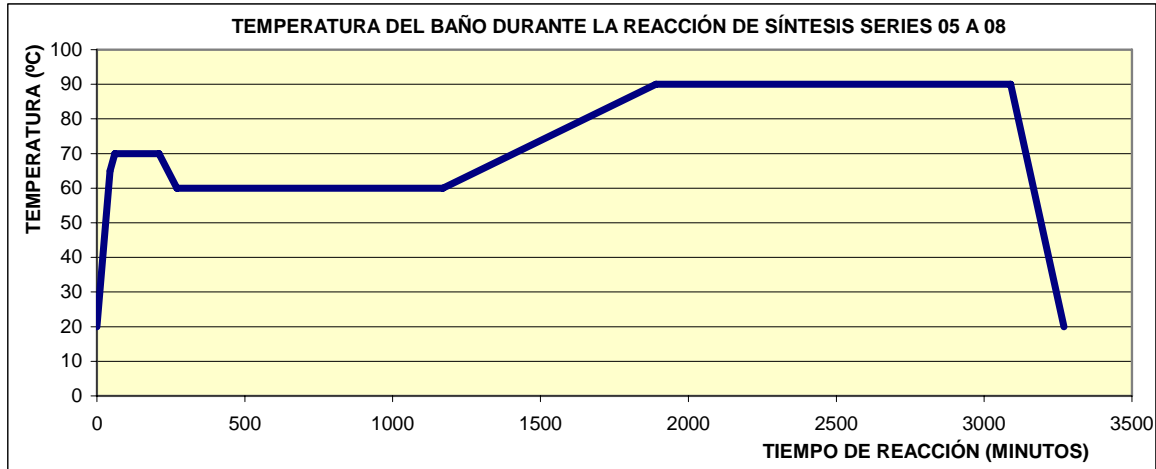


Figura 5.6 Perfil de temperatura del baño de reacción durante la reacción de síntesis, en las series 05 a la 08.

La presencia de monómero residual en la preforma se evidenció en la dificultad del proceso de estirado de las preformas de las series 00 a 06. El calentamiento de la preforma, inherente a dicho proceso, provocó la evaporación del monómero y la consecuente formación de burbujas en el interior del material (figura 4.3). La microscopía electrónica de los materiales sintetizados, que presentaron generación de burbujas durante el estirado, indica que la distribución del monómero que las produjo es homogénea en cualquier plano de la barra de polímero, lo cual es indicativo de que el monómero residual se aloja en intersticios de tamaño molecular entre las cadenas poliméricas (figura 5.7).

En estas primeras series, la fragilidad manifestada desde la recuperación de las barras producidas indicaba un cierto grado de inhomogeneidad del material que se evidenció también durante el proceso de estirado. Se observaron variaciones en la fluidez del material que promovían fluctuaciones en el diámetro de las fibras obtenidas y variación en la geometría del cuello de estirado dentro del horno de reblandecimiento.

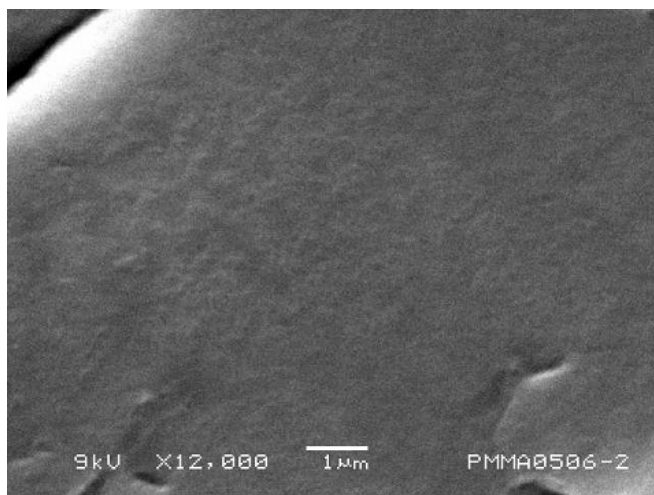


Figura 5.7 Microfotografía del cuello de estirado de una preforma que generó burbujas durante el proceso de estirado.

En las series 9 y 10 se probó una nueva estrategia que consistió en llevar al reactor en la parte final de la síntesis por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero, con la idea de favorecer la movilidad del monómero remanente entre las cadenas poliméricas ya generadas. La Tg reportada la referencia 5 es de 106 °C. En el análisis DSC de una de las preformas de la serie 05 (figura 5.8) se encontró una Tg entre 107 °C y 110 °C. La temperatura elegida fue de 120 °C, resultando el perfil de temperatura indicado en la figura 5.9. Se encontró una mejora apreciable en el comportamiento reológico del material obtenido en las preformas sintetizadas en la serie 10 de experimentos. El contenido de monómero residual se evaluó por cromatografía de gases (CG) en dos muestras de dichas preformas obteniendo valores de 1.7 % y 1.5 % (ver figura 5.11).

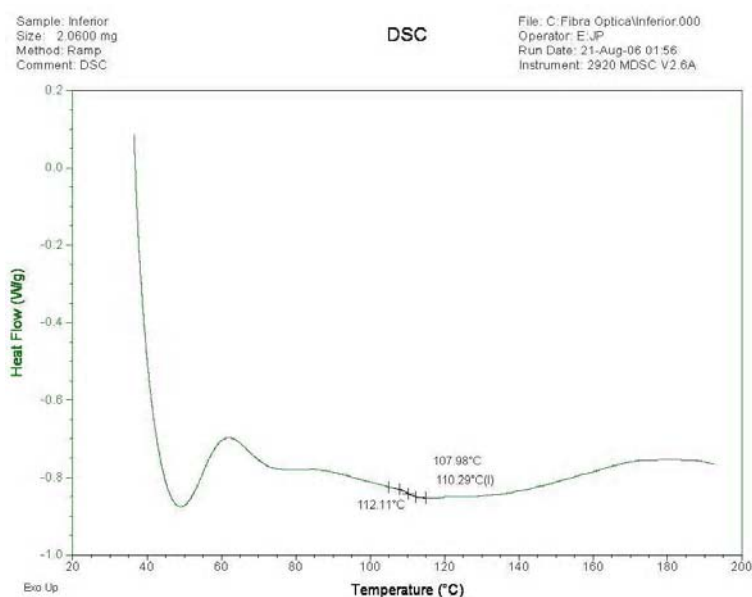


Figura 5.8 Análisis térmico DSC a muestra de preforma de PMMA correspondiente a la corrida de la serie 10

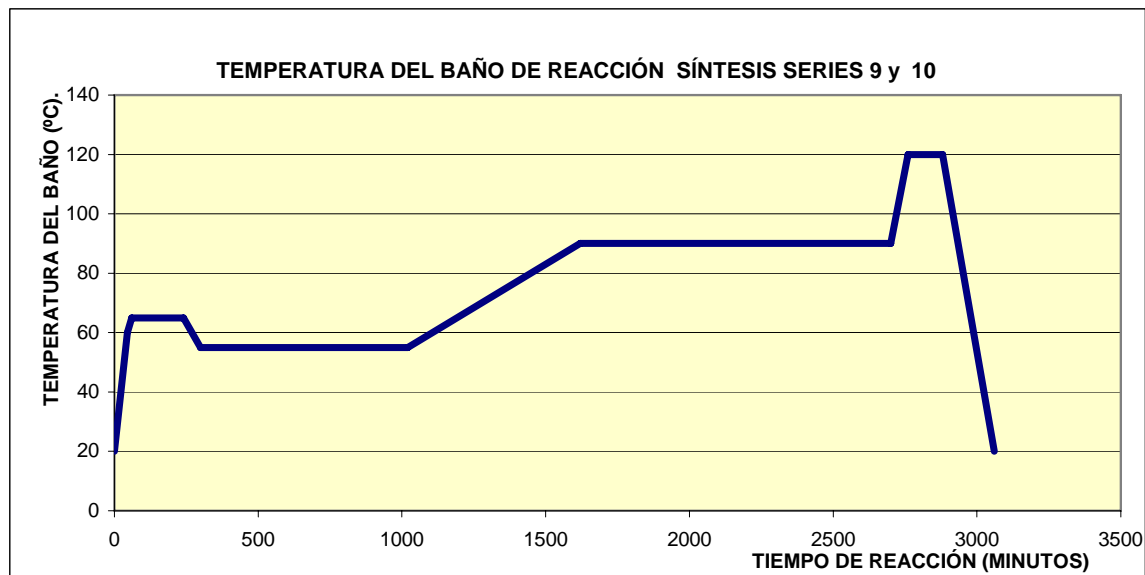


Figura 5.9 Perfil de temperatura durante la reacción de síntesis de las series 09 y 10.

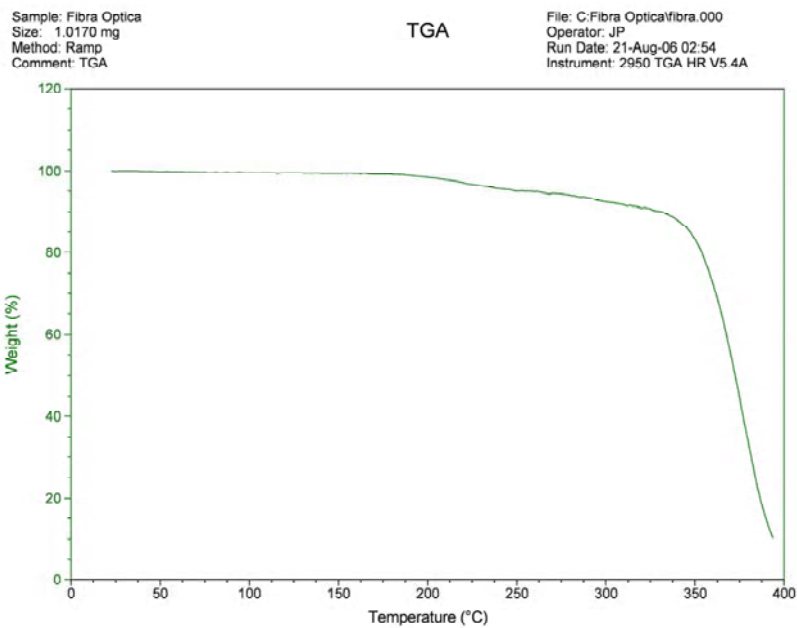


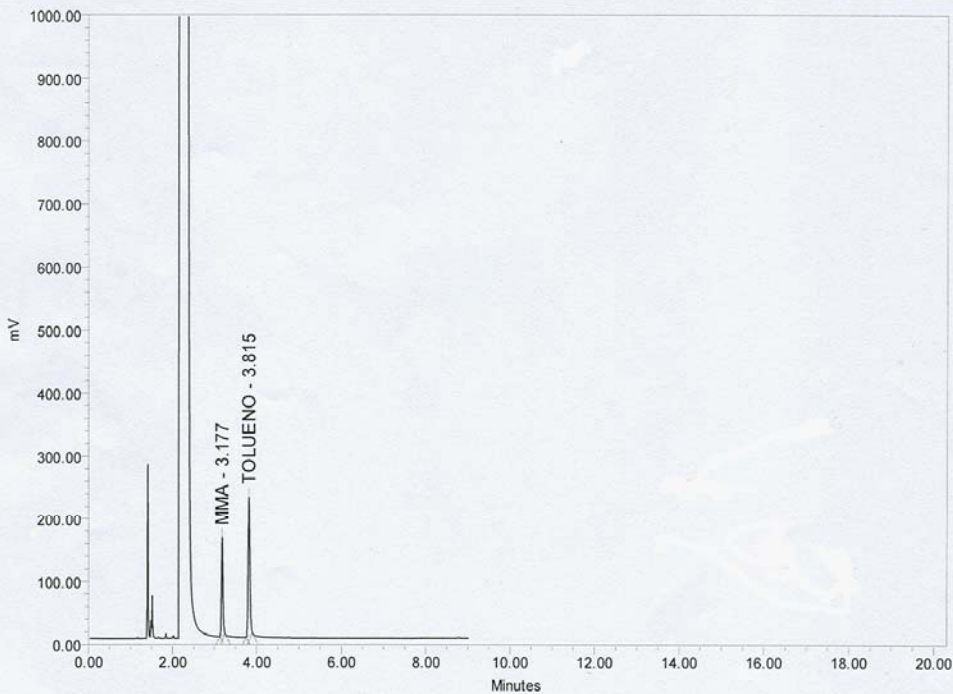
Figura 5.10 Análisis térmico TGA a muestra de preforma de PMMA de corrida serie 10.

Resultados Muestras CG

Reported by User: System Project Name: MONOMERORESIDUAL

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	preforma S10	Date Acquired:	8/14/06 11:32:30 AM
Vial:	1	Acq. Method Set:	cgases
Injection #:	4	Date Processed:	8/14/06 1:02:21 PM
Injection Volume:	10.00 ul	Processing Method:	DETERM. MMA
Run Time:	12.0 Minutes	Channel Name:	SATIN



	Name	RT	Area	% Area	Amount
1	MMA	3.177	371958	36.68	1.479116
2	TOLUENO	3.815	642113	63.32	0.000715

Report Method: MUESTRAS CG

Date Printed: 8/14/06 1:06:57 PM

Page: 1 of 1

Figura 5.11 Resultado de la cromatografía de gases en el análisis del monómero residual en preforma de PMMA de la serie 10.

Incremento de la concentración del agente de transferencia

Como parte de los objetivos se considera la determinación de las características de la distribución de pesos moleculares de un polímero base que presentara una reometría estable durante el proceso de estirado. Para corroborar el resultado de estos supuestos se llevaron a cabo corridas

adicionales cuyos detalles se dan en las tablas de resultados del anexo “A” donde se tabulan la formulación de la mezcla de reacción, los resultados del análisis del peso molecular por GPC, así como las condiciones del proceso de estirado aplicado a las preformas obtenidas. Los comportamientos observados en las series de experimentos se resumen en la Tabla 5.4, de la cual resulta clara la importancia del agente de transferencia para lograr el peso molecular adecuado de los materiales sintetizados. La adición del agente de transferencia también permite controlar la reacción al reducir la constante de reacción global en la conversión de monómero a polímero.

Tabla 5.4 Resumen de las características de reactivos iniciadores, peso molecular obtenido en la caracterización y la procesabilidad observada en la torre de estirado para preformas evaluadas de cada corrida de polimerización. Los valores de MW y polidispersidad corresponden al promedio calculado cuando se analizaron muestras de secciones diferentes de la preforma

SERIE No.	INICIADORES	MW OBTENIDO POR GPC	MW/MN OBTENIDO EN GPC	PROCESABILIDAD EN TORRE DE ESTIRADO
00	Peróx. Laurilo + butanetriol	85688	2.49	No posible a 205 °C; flujo adecuado a 215 °C. aparición de burbujas
01	Peróx. Laurilo + butanetriol	175188	1.74	No procesable de 215 °C a 225 °C. Aparición excesiva de burbujas
02	Peróx. Laurilo + butanetriol	322912	2.12	No procesable de 205 °C a 225 °C formación de burbujas en preforma
03	Peróx. Laurilo + butanetriol	92885	1.78	No procesable a 200 °C. Proceso irregular a 215 °C. Flujo irregular
04	Peróx. Laurilo + Peróx. T-butilo + butanetriol	92321	5.48	Proceso no estable a 215 °C. Flujo irregular
05	Peróx. Laurilo + Peróx. T-butilo + butanetriol	87260	1.94	Proceso estable a 215 °C a 2m/min; aparición de burbujas de manera no homogénea en todo el proceso
06	Peróx. Laurilo + Peróx. T-butilo + butanetriol	68211	1.90	Proceso estable a 220 °C. Aparición de burbujas provocaron variaciones de diámetro en la fibra
07	Peróx. Laurilo + Peróx. T-butilo + butanetriol	69998	1.79	Proceso estable a 220 °C desde 2 m/min hasta 10 m/min. Variación de diámetro por aparición de burbujas
08	Peróx. Laurilo + Peróx. T-butilo + butanetriol	73455	1.98	Proceso estable a 210 °C desde 2 m/min hasta 12 m/min. Evidencia de esfuerzos guardados en la preforma
09	Peróx. Laurilo + Peróx. T-butilo + butanetriol	68358	1.99	Procesabilidad adecuada. Variaciones mínimas.
10	Peróx. Laurilo + Peróx. T-butilo + butanetriol	85428	1.93	Proceso adecuado sin variaciones hasta velocidad de 12 m/min

La comparación de estas observaciones con las evaluaciones del peso molecular indica que los materiales apropiados para estirado deben tener un peso molecular promedio (MW) por debajo de 100000. Por otro lado, las propiedades mecánicas de las fibras obtenidas en estas pruebas sugieren que el MW sea superior a 70,000.

Evaluación de propiedades mecánicas de las fibras poliméricas.

Una característica evaluada, aunque de forma cualitativa, fue el comportamiento de las fibras ante esfuerzos de flexión. Para evaluar esta característica se dobla una muestra de filamento formando un círculo al cual se le disminuye paulatinamente el diámetro de curvatura hasta que se da la fractura de la fibra (ver figura 5.12). En la literatura [referencia 23] se ha reportado que las fibras de PMMA son capaces de flexionarse en un círculo de radio igual al diámetro del mismo filamento sin sufrir daño físico. En el caso de las fibras obtenidas en la torre de estirado se observó una mayor fragilidad a la flexión: El mínimo diámetro de curvatura que pudieron soportar las fibras producidas en la serie 8 fue de 3 mm, aproximadamente. Al cerrar el diámetro de curvatura de la fibra por debajo de ese valor provocó la fractura de la fibra óptica polimérica. Asimismo, al evaluar las propiedades mecánicas de fibras correspondientes a la misma corrida, en la máquina de tensión universal se observó rigidez y fragilidad al obtenerse valores de elongación a la ruptura del orden de 4 a 6%, los cuales se consideran muy bajos, (figura 5.13).

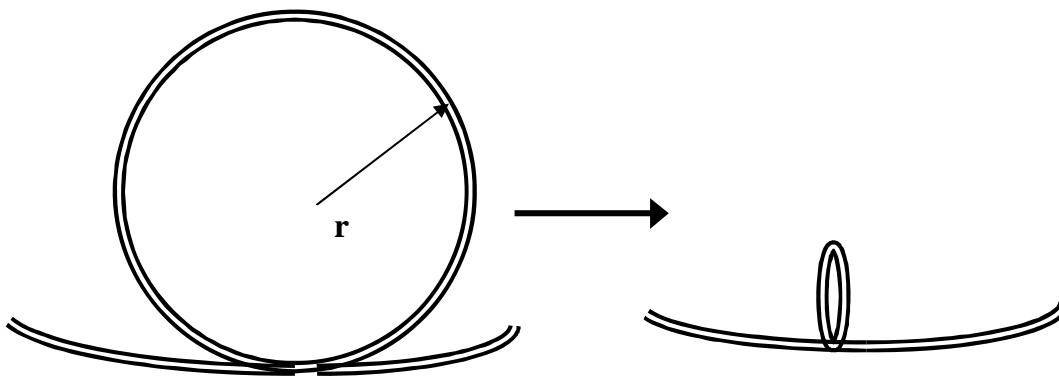


Figura 5.12 al cerrar el radio de curvatura abajo de un valor límite, la fibra óptica polimérica se fractura.

En comparación con los valores obtenidos en fibras evaluadas de la corrida 08, los de la corrida 09 presentaron mayor elongación a la ruptura lo cual se pueden observar en la figura 5.14 donde también se presentan las gráficas de esfuerzo-deformación de la evaluación mecánica de las fibras correspondientes. Estas determinaciones en la máquina de tensión universal, así como la evaluación cualitativa del radio de curvatura mínimo quedan como referencia para subsecuentes evaluaciones de fibras poliméricas obtenidas por el método de estirado.

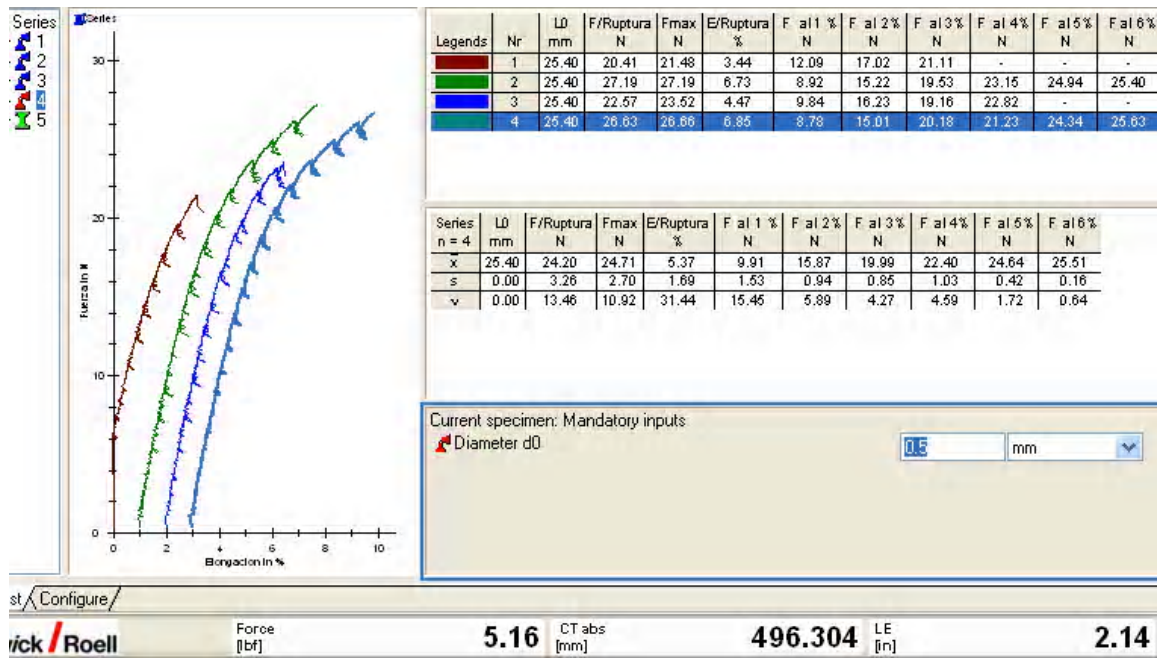


Figura 5.13 Evaluación de la elongación y el esfuerzo de 4 muestras de fibra óptica polimérica de PMMA en máquina de tensión universal. Los parámetros de evaluación y los valores obtenidos se describen en la tabla adjunta.

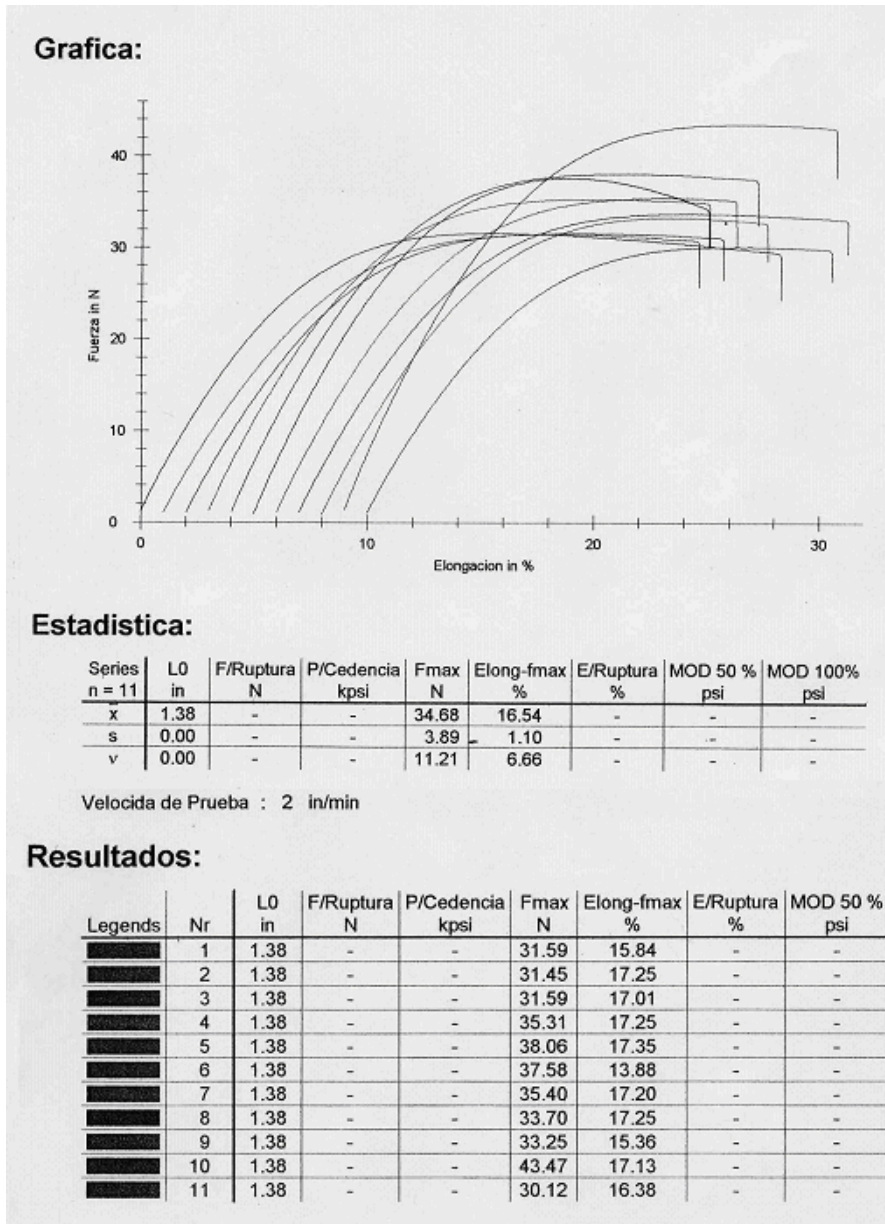


Figura 5.14 Evaluación de la elongación y el esfuerzo de 11 muestras de fibra óptica polimérica de PMMA en máquina de tensión universal. Los parámetros de evaluación y los valores obtenidos se describen en la tabla adjunta.

Optimación del proceso de síntesis utilizando mezcla de iniciadores.

Siguiendo la secuencia experimental planteada originalmente e indicada en la figura 4.2, después de observar la dificultad para evitar la formación de burbujas durante el proceso de estirado de las preformas obtenidas en las primeras cinco series, lo cual era signo inequívoco de presencia de

monómero ocluido dentro del polímero, se vio la conveniencia de utilizar una mezcla de iniciadores en la reacción de síntesis buscando lograr un avance significativo en la conversión del monómero a polímero y mantener la generación de radicales libres en la etapa final de la reacción cuando se lleva el baño a mayor temperatura.

Para ello consideramos primero el empleo de iniciadores de temperatura de activación relativamente baja, pues una de las pretensiones era la de lograr un avance eficiente de la conversión a polímero en la primera etapa de la reacción con la mínima evaporación de monómero. La experiencia desarrollada con la primera reacción, con un iniciador de temperatura relativamente alta (tert-butil peróxido con una vida media de 300 horas a 90 °C) nos llevaba a requerir una temperatura elevada para obtener velocidades de reacción adecuadas, con un mayor riesgo de pérdida de control de la reacción, y una probabilidad considerable de formación de burbujas en el seno de los materiales producidos. No obstante este iniciador presenta un tiempo de vida media de 17 horas a 120 °C lo cual se considera adecuado para el desarrollo de la reacción en su etapa final.

Por ello se eligió utilizar una mezcla de peróxidos, escogiéndose al lauril peróxido como iniciador de activación a baja temperatura ya que, como se puede observar en la figura 3.3, tiene una vida media de 7.5 hs a 70 °C y porque su estructura molecular presenta grupos de baja absorción que no afectarían las propiedades ópticas de la fibra obtenida. Esta condición se traduce en una velocidad de reacción adecuada en la primera etapa de la polimerización, pero un agotamiento de iniciador en esta misma etapa por lo que la generación de radicales libres en la etapa final de la polimerización se veía bastante limitada lo cual se evidenció con la aparición de abundantes burbujas en la fase de calentamiento de la preforma durante el proceso de estirado.

El empleo de dos iniciadores en la mezcla de reacción, peróxido de laurilo y peróxido de tert butilo, permite un cierto grado de estabilidad en la concentración de radicales libres por iniciación durante toda la reacción a velocidad adecuada, lo cual se reflejó en una menor incidencia de burbujas durante la etapa de aceleración de la reacción correspondiente al punto gel al mantener una baja temperatura del medio de reacción facilitando la transferencia del calor generado por la reacción de polimerización hacia el baño. Al mismo tiempo, se aseguraba la continua generación de radicales libres aún en la etapa final del proceso de síntesis que permitiera el agotamiento del monómero.

El uso de esta mezcla de iniciadores permitió obtener una velocidad de reacción alta a temperaturas suficientemente bajas manteniendo el control de la polimerización durante la primera etapa de la reacción, mediante el consumo del iniciador de baja temperatura. Con el agotamiento de éste, el incremento de temperatura en la tercera etapa de la reacción permitió mantener la velocidad en la reacción de iniciación activando el iniciador de alta temperatura para lograr el mayor grado de conversión posible del monómero en esta última etapa de la reacción, a fin de lograr consumir la mayor cantidad posible del monómero residual aún cuando se dificulta la difusión del monómero al estar el grado de conversión por encima del 90%. La mezcla probada nos permitió obtener pesos moleculares (MW) cercanos a 100,000, con niveles del 1.5 % de monómero residual, para los materiales de las series 09 y 10, empleando el perfil de temperatura mostrado en la figura 5.14.

De las observaciones efectuadas en el proceso de estirado y que se describen en la sección de notas en las tablas de resultados de los procesos de estirado del anexo “A”, se observa que aun cuando se logró mejorar el comportamiento de la preforma en el horno de estirado, disminuyendo la tasa de generación de burbujas, no fue posible eliminar del todo este efecto, por lo que se deduce que el tiempo de reacción y la temperatura de reacción en la etapa final no fueron suficientes para terminar la conversión del MMA a PMMA, quedando como un punto a optimizar en investigaciones posteriores. El logro de este objetivo se plantea en el aplicar un intervalo de tiempo mayor a 5 horas en la etapa de calentamiento por arriba de la temperatura de transición vítrea del polímero.

Con los controles apropiados, los materiales obtenidos con el proceso descrito presentan una incidencia de burbujas estimada por debajo del 1.0 % en volumen y muestran desviaciones del peso molecular menores con respecto al promedio. Dichos parámetros han permitido obtener fibras de buena resistencia mecánica suficientemente transparente para garantizar aplicaciones como sensores de mediana longitud, con características ligeramente menos exigentes que las requeridas en la comunicación de señales en redes locales.

Caracterización óptica de las fibras poliméricas obtenidas.

Los núcleos obtenidos en las series 9 y 10 fueron recubiertos por un copolímero MMA-BMA polimerizado con proporción equimolar. El índice de refracción teórico del revestimiento es de 1.487, 0.2 % menor que el del núcleo, de acuerdo con estimaciones teóricas derivadas de los índices de refracción para los homopolímeros [referencia 5]. La apertura numérica, para una fibra con estos materiales calculada mediante la expresión 2.5 es de 0.164. Con esto, se considera que el ángulo de aceptación es de aproximadamente 9°.

Las fibras obtenidas por su posterior estirado se evaluaron en atenuación óptica por el método de corte que se describe en el anexo F. La determinación se efectuó a la longitud de onda de 665 nm, que corresponde a una de las ventanas de mínima atenuación para el PMMA. Los resultados se tabulan en la tabla 5.5.

La atenuación por longitud, promedio, medida en las muestras de fibra de PMMA fue de 1.83 dB/m. De las diferentes determinaciones efectuadas se observa que la atenuación tiene una variación dentro de un intervalo de 0.1 dB/m para diferentes longitudes evaluadas, lo cual es indicativo de la homogeneidad óptica de las fibras obtenidas.

La magnitud de la atenuación promedio es un orden de magnitud mayor que la garantizada para fibras ópticas comerciales. Creemos que esta deficiencia se debe principalmente a problemas de contaminación en el revestimiento, en la interfase con el núcleo y a las irregularidades geométricas de esta interfase, generadas durante la aplicación del revestimiento sobre el núcleo de la preforma.

Tabla 5.5 Resultados de la determinación de la atenuación de la señal a 665 nm en las fibras ópticas obtenidas en la serie 10.

NÚMERO DE MUESTRA	LONGITUD DE MUESTRA (m)	ATENUACIÓN (dB)	ATENUACIÓN POR LONGITUD (dB/m)
1	10	18.23	1.82
2	10	19.28	1.93
3	10	17.91	1.79
4	12	22.08	1.84
5	12	22.32	1.86
6	12	22.68	1.89
7	12	22.08	1.84
8	12	22.44	1.87
9	12	22.32	1.86

Por otro lado, la medición de la intensidad óptica en función del ángulo de alineamiento de la fibra para el cálculo de la apertura numérica, como se indicó en el capítulo IV, dio los resultados que se grafican en la figura 5.15, de donde se observa que el nivel de intensidad correspondiente al 5% de la intensidad máxima se ubica entre $+4^\circ$ y -6° . Es ahí donde se considera el ángulo máximo de aceptación de 10° aproximadamente, lo que equivale para esta medición a una apertura numérica de 0.18, que corresponde al valor teórico calculado previamente, tomando en cuenta la incertidumbre del método de medición.

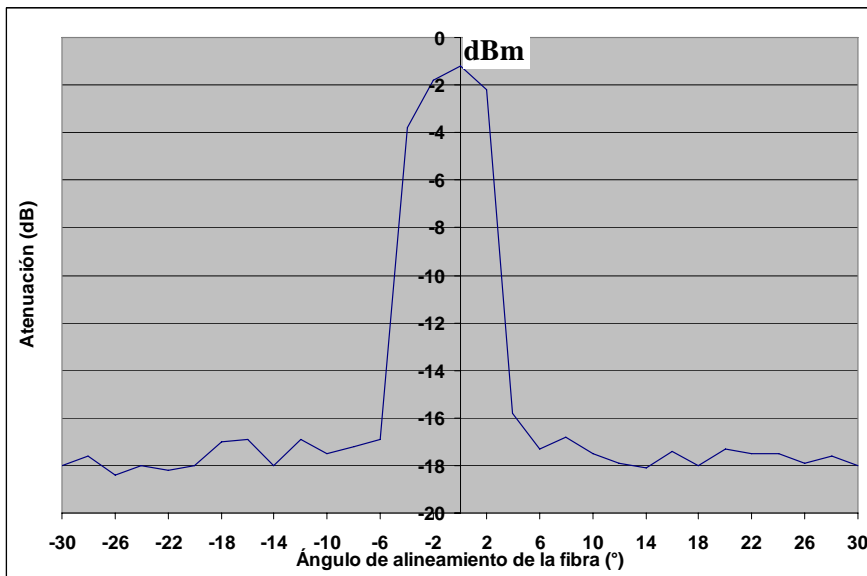


Figura 5.15 Intensidad de la señal óptica del laser He-Ne, medida a una longitud de onda de 632.8 nm, en función del ángulo de alineamiento en muestra de 200 cm de fibra óptica polimérica.

VI. CONCLUSIONES.

De la discusión de resultados mostrados en el capítulo V se concluye lo siguiente:

Se desarrolló un sistema de fabricación de fibras ópticas de índice escalonado que permite la obtención de fibras ópticas poliméricas. Se resolvió en gran medida el problema de falta de homogeneidad del material sintetizado en la etapa de fabricación de las preformas, cuya solución mostró la importancia del control de la pureza y estequiometría de los materiales y de las variables en las diferentes etapas del proceso de fabricación.

El peso molecular promedio (MW) apropiado para la fabricación de fibras ópticas mediante el estirado de preformas debe estar en el intervalo comprendido entre 70,000 y 90,000, correspondiendo el límite inferior a los materiales más frágiles, pero también más uniformes y procesables, y el límite superior a los más resistentes, pero que requieren un proceso de mayor temperatura, con los consiguientes riesgos de degradación si no se tienen los cuidados apropiados (el empleo de una atmósfera inerte en la zona de estirado de la preforma es una propuesta para experimentos subsecuentes).

Es importante subrayar que el criterio de procesabilidad del intervalo en el peso molecular indicado arriba, se encuentra sujeto a una polidispersidad del peso molecular del polímero en valores cercanos a 2 pues es este valor el que se obtuvo en casi la totalidad de los experimentos. Materiales con grado de polidispersidad menor podrían presentar mayores problemas de estirado debido a una menor plastificación intrínseca, dentro del estrecho intervalo de temperaturas requerido por el proceso de estirado, asociada con su menor diversidad de pesos moleculares. Por otro lado, los materiales con valores de polidispersidad mucho mayores que 2 podrían contener una alta proporción de moléculas demasiado grandes ó con ramificaciones que podrían dificultar el flujo uniforme del material durante el estirado.

Uno de los problemas encontrados en el proceso de obtención de preformas poliméricas fue el hecho de que una fracción importante de las barras producidas se fracturaban dentro de los reactores de vidrio. Se logró reducir el porcentaje de barras fracturadas sometiendo los materiales a un enfriamiento lento complementado con el rayado de la pared de los tubos de vidrio antes de enfriarlos, de tal manera que, quedando debilitado el contenedor de vidrio, los esfuerzos generados por la contracción diferencial entre materiales podían fracturar el tubo de vidrio antes de fracturar al material sintetizado.

Algunas barras fabricadas durante este trabajo, que fueron calentadas hasta 90 °C en la etapa de agotamiento del monómero podían desarrollar una burbuja en la zona inferior si el tubo de vidrio con el material sintetizado se exponía unos pocos minutos al ambiente de laboratorio. Creemos que la contracción térmica sufrida por el material más externo de la barra podía inestabilizar el centro del material promoviendo la formación de burbujas aun con una cantidad muy reducida del monómero residual. Las mismas precauciones consistentes en elevamiento de la temperatura del baño al final de la reacción por encima de la T_g y la fragilización de las paredes del reactor antes de su enfriamiento para evitar la fractura del polímero sintetizado eliminaron este problema, reforzando la conveniencia de efectuar un enfriamiento lento.

Se considera el logro de un avance significativo en cuanto a la definición de un sistema de fabricación de fibras de PMMA con buenas características ópticas y mecánicas, susceptible de ser mejorado. Es necesario hacer más trabajo para mejorar la pureza del núcleo de las preformas y la homogeneidad dimensional y química de sus revestimientos.

Una de las propuestas derivadas del trabajo experimental y que debe ser estudiada más a fondo es la implementación de un sistema hermético con agitación para efectuar la primera etapa de la polimerización con objeto de mejorar la uniformidad molecular de los materiales obtenidos.

Es fundamental introducir un medidor del diámetro de la fibra en el proceso de estirado para compensar las variaciones en el comportamiento reológico de la preforma y reducir las posibles variaciones de diámetro durante el estirado, logrando un control más preciso de las características geométricas de las fibras. También se debe considerar la conveniencia de incluir un sistema para efectuar el estirado en atmósfera inerte.

Otro de los aspectos que se proponen como mejora para trabajos posteriores es la implementación de un sistema de precalentamiento de la preforma buscando procesar con una temperatura máxima que sea menor a los 200 °C durante el estirado, pues arriba de esta temperatura el PMMA es muy susceptible de ser degradado al estar por encima de la “temperatura cielo” donde las cadenas poliméricas se rompen con las consecuencias ya discutidas en la sección 3.D. Una propuesta que ya se maneja en la literatura de patentes de esta área es el uso de calentamiento que optimice la componente radiativa (hornos de infrarrojo) para lograr un calentamiento más eficiente y homogéneo de la preforma.

Aunque se pueden plantear diversas acciones de mejora, podemos afirmar que la actual etapa de desarrollo del sistema permite la síntesis y el procesamiento de fibras ópticas de poli (metil metacrilato) que pueden ser utilizadas en investigaciones más detalladas como lo son la generación de aplicaciones específicas como las comentadas en el anexo B. En particular, en el sensado de parámetros que modifican el transporte de una señal óptica.

VI ANEXOS.

ANEXO A. TABLAS DE FORMULACIONES Y RESULTADOS DE LAS EVALUACIONES EN LAS CORRIDAS EXPERIMENTALES

Tabla A1. Estequiometría de la reacción y resultados de la evaluación del polímero obtenido en la corrida experimental, serie 00

05-00-1 (1 barra)				
Formulación:	Componente	Moles	Concentración molar	
	MMA	2	10	
	Peróxido de Laurilo	0.00177	0.00885	
	1-butanetiol	0.00326	0.0163	
Peso molecular teórico (Mn) a 50 °C			55469	
Peso molecular teórico (Mn) a 60 °C			59262	
peso molecular teórico (Mn) a 90 °C			33948	
Diámetro de preformas (mm)			17.8	
Longitud inicial ocupada por la mezcla de reacción(mm)			200	
Longitud final preforma polimérica (mm)			152	
Factor de encogimiento durante proceso de síntesis			0.76	
Observaciones en proceso de síntesis	Sin Agitación de la mezcla de reacción. burbujas generadas por la agitación desaparecieron dentro de los 15 minutos siguientes. Sin embargo, una de las barras desarrolló dos secuencias de burbujas superficiales alineadas a lo largo de la barra. La otra, sólo desarrolló una burbuja superficial grande cerca del centro de la barra y algunas pequeñas en la zona del fondo			
Caracterización de pesos moleculares por GPC				
	Zona 1P	Zona 3P	Zona 5P	Zona 3I
Mn	29857	32673	34024	44270
Mw	81643	93751	82596	84763
Mp	102280	70797	99184	106058
Mz	135847	230360	126437	123393
Mz+1	201566	465524	164938	158852
Polidispersidad	2.734	2.869	2.428	1.915
Procesabilidad por estirado				
Diámetro de la fibra (mm):				
Factor de estirado, (Dp/Df)²:				
Observaciones en proceso de estirado. Una de las barras se intentó estirar a 205°C, reventándose la fibra en formación a los 1.5 m. Se generaron burbujas pequeñas (pocas) en la zona del cuello de estirado. El resto de la barra se estiró a 215°C. La generación de burbujas no impidió el proceso, aunque provocó astillamientos del material y variaciones de diámetro. La fibra obtenida fué relativamente resistente a la tensión y poco resistente al doblez				

Tabla A2. Estequiometría de la reacción y resultados de la evaluación del polímero obtenido en la corrida experimental, serie 01.

05-01-1 (2 barras)				
Formulación:	Componente	Moles	Concentración molar	
	MMA	2	10	
	Peróxido de Laurilo	0.00081	0.00405	
	1-butanetiol	0.00148	0.0074	
Peso molecular teórico (Mn) a 50 °C			111912	
Peso molecular teórico (Mn) a 60 °C			112618	
peso molecular teórico (Mn) a 90 °C			53385	
Diámetro de preformas (mm)			17.8	
Longitud inicial ocupada por la mezcla de reacción(mm)			173 y 165	
Longitud final preforma polimérica (mm)			128 y 122	
Factor de encogimiento durante proceso de síntesis			0.74 y 0.74	
Observaciones en proceso de síntesis	Agitación de la mezcla de reacción a los 165 min. El material que quedó adherido a la varilla de agitación adquirió rápidamente la apariencia de una gelatina, y se limpió con acetona con regular facilidad. El núcleo 01-2 mostró tres burbujas pequeñas por debajo de la mitad de la barra. El núcleo 01-1 no mostró burbuja			
Caracterización de pesos moleculares por GPC				
	Zona 1P	Zona 3P	Zona 5P	Zona 3I
Mn	121965	77251	109804	106794
Mw	161908	173700	190010	175136
Mp	129918	173700	175780	165534
Mz	218406	264428	279560	257659
Mz+1	290151	357311	375190	344540
polidispersidad	1.327	2.249	1.730	1.640
Procesabilidad por estirado				
Diámetro de la fibra (mm):				
Factor de estirado, (Dp/Df)²:				
Observaciones en proceso de estirado. Se intentó estirar uno de los núcleos a 215°C, observándose dificultades para lograr la fluidez del material. Se incrementó la temperatura a 225°C y se formó un cuello en el que se generaron burbujas que impidieron obtener un filamento uniforme. Se intentó el estirado en dos zonas, observándose que el material presentaba una mayor fluidez en la parte inferior del núcleo, debido posiblemente a un mayor contenido de monómero. En ambos casos el material se reventó aproximadamente a los 40 cm de iniciado el estirado.				

Tabla A3. Estequiometría de la reacción y resultados de la evaluación del polímero obtenido en la corrida experimental, serie 02.

05-02-1 (2 barras)				
Formulación	Componente	Moles	Concentración molar	
	MMA	2	10	
	Peróxido de Laurilo	0.00041	0.00205	
	1-butanetiol	0.00074	0.0037	
Peso molecular teórico (Mn) a 50 °C			120821	
Peso molecular teórico (Mn) a 60 °C			128036	
peso molecular teórico (Mn) a 90 °C			71273	
Diámetro de preformas (mm)			17.8	
Longitud inicial ocupada por la mezcla de reacción(mm)			165	
Longitud final preforma polimérica (mm)			130 y 128	
Factor de encogimiento durante proceso de síntesis			0.79 y 0.78	
Observaciones en proceso de síntesis	El material que quedó adherido a la varilla de agitación adquirió rápidamente la apariencia de una gelatina, y se limpió con acetona con regular facilidad. El núcleo 02-1 mostró una burbuja mediana en el fondo de la barra. El núcleo 02-2 presentó una escoriación superficial desde el fondo hasta los 2/3 de su altura total, por lo demás el material fue uniforme			
Caracterización de pesos moleculares por GPC				
	Zona 1P	Zona 3P	Zona 5P	Zona 3I
Mn	168970	147001	151160	144600
Mw	307514	299079	384739	300315
Mp	244693	272580	312698	297353
Mz	496071	515057	675960	547727
Mz+1	722575	790263	1030041	1031881
polidispersidad	1.820	2.035	2.545	2.077
Procesabilidad por estirado				
Diámetro de la fibra (mm):				
Factor de estirado, (Dp/Df)²:				
Se intentó estirar uno de los núcleos a 225°C sin lograr la fluidez del material para iniciar el proceso. Se incrementó la temperatura del horno a 230°C aumentando ligeramente la fluidez para producir un estirado incipiente. Se observó la formación de burbujas relativamente grandes en la zona de calentamiento. El material presentaba un alto grado de elasticidad en la zona calentada				

Tabla A4. Estequiometría de la reacción y resultados de la evaluación del polímero obtenido en la corrida experimental, serie 03.

05-03-1 (2 barras)				
Formulación:	Componente	Moles	Concentración molar	
	MMA	2	10	
	Peróxido de Laurilo	0.00041	0.00205	
	1-butanetiol	0.00318	0.0159	
Peso molecular teórico (Mn) a 50 °C			62824	
Peso molecular teórico (Mn) a 60 °C			72711	
peso molecular teórico (Mn) a 90 °C			59410	
Diámetro de preformas (mm)			17.8	
Longitud inicial ocupada por la mezcla de reacción(mm)			201 y 203	
Longitud final preforma polimérica (mm)			152 y 157	
Factor de encogimiento durante proceso de síntesis			0.76 y 0.77	
Observaciones en proceso de síntesis	El incremento de viscosidad detectado al momento de agitar las barras fué imperceptible. Sólo en la última de éstas quedó adherido un poco de material polimerizado al agitador. Al concluir la reacción de polimerización, la barra 3 no presentó burbujas y la barra 5 sólo mostró una burbuja en el fondo			
Caracterización de pesos moleculares por GPC				
	Zona 1P	Zona 3P	Zona 5P	Zona 3I
Mn		52089		
Mw		92885		
Mp		113936		
Mz		134494		
Mz+1		175104		
polidispersidad		1.783		
Procesabilidad por estirado				
Diámetro de la fibra (mm):		0.5		
Factor de estirado, (Dp/Df)²:		1267		
Observaciones en proceso de estirado. Se intentó estirar una de las barras a 200°C, observándose la formación de burbujas en la zona del cuello. La fibra producida se reventó sin formar cuello, y sin presentar burbuja en el interior, indicando que el material obtenido era relativamente rígido. Se incrementó la temperatura del horno a 215°C, y se obtuvo una fibra irregular, de unos 3 metros de longitud, mediante el estirado manual previo a la instalación de la fibra en el jalador de la torre. La fibra se reventó al iniciar su jalado automático				

Tabla A5. Estequiometría de la reacción y resultados de la evaluación del polímero obtenido en la corrida experimental, serie 04.

05-04-1 (2 barras)				
Formulación:	Componente	Moles	Concentración molar	
	MMA	2	10	
	Peróxido de Laurilo	0.00041	0.00205	
	Peróxido de Tert-butilo	0.00150	0.0075 0	
	1-butanetiol	0.00318	0.001590	
Peso molecular teórico (Mn) a 50 °C		69716		
Peso molecular teórico (Mn) a 60 °C		89218		
peso molecular teórico (Mn) a 90 °C		176049		
Diámetro de preformas (mm)		17.8		
Longitud inicial ocupada por la mezcla de reacción(mm)		186 y 188		
Longitud final preforma polimérica (mm)		143 y 146		
Factor de encogimiento durante proceso de síntesis		0.77 y 0.78		
Observaciones en proceso de síntesis	El incremento de viscosidad detectado al momento de agitar las barras fué imperceptible. Sólo en la última de éstas quedó adherido un poco de material polimerizado al agitador. Al concluir la reacción de polimerización, la barra 3 no presentó burbujas y la barra 5 sólo mostró una burbuja en el fondo			
Caracterización de pesos moleculares por GPC				
	Zona 1P	Zona 3P	Zona 5P	Zona 3I
Mn		16858		
Mw		92321		
Mp		124264		
Mz		156340		
Mz+1		210140		
polidispersidad		5.476		
Procesabilidad por estirado				
Diámetro de la fibra (mm):		0.5		
Factor de estirado, (Dp/Df)²:		1267		
Observaciones en proceso de estirado. Se intentó estirar una de las barras producidas a 215°C, reventándose la fibra al metro de iniciado el estirado. Se intentó estirar el material cerca del centro de la barra, volviéndose a reventar a los 2.5 m de iniciado el estirado. Este material parece presentar una fluidez ligeramente mayor que el de la serie 0503				

Tabla A6. Estequiometría de la reacción y resultados de la evaluación del polímero obtenido en la corrida experimental, serie 05.

05-05-1 (2 barras)				
Formulación	Componente	Moles	Concentración molar	
	MMA	2	10	
	Peróxido de Laurilo	0.00041	0.00205	
	Peróxido de Tert-butilo	0.00254	0.01270	
	1-butanetiol	0.00318	0.01590	
Peso molecular teórico (Mn) a 50 °C		62824		
Peso molecular teórico (Mn) a 60 °C		72711		
peso molecular teórico (Mn) a 90 °C		59410		
Diámetro de preformas (mm)		17.8		
Longitud inicial ocupada por la mezcla de reacción(mm)		202		
Longitud final preforma polimérica (mm)		140 y 150		
Factor de encogimiento durante proceso de síntesis		0.69 y 0.74		
Observaciones en proceso de síntesis	La viscosidad del material al momento de agitar era parecida a la de una miel (fluida). La barra en posición 3 desarrolló pequeñas burbujas que se desvanecieron en aproximadamente 1/2 hora. La barra en la posición 1 desarrolló una burbuja mediana a poco más de 1/3 de su longitud final desde el fondo del reactor. La barra en posición 3 desarrolló una burbuja mediana en el fondo del reactor			
Caracterización de pesos moleculares por GPC				
	Zona 1P	Zona 3P	Zona 5P	Zona 3I
Mn		44886		
Mw		87260		
Mp		95365		
Mz		152319		
Mz+1		245710		
polidispersidad		1.944		
Procesabilidad por estirado				
Diámetro de la fibra (mm):		0.5		
Factor de estirado, (Dp/Df)²:		1267		
Se estiró una barra (zona inferior de la barra) a una temperatura de 215°C, observándose la generación de pequeñas burbujas que no limitaron el proceso. En esta zona el estirado se efectuó a mano por falla en el programa de control de la torre. Después de corregido el problema se estiraron aproximadamente 32 m de fibra a 2 m/min. Después se incrementó la velocidad de producción a 5 m/min, desestabilizándose el proceso, y dando lugar a una fibra con diversas variaciones de diámetro. Se trató de re-estabilizar el proceso subiendo la temperatura del horno a 220°C, obteniéndose una mejoría parcial. Aparentemente el material en el extremo correspondiente de la barra contenía una mayor proporción de monómero residual, a juzgar por el mayor grado de burbujeo de la barra				

Tabla A7. Estequiometría de la reacción y resultados de la evaluación del polímero obtenido en la corrida experimental, serie 06.

05-06-1 (6 barras)				
Formulación:	Componente	Moles	Concentración molar	
	MMA	2	10	
	Peróxido de Laurilo	0.00100	0.00500	
	Peróxido tert-butilo	0.00250	0.01250	
	1-butanetiol	0.00335	0.01675	
Peso molecular teórico (Mn) a 50 °C			62824	
Peso molecular teórico (Mn) a 60 °C			72711	
peso molecular teórico (Mn) a 90 °C			59410	
Diámetro de preformas (mm)			18.25	
Longitud inicial ocupada por la mezcla de reacción(mm)			173	
Longitud final preforma polimérica (mm)			140	
Factor de encogimiento durante proceso de síntesis			0.809	
Observaciones en proceso de síntesis	El incremento de viscosidad detectado durante la agitación fue imperceptible. Quedó adherido sólo un poco del material polimerizado en el sistema de agitación. Al concluir la reacción de polimerización sólo la barra 5 mostró una burbuja en el fondo			
Caracterización de pesos moleculares por GPC				
	Zona 1P	Zona 3P	Zona 5P	Zona 3I
Mn		35888		
Mw		68211		
Mp		66235		
Mz		101220		
Mz+1		133375		
polidispersidad		1.901		
Procesabilidad por estirado				
Diámetro de la fibra (mm):		0.5		
Factor de estirado, (Dp/Df)²:		1332		
Observaciones en proceso de estirado. Se estiró el núcleo 0506.4 a 220 °C (que se colocó invertido en el portapreformas de la torre). El material fluyó con facilidad, observándose burbujeo muy leve en la zona del cuello de estirado, principalmente durante el estirado correspondiente a la zona 1 (fondo) de la barra. Se presentaron variaciones ocasionales de diámetro, que atribuimos a burbujas ocasionales y a una fluidez excesiva del material. La velocidad de estirado se pudo incrementar de 2 m/min a 5 m/min y posteriormente a 10 m/min, inestabilizándose el proceso en cada cambio (variaciones de diámetro asociadas con la variación repentina de velocidad).				

Tabla A8. Estequiometría de la reacción y resultados de la evaluación del polímero obtenido en la corrida experimental, serie 07.

05-07-0d (4 barras)			
Formulación:	Componente	Moles	Concentración molar
	MMA	2	10
	Peróxido de Laurilo	0.00050	0.00250
	Peróxido tert-butilo	0.00250	0.01250
	1-butanetiol	0.00335	0.01675
Peso molecular teórico (Mn) a 50 °C			62824
Peso molecular teórico (Mn) a 60 °C			72711
peso molecular teórico (Mn) a 90 °C			59410
Diámetro de preformas (mm)			18.4
Longitud inicial ocupada por los reactantes (mm)			151
Longitud final preforma polimérica (mm)			115 a 120
Factor de encogimiento durante proceso de síntesis			0.76 a 0.79
Observaciones en proceso de síntesis	Quedaron adheridas algunas burbujas después de la transferencia del material a los reactores. A los 60 minutos de efectuada la transferencia de material habían desaparecido las burbujas, con excepción de dos pequeñas, contenidas en el núcleo .2 y una muy pequeña en el núcleo .1. Al extraer los núcleos de sus tubos, después de enfriados, se observaron parcialmente fracturados o con algunas fallas internas, el material aparentaba ser quebradizo		
Caracterización de pesos moleculares por GPC			
	Zona 1P	Zona 3P	Zona 5P
Mn		39160	
Mw		69998	
Mp		66511	
Mz		101152	
Mz+1		130087	
polidispersidad		1.787	
Procesabilidad por estirado			
Diámetro de la fibra (mm):		0.5	
Factor de estirado, (Dp/Df)²:		1354	
Observaciones en proceso de estirado. Se estiró el material a 220 °C, observándose un ligero burbujeo en la zona del cuello de estirado, que no limitó el proceso, aunque generó variaciones ocasionales de diámetro. Aparentemente, el burbujeo se daba principalmente cerca de la superficie de la barra. El material estirado presentó una resistencia mecánica regular a la tensión y al dobléz. Se pudo variar la velocidad de estirado de 2 a 5 y a 10 m/min			

Tabla A9. Estequiometría de la reacción y resultados de la evaluación del polímero obtenido en la corrida experimental, serie 08.

05-08-3d (6 barras)			
Formulación:	Componente	Moles	Concentración molar
	MMA	2	10
	Peróxido de Laurilo	0.00050	0.00250
	Peróxido tert-butilo	0.00250	0.01250
	1-butanetiol	0.00335	0.01675
Peso molecular teórico (Mn) a 50 °C			62824
Peso molecular teórico (Mn) a 60 °C			72711
peso molecular teórico (Mn) a 90 °C			59410
Diámetro de preformas (mm)			18.4
Longitud inicial ocupada por los reactantes (mm)			192
Longitud final preforma polimérica (mm)			145
Factor de encogimiento durante proceso de síntesis			0.755
Observaciones en proceso de síntesis	El material transferido a los reactores tenía la consistencia de una miel ligera. A los 15 minutos de efectuada la transferencia no se notaban burbujas en el seno de la solución. Al extraer los núcleos de sus tubos, después de enfriados, se observaron parcialmente fracturados o con algunas fallas internas. Aparentemente, el material se fracturó durante el enfriamiento, debido a la gran diferencia en contracción térmica entre el material polimerizado y el tubo de vidrio (incluso, un tubo estaba hecho añicos por el esfuerzo sufrido, el otro tubo tenía fracturado sólo el fondo)		
Caracterización de pesos moleculares por GPC			
	Zona 1P	Zona 3P	Zona 5P
Mn		37174	
Mw		73455	
Mp		72334	
Mz		108734	
Mz+1		140977	
polidispersidad		1.976	
Procesabilidad por estirado			
Diámetro de la fibra (mm):		0.50 – 0.25	
Factor de estirado, (Dp/Df) ² :		1354 - 5417	
Observaciones en proceso de estirado. Se estiró uno de los núcleos a 210 °C. Inició el estirado con un diámetro de fibra de 0.5 mm y se concluyó con un diámetro de 0.25 mm. La aparente presencia de esfuerzos internos pareció manifestarse porque el núcleo se deformó durante el estirado (flexionándose hacia uno de los lados hasta pegarse a la pared del horno de reblandecimiento). El material fluyó, a pesar de observarse burbujeo superficial en el cuello de estirado. Para obtener fibra de 0.25 mm, se incrementó la velocidad desde 2 m/min hasta 12 m/min, sin alteración evidente del proceso			

Tabla A10. Estequiometría de la reacción y resultados de la evaluación del polímero obtenido en la corrida experimental, serie 9.

05-09-9d (4 barras)				
Formulación:	Componente	Moles	Concentración molar	
	MMA	2	10	
	Peróxido de Laurilo	0.0005	0.00250	
	Peróxido tert-butilo	0.0025	0.01250	
	1-butanetiol	0.00335	0.01675	
Peso molecular teórico (Mn) a 50 °C			62824	
Peso molecular teórico (Mn) a 60 °C			72711	
peso molecular teórico (Mn) a 90 °C			59410	
Diámetro de preformas (mm)			18.4	
Longitud inicial ocupada por la mezcla de reacción(mm)			192	
Longitud final preforma polimérica (mm)			145	
Factor de encogimiento durante proceso de síntesis			0.755	
Observaciones en proceso de síntesis	El material transferido a los reactores tenía la consistencia de una miel ligera. A los 10 minutos de efectuada la transferencia no se notaban burbujas en el seno de la solución. Al extraer los núcleos de sus tubos, después de enfriados, se observaron parcialmente fracturados o con algunas fallas internas, el material aparentaba ser quebradizo			
Caracterización de pesos moleculares por GPC				
	Zona 1P	Zona 3P	Zona 5P	Zona 3I
Mn		34287		
Mw		68358		
Mp		66913		
Mz		101687		
Mz+1		132036		
polidispersidad		1.994		
Procesabilidad por estirado				
Diámetro de la fibra (mm):		0.5		
Factor de estirado, (Dp/Df)²:		1354		
Observaciones en proceso de estirado. Se efectuó el proceso de estirado a velocidad de 2m/min hasta obtener 30 m. Al aumentar la velocidad hasta 10 m/min se dio un reventón en el filamento estirado y se detuvo el proceso. Al revisar el punto de ruptura se ubicó éste en el cono de estirado.				

Tabla A11. Estequiometría de la reacción y resultados de la evaluación del polímero obtenido en la corrida experimental, serie 10.

05-10- (6 barras)			
	Componente	Moles	Concentración molar
Formulación:	MMA	2	10
	Peróxido de Laurilo	0.0003	0.00150
	Peróxido tert-butilo	0.0025	0.01250
	1-butanetiol	0.0030	0.01500
Peso molecular teórico (Mn) a 50 °C			62824
Peso molecular teórico (Mn) a 60 °C			72711
peso molecular teórico (Mn) a 90 °C			59410
Diámetro de preformas (mm)			18.4 y 17.4
Longitud inicial ocupada por la mezcla de reacción(mm)			175 y 183
Longitud final preforma polimérica (mm)			139 y 144
Factor de encogimiento durante proceso de síntesis			0.794 y 0.787
Observaciones en proceso de síntesis	Se transfirió el prepolímero a los 210 min de iniciada la reacción. Ninguno de los tubos había desarrollado burbujas, sin embargo, una preforma generó al final de la reacción un par de pequeñas burbujas en la zona 1i (fondo) presumiblemente debido a que el enfriamiento cerca de la superficie del tubo provocó la contracción local del material inestabilizándolo en el centro -con posible contenido de monómero residual- para formar burbujas. Al enfriarse, los núcleos en tubo delgado rompieron con facilidad la pared de vidrio; no se vieron afectados en su transparencia ni mostraron defectos internos evidentes. Por el otro lado, los núcleos en tubo grueso presentaron fracturas internas y superficiales evidentes. Los meniscos superficiales mostraron una gran planaridad en todos los casos. El maquinado de una de las preformas para obtener material para caracterización indicó un material relativamente plástico		
Caracterización de pesos moleculares por GPC			
	Zona 1P	Zona 3P	Zona 5P
Mn		44354	
Mw		85428	
Mp		104563	
Mz		135242	
Mz+1		188232	
polidispersidad		1.926	
Procesabilidad por estirado			
Diámetro de la fibra (mm):		0.5	
Factor de estirado, (Dp/Df)²:		1354	
Observaciones en proceso de estirado. El proceso se efectuó a velocidad de 2 m/min hasta obtener 30 m de fibra óptica de 0.5 mm de diámetro.			

ANEXO B. APLICACIONES DE LAS FIBRAS ÓPTICAS.

Telecomunicaciones por fibras ópticas.

El empleo explosivo de las fibras ópticas para la telefonía y las transmisiones de datos y de video estuvo asociado al desarrollo de fuentes y detectores de luz que permitieron la integración de sistemas de gran capacidad y confiabilidad para la transmisión de señales a un costo muy competitivo. El impacto fue tan grande que actualmente el 60% de las telecomunicaciones de larga distancia se efectúa mediante dichos sistemas. Las actuales redes de intercambio de información están construidas sobre plataformas que requieren fibras ópticas para su funcionamiento.

De manera simplificada, la comunicación a través de una fibra óptica inicia con la transformación de la información que se desea transmitir a una forma electrónica. Ya sea la voz que generamos frente al micrófono de un teléfono, la imagen obtenida en una pantalla o el golpeteo de nuestras manos sobre un teclado, en esta etapa, las cantidades físicas que contienen la información de interés son transformadas en pequeñas corrientes o voltajes eléctricos, estos constituyen las señales que buscaremos transmitir. Las señales así generadas confluyen en diversos sistemas que las amplifican para darles un nivel apropiado, eliminan algunas componentes irrelevantes para la aplicación considerada, las suman con otras señales de la misma naturaleza para formar paquetes de múltiples componentes, le agregan elementos de control que permiten evaluar la fidelidad de la transmisión de la información, etc. De esta manera, se tiene una señal electrónica compleja que es finalmente transformada en luz e inyectada en una fibra óptica que la transporta por una ruta establecida hacia el otro extremo. En dicho punto, un equipo receptor regenera la forma electrónica de la señal y la presenta a un sistema que extrae la señal originalmente producida en su forma electrónica para su transformación directa a la forma física de origen.

A diferencia de otros tipos de comunicaciones a distancia, como la de tipo electrónica que se basa en la transmisión de electrones sobre alambres metálicos, de las microondas o de las de tipo radiofrecuencia que utilizan ondas de radio viajando a través del espacio abierto, las fibras ópticas transmiten las señales en forma de luz. En la figura B.1 se da un esquema simplificado de un sistema de comunicaciones utilizando fibra óptica como medio de transporte de la señal. En el punto A inicia una señal la cual es generada por medios electrónicos. Posteriormente, en el punto B la señal electrónica es convertida a señal óptica con ayuda del equipo E/O C. En esta fase la señal es la salida de un LASER en forma de luz coherente y es inyectada en la fibra óptica la cual la transporta hasta el punto C, donde el equipo O/E C convierte la señal de óptica a electrónica y finalmente es traducida para el usuario final en el Punto E.

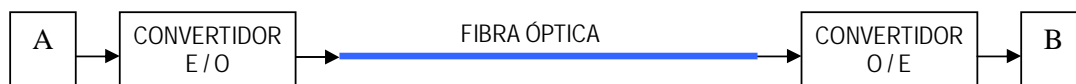


Figura B.1 Esquema de un sistema de comunicaciones con fibra óptica

Iluminación.

Ya sea individualmente o en grupo, las fibras son también utilizadas para transporte de luz para iluminación. A finales del siglo XX se dieron desarrollos tecnológicos para la optimización de los sistemas de iluminación dentro del automóvil con fibras ópticas poliméricas (FOP) como son: Fuentes de luz de alta intensidad, materiales poliméricos más económicos y con mejores propiedades ópticas, Productos de conectorización y acoplamiento que aumentan la eficiencia del sistema de iluminación. Como resultado de ello se ha incrementado el potencial de aplicaciones de la FOP en el automóvil. En las exposiciones anuales del automóvil que se celebran en Detroit EE UU y en Alemania, se han presentado en los últimos años modelos de automóviles que integran fibras ópticas para la iluminación y para el transporte de señales de audio y de video. (FIG B.2 y B.3)



Figura B.2 Iluminación de espacios utilizando fibras ópticas poliméricas

Transporte de Imágenes.

Debido a su gran flexibilidad y a la capacidad de fabricarlas en diámetros reducidos, las fibras ópticas son utilizadas para transportar imágenes de áreas de difícil acceso así como de áreas de trabajo de área pequeña. Tal es el caso de los endoscopios que permiten llevar imágenes del interior del cuerpo humano a un monitor de gran tamaño durante el diagnóstico o durante una operación quirúrgica con la técnica de mínima invasión. También son utilizadas las fibras ópticas para acceder visualmente a áreas de equipo miniaturizado o de difícil acceso como son el interior de motores de combustión o el interior de tuberías de proceso.

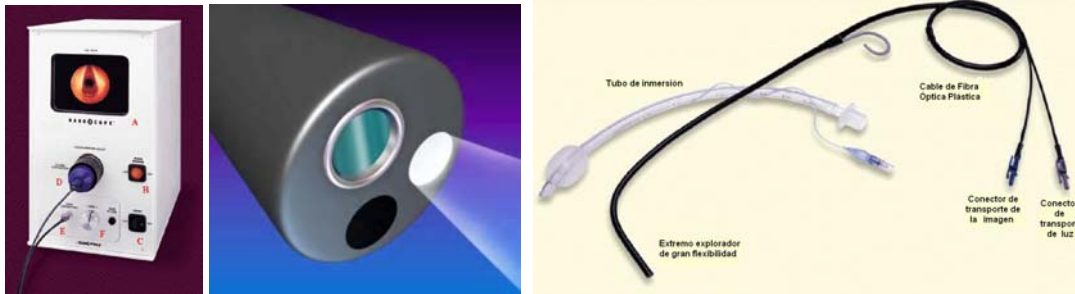


Figura. B.3 Diagrama de funcionamiento de un endoscopio que utiliza fibra óptica polimérica para transportar tanto luz para iluminación, como imágenes.

Decoración.

Actualmente se encuentra una cantidad apreciable de productos que incluyen fibras ópticas en el mercado de los juguetes y de la decoración de motivos navideños, religiosos, etc. La inclusión de una fuente múltiple luminosa de diferentes colores y su distribución a través de fibras ópticas de diferente longitud son aplicadas igual en anuncios luminosos de establecimientos comerciales que en árboles navideños, juguetes infantiles o decoración de albercas. Para esta aplicación en la que la luz recorre pocos metros se requiere un material económico que evite procesos de producción costosos y una pureza no muy estricta en los materiales.





Figura B.4 aplicaciones de las FOPs en decoración

Control.

En equipos de control o en procesos industriales donde existe el riesgo de interferencias por emisión electromagnética, es más apropiado utilizar un sistema de verificación continua a base de una señal óptica transportada por fibra óptica. La fibra óptica, a diferencia de las señales electrónicas que viajan por conductores de cobre, tiene la ventaja de ser inmune a las emisiones electromagnéticas por lo que su aplicación disminuye la posibilidad de errores en la comunicación.

Sensores.

La señal óptica transportada por la fibra óptica es susceptible de ser modificada por la intrusión de agentes extraños al material base de la fibra óptica. Esta intrusión en la fibra se refleja en la atenuación de la señal óptica la cual es modificada en proporción directa a la concentración de la especie química presente en el medio en el cual se encuentra la fibra óptica. Este fenómeno es aprovechado para determinar la presencia, e inclusive concentración, de una especie química a la cual la fibra óptica es sensible. Ejemplos de especies que pueden ser detectados por este medio son: Hidrocarburos, agua, etc.

ANEXO C. COMPORTAMIENTO ÓPTICO DE LOS MATERIALES.

Al atravesar por un medio material la luz induce oscilaciones en las diferentes partículas cargadas que lo constituyen (núcleos atómicos y electrones). Si el material es muy homogéneo y el movimiento inducido de sus partículas constitutivas no es empleado para promover otro tipo de movimientos del medio, las oscilaciones de la carga permiten reconstituir a la onda de luz sin alteraciones a su energía o a su trayectoria (aunque su longitud de onda es siempre menor que la que presenta en el vacío), en este caso, el material presenta una alta transparencia a la luz transmitida. Los materiales comunes, sin embargo, siempre presentan un mínimo de inhomogeneidades y algún grado de acoplamiento entre las oscilaciones de sus partículas constitutivas y otros modos de movimiento, por lo que su transparencia al paso de la luz se encuentra limitada. El movimiento aleatorio de las partículas que constituyen un material o algunas características estructurales en la escala molecular conllevan la generación de inhomogeneidades aleatorias en la densidad del medio que alteran parcialmente la dirección de propagación de la luz y contribuyen a la pérdida de la energía luminosa transmitida en la dirección de propagación originalmente impuesta a un haz luminoso, se dice entonces que el material difunde la luz. También la promoción de otros modos de movimiento de la estructura de un material, impulsada por las vibraciones inducidas por la luz que lo transita, se traduce en pérdidas de su intensidad, el material absorbe parcialmente la energía de la onda lumínica transformándola a otras formas. Ambos mecanismos de pérdida de energía deben mantenerse reducidos para obtener una fibra óptica con la transparencia necesaria para su uso.

Tanto la difusión como la absorción de la luz dependen de los parámetros que determinan el grado de interacción entre la luz y el material por el que viaja, pero en las condiciones típicas de operación de una fibra óptica podemos analizar el problema en términos de la longitud de onda de la luz y de las características estructurales de los materiales que la componen. En general, las pérdidas por difusión disminuyen al aumentar la longitud de onda de la luz transmitida como consecuencia parcial de que el tamaño de las inhomogeneidades en la densidad y en la composición de los materiales se presenta principalmente en el nivel atómico-molecular y en su microestructura. Para los materiales típicos empleados en la fabricación de fibras ópticas se pueden tener niveles aceptables de difusión para longitudes de onda mayores a los 400 nm (en la zona visible del espectro y en el infrarrojo). Para mantener estos niveles es necesario evitar la introducción de defectos estructurales o la generación de microestructuras en estos órdenes de tamaño durante los procesos de fabricación.

Por otro lado, la absorción de luz por un material presenta una tendencia general a aumentar con la longitud de onda, como consecuencia de que las frecuencias de oscilación molecular disminuyen al aumentar el tamaño de las regiones asociadas con dichos movimientos, y a que estas son más numerosas y más fácilmente estimuladas. Adicionalmente, algunas frecuencias naturales de oscilación, características de cada material, o de sus impurezas, se encuentran relativamente localizadas y deben ser consideradas de manera particular en cada caso. Al respecto, es importante notar que la absorción producida por los modos de oscilación de algunas impurezas es tan alta que basta con que su concentración sea de algunas partes por mil millones para disminuir apreciablemente la transparencia del material.

Para moléculas diatómicas es posible predecir la frecuencia fundamental de absorción, V_f , que es calculada de la siguiente ecuación [referencia 14].

$$V_f = \sqrt{\frac{k}{4\pi^2\mu}}$$

Donde: k es una constante de fuerza

μ es la masa reducida de moléculas diatómicas definida como $\mu = m_1m_2 / (m_1+m_2)$

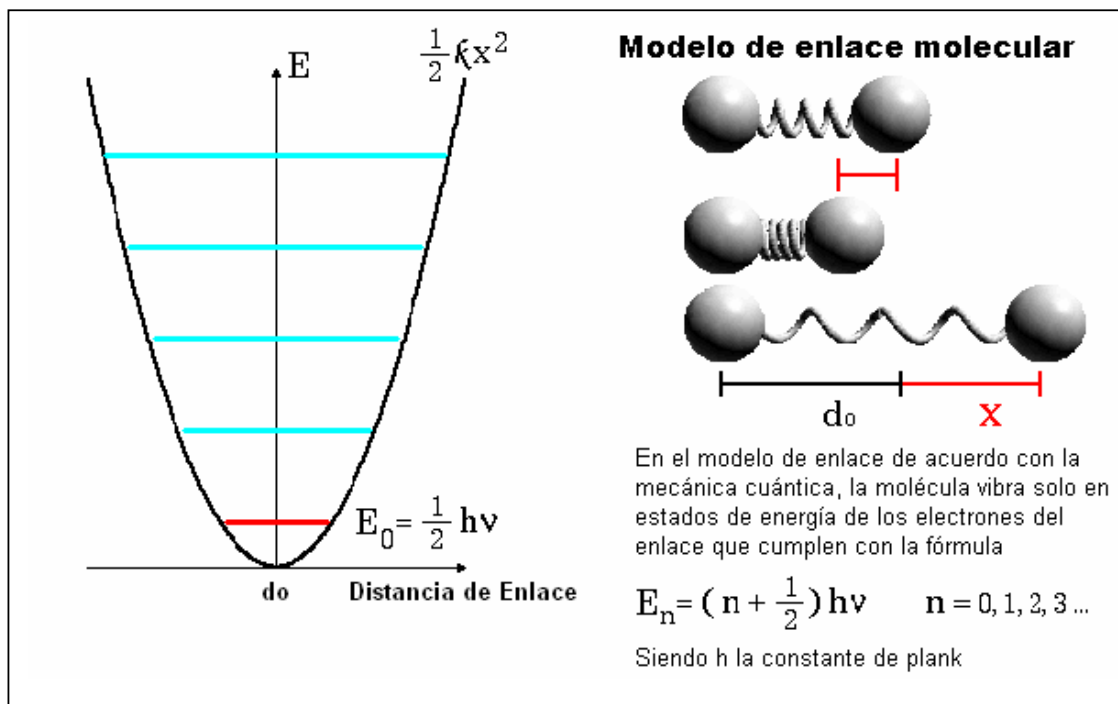


Figura C.1 En un modelo simple del enlace entre dos átomos. En la parte superior, el modelo consiste en dos masas unidas por un resorte de constante k manteniendo una oscilación armónica simple clásica. El enlace puede oscilar variando su energía potencial.

Denominando “ d_0 ” a la distancia entre átomos de tal forma que la energía está en su nivel mínimo, si aumentamos la distancia entre los átomos ó la reducimos, aumenta el nivel de energía potencial siguiendo el comportamiento de una parábola como se indica en la gráfica.

De acuerdo con las predicciones de la mecánica cuántica, la molécula puede vibrar solo a niveles de energía cuantizados:

$$E_0 = hv/2 \text{ para el nivel mínimo de energía,}$$
$$E1 = 3 hv/2,$$
$$E2 = 5 hv/2 , \text{ etc.}$$

A esto se le llama la regla de selección y, debido a ella, una molécula en particular puede absorber luz solo con energía correspondiente a hv o a múltiplos de este valor.

En la realidad una molécula no se comporta con oscilación armónica. Cuando los átomos unidos por el enlace se acercan, entra en acción una fuerza de repulsión muy alta. Si los átomos se separan suficientemente, llega un punto en que el enlace se rompe. Entonces tenemos un comportamiento con un modelo de energía potencial no armónica como se ilustra con la línea negra sólida en la gráfica de la figura C.2. En la misma figura se muestra el comportamiento de la energía potencial del enlace de acuerdo con el modelo clásico indicado por la curva gris del fondo.

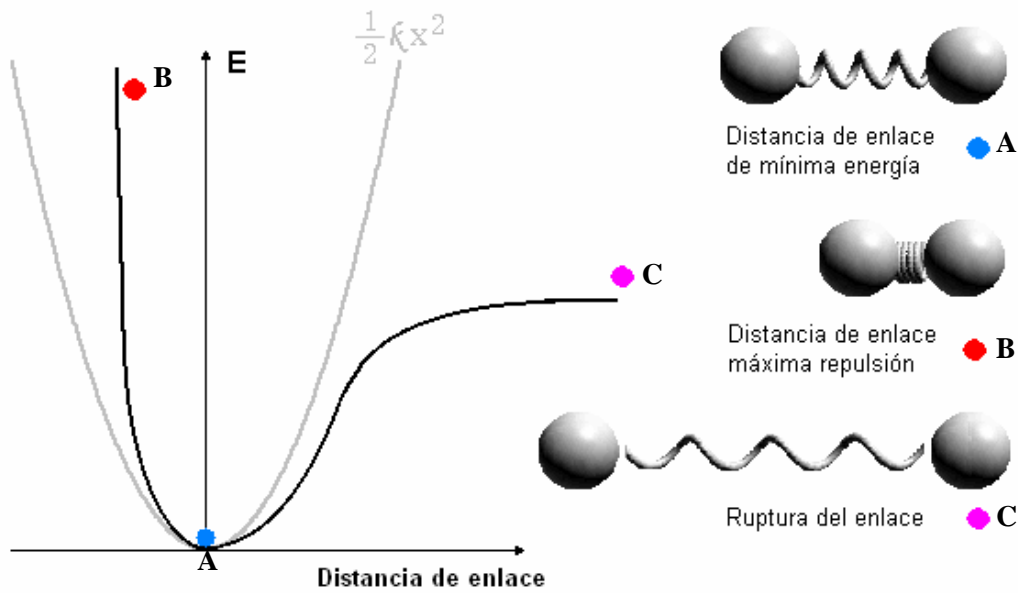


Figura C.2

En la figura C.3 se ilustra como la absorción de energía por los enlaces característicos para cada tipo de molécula es aprovechada por la técnica de espectroscopia dentro del campo del análisis instrumental para la identificación de grupos funcionales.

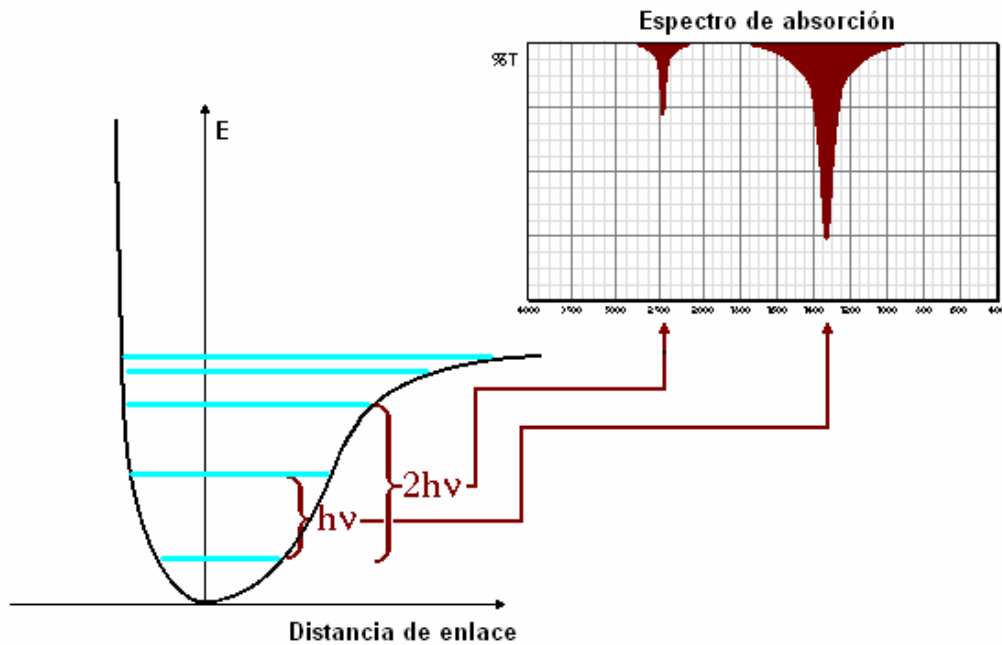


Figura C.3

La vibración del enlace puede ser desglosado en tres movimientos simples llamados modos normales. Una molécula no lineal tiene $3N-6$ modos normales, siendo N el número de átomos en la molécula. Para el caso del PMMA es posible observar absorción por los enlaces regulares de C-C, C-H, C=O, grupo CH_3 , grupo CH_2 , grupo O=C-O-C, etc. Estos enlaces involucrados tienen frecuencias fundamentales de vibración en la región del infrarrojo (ver figura C.4) pero algunas vibraciones son tan intensas que generan vibraciones armónicas en el espectro del visible. Este es el caso del enlace C-H, cuya frecuencia fundamental se localiza a la longitud de onda de $3.2 \mu\text{m}$; pero la 5ta armónica se observa a 627 nm , la 6ta a 549 nm y la 7ma a 492 nm .

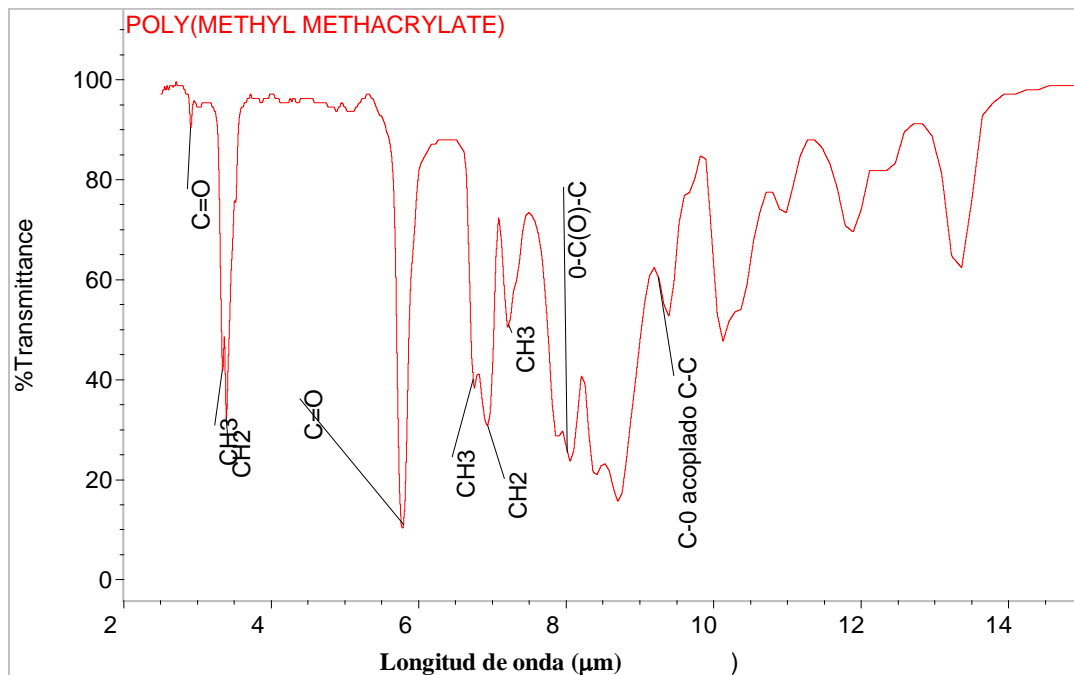


Figura C.4 Espectro de absorción del polimetil metacrilato en el infrarrojo medio.

Otro factor intrínseco de absorción de energía, y por tanto de atenuación de una señal óptica transportada por una fibra óptica, es debido a las transiciones energéticas de electrones de enlace en la región del ultravioleta, pero que su espectro de absorción se extiende hasta la región del visible. Algunos elementos químicos presentes en los polímeros, así como muchas especies orgánicas participan en enlaces de coordinación que absorben luz en la región ultravioleta del espectro electromagnético. El mecanismo de esta absorción se basa en las transiciones entre los niveles de energía de los electrones en los enlaces de los átomos involucrados en el material base:

Las transiciones $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ que se dan en sistemas conjugados, o sea en estructuras que incluyen dobles enlaces, estructuras aromáticas, polienos conjugados, etc, dan lugar a bandas de absorción. Es por ello que estructuras químicas que incluyen fragmentos de las estructuras antes descritas se deben evitar en la síntesis de una fibra óptica polimérica.

La intensidad de la absorción electrónica en la región del ultravioleta (α_e) se puede calcular por la ley de Urbach que para el caso del PMMA y el poliestireno se expresa como:

$$\alpha_e (\text{PMMA}) = 1.58 \times 10^{12} \exp(1.15 \times 10^4 / \lambda)$$

$$\alpha_e (\text{PS}) = 1.10 \times 10^5 \exp(8.0 \times 10^3 / \lambda)$$

También se presenta el efecto de dispersión y atenuación de la señal óptica cuando choca con imperfecciones en la estructura del material por el que viaja. Ejemplos de dichas imperfecciones, en el caso de polímeros, son las transiciones de regiones cristalinas a regiones amorfas o las transiciones entre regiones con variaciones de densidad causadas por variaciones en el peso

molecular promedio. Este tipo de imperfecciones cuando su tamaño es del orden de 0.1 veces la longitud de onda de la señal o mayores, causan una dispersión de la señal que se da en todas direcciones. Este fenómeno que se ha estudiado ampliamente se le llama dispersión de Rayleigh y se ha encontrado que el efecto de dicha dispersión en la atenuación tiene una relación inversa a la cuarta potencia de la longitud de onda de la señal óptica. Se ha encontrado la siguiente relación para calcular la dispersión de una señal óptica en un polímero isotrópico en función de la longitud de onda y del índice de refracción del material [\[referencia 14\]](#).

$$\tau_d = \frac{8 * kT}{3\pi^3 \lambda^4} * \beta * \frac{(n^2-1)(n^2+1)^2}{3}$$

Donde:

k es la constante de Boltzman

n es el índice de refracción

β es el factor de compresibilidad isotérmico

λ la longitud de onda

ANEXO D. CARACTERÍSTICAS DEL METIL METACRILATO

CARÁCTERÍSTICA	UNIDADES	VALOR
FORMULA QUÍMICA		$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$
CAS REGISTRY NUMBER		80-62-6
PESO MOLECULAR	UMA	100.12
PUNTO DE EBULLICIÓN	°C	100
PUNTO DE FUSIÓN	°C	-48
DENSIDAD A 20 °C A OTRA TEMPERATURA	g/cm^3	0.936 $0.9659 - 1.2129 \times 10^{-3} t + 1.6813 \times 10^{-6} t^2 - 1.0164 \times 10^{-8} t^3$
ÍNDICE DE REFRACCIÓN A 20 °C		1.4140
FLASH POINT	°C	10
RTECS NUMBER		OZ5075000
MERCK INDEX		11,5849

ANEXO E. CARACTERÍSTICAS DEL PMMA.

CARACTERÍSTICA	UNIDADES	VALOR	NOTAS
BIRREFRINGENCIA (α_1 - α_2)	cm ³	2x10 ⁻²⁵	
TEMPERATURA CIELO	°K	478	
COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA VOLUMÉTRICA	°K ⁻¹ x10 ⁻⁴	2.60 t < Tg 5.80 t > Tg	P. Heydemann D.H. Guicking
DENSIDAD	g/cm ³	1.195 a °C 1.190 a 20 °C 1.188 a 25 °C 1.150 a 110 °C	
DIFUSIÓN DE O ₂ EN PMMA	Cm ² /s x 10 ⁸	1.4 a 25 °C 3.8 a 20 °C	
PERMEABILIDAD AL H ₂ O	g cm/cm ² /h	5.2	
CONSTANTE DIELECTRICA A 25 °C	μ	3.6 a 50Hz, 3.0 a 1 KHz 2.6 a 1 MHz 2.57 a 30 GHz	
FACTOR DE DISIPACIÓN A 25°C	tan δ	0.062 a 50 Hz 0.055 a 1 KHz 0.014 a 1 MHz 0.007 a 30 GHz	
PESO MOLECULAR ENREDO		7000	
ENTROPIA DE POLIMERIZACIÓN	Kj/mol/°K	-117	
TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA	Tg (°K)	378	
CAPACIDAD CALORÍFICA	kJ/kg/°K	1.42 a 25 °C 1.72 a 100 °C 2.05 a 120 °C 2.38 a 180 °C 2.50 a 300°C	
CONDUCTIVIDAD TÉRMICA	W/m °K	0.193 a 50 °C 0.250 a 100 °C	
CALOR DE COMBUSTIÓN	kJ/kg	-26.2	
CALOR DE POLIMERIZACIÓN	KJ/mol	-57.8	
CONSTANTE DE CONTRACCIÓN DURANTE LA POLIMERIZACIÓN	(0<t<100 °C)	0.2256 + 4.81x10 ⁻⁴ t + 4.1x10 ⁻² t ²	
ÍNDICE DE REFRACCIÓN		1.492	
RESISTIVIDAD	Ohm cm	> 10 ¹⁵	

CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA SÍNTESIS DE PMMA

CARACTERÍSTICA	UNIDADES	VALOR
VEL. PROPAGACIÓN DE CADENA	k_p (l/mol s)	$\ln k_p = 17.68 - 3762/T$
TERMINACIÓN DE CADENA	k_t (l/mol s)	$\ln k_t = 24.91 - 2536/T$
INICIACIÓN DE CADENA	l/mol s)	
TRANSFERENCIA AL MONÓMERO	CM	$\ln C_M = -2.60-2855/T$
TRANSFERENCIA AL POLÍMERO	CP	$C_p = 1.5 \times 10^{-4}$ a 313 °K $C_p = 2.5 \times 10^{-4}$ a 353 °K

ANEXO F. MEDICIÓN DE LA ATENUACIÓN ÓPTICA EN FIBRAS ÓPTICAS POLIMÉRICAS POR EL MÉTODO DE CORTE.

EQUIPO E INSTRUMENTOS REQUERIDOS.

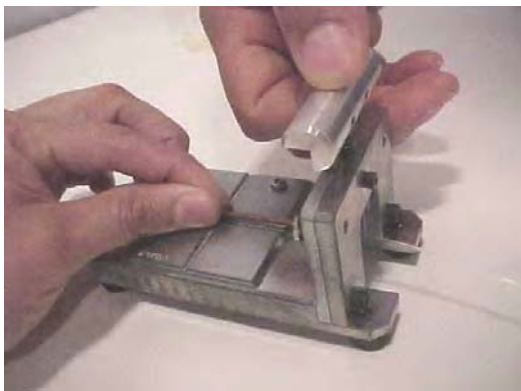
- Sensor de Potencia 650 nm (se utilizó un equipo marca FOTEC, modelo FM300).
- Fuente LED 650 nm (se utilizó un equipo marca FOTEC, modelo FS310).
- Guillotina para corte de FOP.
- Plato térmico de acero inoxidable con calentamiento eléctrico.
- Conector con férula para fibra óptica polimérica de 0.5 mm de diámetro.

PREPARACIÓN Y ACONDICIONAMIENTO DE MUESTRAS.

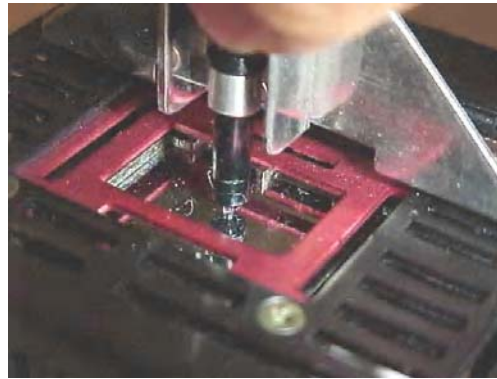
Cortar una muestra de al menos 11 m de la fibra a caracterizar. Insertar uno de los extremos de la fibra en la férula del conector, hasta el tope de la cubierta con el anillo metálico del conector en su posición.



Cortar el excedente de fibra con una navaja o guillotina de precisión, manteniendo el conector en su posición. Verificar que el corte se realice dejando aproximadamente 0.5 mm de fibra fuera del conector.



Fundir ese pequeño excedente de fibra sobre la placa térmica previamente calentada homogéneamente a 110 – 120 °C, como se muestra en las figuras siguientes. Se debe aplicar una ligera presión manualmente sobre la fibra una vez que ha sido colocada en posición vertical sobre la placa caliente.



Realizar la misma operación para el segundo extremo de la fibra óptica polimérica.

PROCEDIMIENTO DE EVALUACIÓN DE LA ATENUACIÓN POR EL MÉTODO DE CORTE.

Colocar la fuente y el sensor asegurando que no estén expuestos a movimientos excesivos.

Aislar hasta donde sea posible el lugar de evaluación de cualquier otra fuente de luz visible y minimizar lo más posible las variaciones de luz que incidan en el detector ya que las mediciones se efectúan dentro del intervalo de la luz visible en el espectro electromagnético.

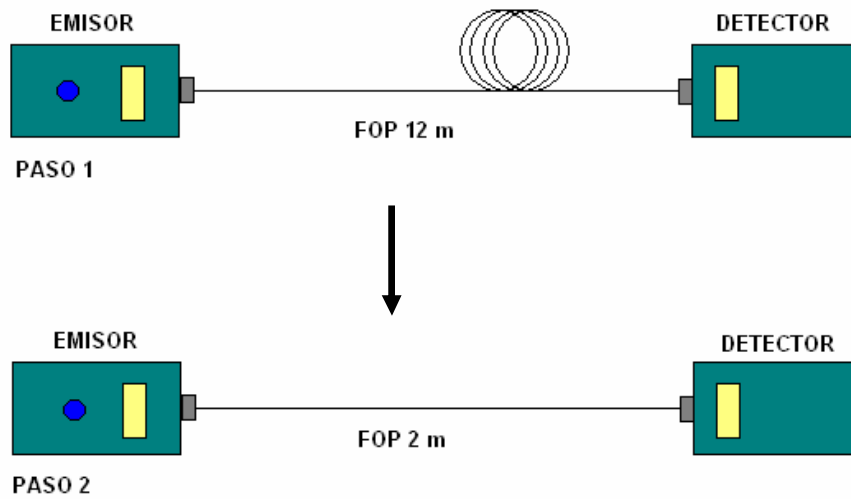
Una vez preparados ambos extremos de la muestra, se conecta uno de ellos a la fuente de luz asegurando que esta unión no se mueva a lo largo de toda la prueba.

Conectar el otro extremo de la fibra óptica al detector.

En esta condición tomar la primera lectura de la potencia óptica mostrada por la pantalla del detector. Verificar que las unidades de medición en el equipo estén en decibeles (dB).

Para facilitar el cálculo de la atenuación se puede poner la primera lectura como referencia a cero decibeles en el equipo detector para que al tomar la segunda lectura, sea esta la medición directa de pérdidas de la muestra.

Cuidando de no variar las condiciones del extremo de detección de la señal óptica, sin mover ni la fuente ni la muestra conectada a ella, cortar el resto de la muestra de fibra dejando sólo una longitud de 2 m de fibra, suficiente para volver a conectorizar al equipo detector. Para esto, colocar previamente el detector a una distancia tal en la que sea suficiente conectorizar nuevamente el extremo cortado de la muestra.



Conectar nuevamente el extremo libre de la fibra al detector y tomar la segunda lectura.

La diferencia entre la lectura inicial y final denota la potencia perdida en la señal a través de la longitud de fibra evaluada.

La atenuación normalizada por unidad de longitud se obtiene al dividir las pérdidas de potencia en decibels entre la longitud de la muestra evaluada, obteniendo resultados en dB/m. Es importante observar que la medida considerada como “distancia” o longitud de muestra evaluada corresponde a la pieza cortada y eliminada de la segunda medición.

VII. REFERENCIAS.

1. G. Keiser, Optical Fiber Communications, Mc Graw Hill, London, 1984.
2. Jean Marcou, Martin Robiette, Jean Bulabois, Plastic Optical Fibres, John Wiley & sons, New York, (1997).
3. Jeff Hecht, Understanding Fiber Optics 2nd edition, SAMS publishing, Indianapolis, (1995).
4. F. A. Jenkins, H.E. White, Fundamentals of Optics, Mc Graw Hill, Tokio, (1957).
5. Brandrup, Immergut, and Grulke eds., Polymer Handbook 4th edition, John Wiley & Sons, New York, (999).
6. POF Data book IGI (1990).
7. Alfred Rudin, The Elements of Polymer Science and Engineering 2nd edition, Academic Press, San Diego, (1999).
8. Rave, Principles of Polymer Chemistry 2nd edition Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, (2000).
9. G. Odian, Principles of Polymerization, John Wiley & Sons, New York, (1991).
10. A. Schult, C.A. Spade, V.A. Volpert, Dopant Distribution in isothermal Frontal Polymerization, Applied Mathematics Letters 15 749-754 (2002)
11. Lacquet, Beatrys M., Swart, Pieter L., Multimode Optical Fiber Polymer-Dispersed Liquid Crystal Electric Field Sensor, Proc. SPIE **2872**, pp 145-149, 2nd Pacific Northwest Fiber Optic Sensor Workshop, Eric Udd ed. (1996).
12. A. Harlin, H. Myllymäki and K. Grahn, Polymeric Optical Fibres and Future Prospects in Textile Integration, AUTEX Research Journal, **2**, No3, (September 2002).
13. H. Murata, Handbook of Optical Fibers and Cables, 2nd edition, Marcel Dekker, New York, (1996).
14. M. Kerker, The scattering of light and other electromagnetic radiation, Academic Press, New York, (1969).
15. Jin Teak Hwang , O Ok Park, Sang Hyuk Im, Duck Jong Suh, Han Sol Cho, Patente US6,429,263 B2 Method for Fabricating a Preform for a Plastic Optical Fiber, USA (2002)
16. H. R. Allcock, F.W. Lampe, Contemporary Polymer Chemistry, 2nd ed., Prentice Hall: Englewood Cliffs, New Jersey, (1981).
17. Nexcor Optical Fiber, Corning, Technical data sheet.
18. T. Kaino Polymer Optical Fibers in: L. A. Hornak, Polymers for Lightwave and Integrated Optics, Marcel Dekker, New York, 1992.
19. F. Urbach, The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids, Phys. Rev, **92**, 1324 (1953).
20. H. M. Reeve, A. M. Mescher, Optics Express, **11**, 1770 (2003).
21. F.W. Billmeyer, Textbook of Polymer Science, John Wiley & Sons, New York, (1984).
22. Verdi Octavio, Diseño del Control de Una Torre de Estirado de Fibra Óptica Plástica, Tesis de técnico superior universitario, Universidad Tecnológica de Querétaro, Querétaro Qro., Febrero 2001.
23. Hoja técnica fibra óptica polimérica Raytela 1.0 mm de Toray.
24. S. R. Sandler, W. Karo, J. A. Bonesteel, E. M. Pearce, Polymer Synthesis and Characterization, Academic Press, New York ()

25. K. Nagayama, M. Matsui, M. Kakui, T. Sayito, K. Kawasaki, H. Takamisawa, Y. Ooga, I. Tsuchiya, Y. Chigusa, Ultra low loss (0.1484 dB/km) pure silica core fiber, SEI Technical Review, Nr 57, pp 3-6, (Jan 2004).
26. M. Ferenets, H. Myllymäki, K. Grahan, A. Sipilä, A. Harlin, Manufacturing Methods for Multistep Index Plastic Optical Fiber Materials, AUTEX Research Journal, **4**, pp 164-174 (2004).
27. EIA/TIA-455-177 (FOTP-177), Numerical Aperture Measurement of Graded Index Optical Fibers.
28. H.H.G. Jellinek and M.D. Luch, Makromol. Chem., 115,89, 1968
29. V. Sankar, T. Suresh, K. Panduranga, Preparation, Characterization and Fabrication of Intraocular Lens from Photoinitiated Polymerized PMMA, Trends Biomater. Artif. Organs. **17**(2) PP 24-30 (2004).