

Propiedades físico-químicas de membranas PDMS empleadas en lentes líquidas

A. Santiago-Alvarado*

Universidad Tecnológica de la Mixteca UTM, Km 2.5 Carretera a Acatlima, Huajuapan de León Oaxaca, C. P. 69000, México

S. Vázquez-Montiel

Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica INAOE

Luis Enrique Erro #1, Santa María Tonantzintla Puebla, México.

(Recibido: 30 de abril de 2009; Aceptado: 24 de julio de 2009)

El elastómero transparente Polidimetil siloxano (PDMS) Sylgard 184 es cada vez más empleado en aplicaciones ópticas, para la fabricación de microlentes con longitud focal variable, en guías de ondas (fibras ópticas) o para producir lentes dobletes, debido a sus excelentes propiedades físico-químicas, a su bajo costo, fácil manejo y nula toxicidad. En este trabajo se describe el proceso de fabricación y caracterización físico-química de membranas elásticas elaboradas de PDMS. Dichas membranas son empleadas como superficies refractoras de Lentes Líquidas con Longitud Focal Variable (VFLLL), las cuales son sometidas a cambios de presión debido al medio líquido contenido entre ellas, las membranas trabajarán en la región visible del espectro electromagnético. Finalmente se presentan los resultados experimentales obtenidos de los parámetros que caracterizan las propiedades físico-químicas de las membranas así como las conclusiones del mismo, las cuales demuestran que las membranas de PDMS son factibles de uso para esta aplicación.

Palabras clave: Membranas elásticas; Caracterización de PDMS; Lentes líquidas; Propiedades físico-químicas de PDMS

The transparent elastomer Polydimethylsiloxane (PDMS) Sylgard 184 is increasingly used in optical applications, as in the manufacture of microlens with variable focal length, in waveguides (optical fibers) or to produce lenses doublets; this is all due to their excellent physic-chemical properties, its low cost, easy operation and no toxicity. This paper describes the manufacturing process and physic-chemical characterization of elastic membranes prepared from PDMS. These membranes are used as surface refractor on Variable Focal Liquid Lens Length (VFLLL), and these are going to work on the visible region of the electromagnetic spectrum. The membranes are subjected to pressure changes due to liquid content between them. Finally, we present the experimental results obtained of the parameters physic-chemical of the membranes and the conclusions; the obtained results shown that the PDMS membranes are feasible to use to this application.

Keywords: Elastic membranes; Characterization of PDMS; Liquid lenses; Physico-chemical properties of PDMS

1. Introducción

La fabricación de membranas hechas de un material polimérico es relativamente fácil, y su uso como material reduce el tiempo y complejidad en la elaboración de prototipos [1], además su alta transparencia, eficiencia, nula toxicidad, y bajo costo [2], las hace ideales para su empleo en el área de la tecnología óptica [3].

Recientemente uno de los materiales elásticos poliméricos más activo y de gran interés debido a las sustanciales expectativas de mercado para el futuro cercano y del que más aplicaciones se han reportado en la literatura es el Polidimetil siloxano mejor conocido como PDMS Sylgar 184 [4,5]. En el área de óptica se ha reportado el uso de lentes líquidas con longitud focal variable y micro lentes [6-8] formadas por dos membranas elásticas transparentes de PDMS con un medio líquido entre ellas, las cuales cambian su longitud focal al modificar la cantidad del medio líquido contenido; también se ha reportado el uso de guías de onda y complementos para fibras ópticas con este material. Estos trabajos solo se han concentrado en describir la forma que adquiere la membrana y las imágenes formadas por estas y han dejado de lado la

descripción del proceso de fabricación y caracterización físico-química de las membranas.

Dado que las propiedades que exhiben las membranas dependen de su naturaleza físico-química y del método de fabricación empleado, es importante conocer estos para producir membranas con propiedades deseadas para una aplicación específica. El proceso de fabricación de membranas puede ser variado, algunos de ellos involucran litografía suave, otros emplean centrifugado [6,9-10], y en estos se puede variar la concentración de los componentes para la obtención de la mezcla, así como emplear diferentes tiempos y temperaturas de curado [6,11-12]; por lo que dada una combinación específica de estos parámetros en el proceso de fabricación se pueden producir membranas con propiedades específicas.

En este trabajo se propone un método alternativo, sencillo y barato para la elaboración de membranas de PDMS y la caracterización de sus parámetros físico-químicos que exhiben y que son relevantes para su aplicación, lo cual permitirá saber si dichas membranas son viables de emplearse como superficies refractoras de lentes líquidas. Finalmente se presenta un concentrado de los parámetros más relevantes medidos y conocidos de las

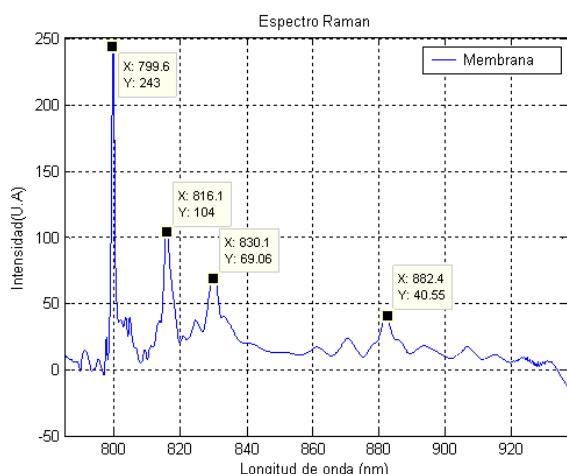


Figura 1. Espectro Raman de Membrana de PDMS.

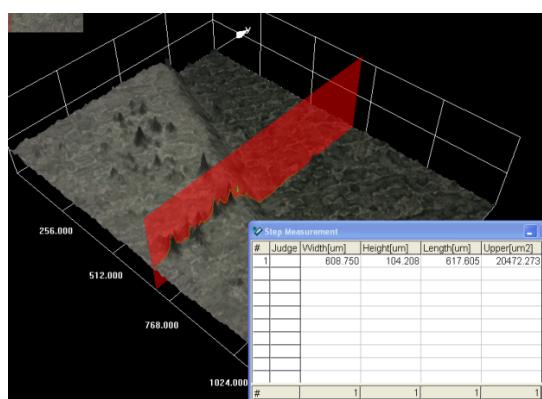


Figura 2. Textura de membrana vista con un microscopio confocal.

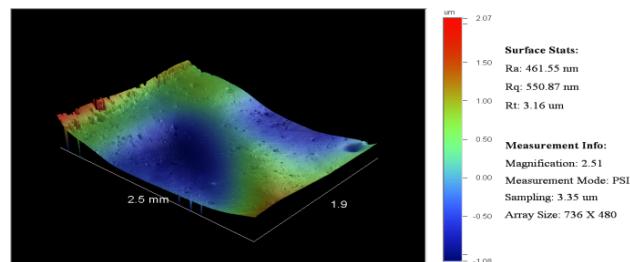


Figura 3. Topografía de una sección de la membrana.

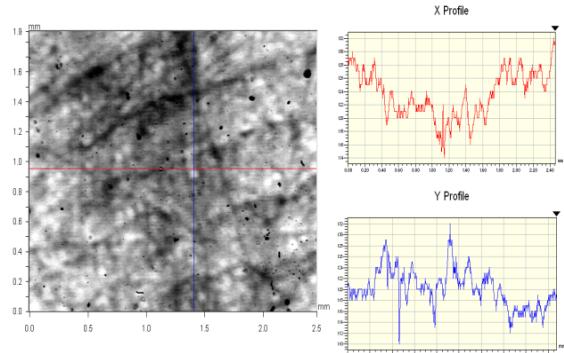


Figura 4. Perfil de la membrana en las líneas de barrido X y Y.

membranas de PDMS fabricadas bajo el proceso descrito. En las siguientes secciones se describe el proceso de fabricación, la caracterización físico-química y las conclusiones.

2. Proceso de Fabricación

La fabricación de membranas de PDMS bajo la metodología propuesta es directa debido al fácil curado y manipulación del material así como a la excelente propiedad de sellado que posee. Las membranas a fabricar tienen espesores de 0.1 a 1 mm, diámetros de 2 a 10 cm y son empleadas como superficies refractoras de lentes líquidas, las cuales se deforman por la presión del medio líquido contenido entre ellas. Dadas las condiciones de uso y dimensiones, se optó por emplear un proceso expreso, sencillo y barato, ya que no involucra el uso de aparatos sofisticados, y aun los empleados pueden ser sustituidos por aquellos de fabricación casera; a diferencia de otros métodos de fabricación que requieren equipo sofisticado. El material a utilizar es PDMS Sylgard 184 que es provisto por Dawn Corning [5, 13].

La metodología desarrollada para la fabricación consiste en 4 pasos: Paso 1, pesado de componentes en proporción 10:1 (base: agente de curado) para ello se utiliza una balanza analítica Ohaus modelo Voyager [14]. Paso 2, mezcla de componentes mediante agitación manual hasta obtener una mezcla homogénea (para ello se empleo un vaso de precipitado). Paso 3 extracción de burbujas de aire presentes en la mezcla, mediante una cámara de vacío (diseñada y fabricada por nosotros) y una tina sónica, aplicando vacío y baño sónico de manera alternada durante un total de 10 períodos de 3 minutos cada uno. Finalmente, en el Paso 4 se vierte la mezcla en una superficie de vidrio plano que es limpiada previamente, dejándola reposar dentro de una campana de flujo laminar en posición horizontal por siete días para su curado. La campana de flujo laminar (marca Labconco modelo 36212-04) se utiliza para evitar la contaminación por partículas sólidas (la campana de flujo laminar es del tipo 2). El proceso se realizó a una temperatura de 25°C (la resistencia mecánica óptima se alcanza en 7 días al igual que sus propiedades mecánicas y eléctricas). Es importante mencionar que el tiempo de curado se puede variar al modificar la temperatura, se han reportado tiempos de curado de unos segundos a horas [11-12].

3. Caracterización de membranas elaboradas de PDMS

La caracterización de la membrana consiste en conocer el mayor número de sus propiedades físicas y químicas para predecir su comportamiento, sobre todo de aquellas que están relacionadas con su funcionamiento cuando es sometida a cambios de presión por el medio líquido. En las siguientes sub-secciones se presentan las propiedades químicas, mecánicas y ópticas estudiadas y medidas en las membranas fabricadas.

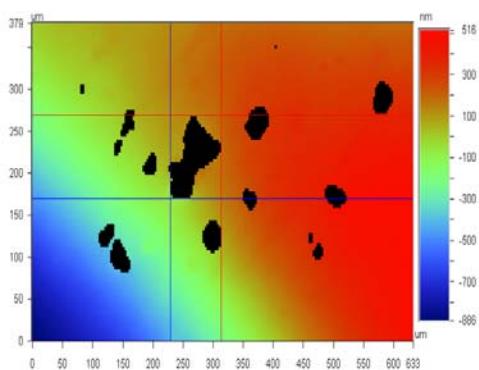


Figura 5. Sección de membrana donde existen poros y partículas de polvo.

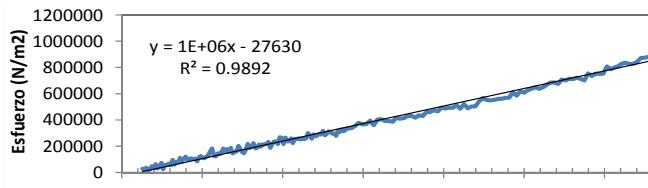


Figura 6. Gráfica de ajuste lineal a la curva de esfuerzo-deformación unitaria.

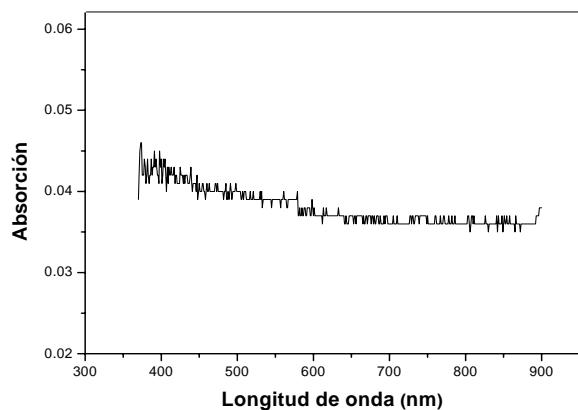


Figura 7. Rango espectral de absorción de membrana de PDMS con un espesor de 330 μm.

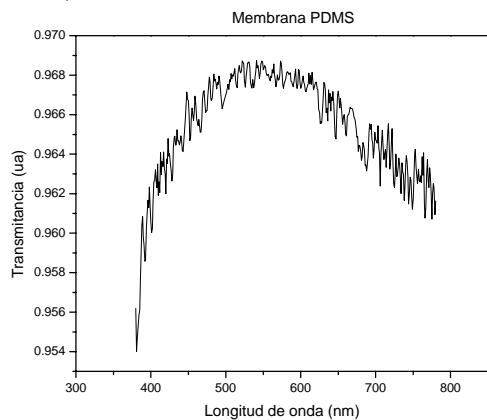


Figura 8. Rango espectral de transmitancia de membrana con 330 μm de espesor.

3.1. Propiedades químicas

El Polidimetil siloxano es el polímero orgánico más ampliamente usado debido a su alta cristalinidad, nula toxicidad, alta viscosidad en estado líquido, es no flamable e inerte; ocasionalmente es llamado dimeticona. La formula química del PDMS es $(H_3C)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$, donde n es el número de unidades repetitivas del monómero $[SiO(CH_3)_2]$. Comercialmente es provisto en dos componentes una base de monómero (que contiene vinil-dimetil siloxano terminado con un catalizador de platino) [15] y un agente de curado (hidruro – dimetil siloxano terminado). La adición del catalizador de platino ayuda en la reacción entre el grupo funcional vinilo de la base del monómero ($SiCH=CH_2$) y el grupo funcional hidruro (SiH) presente en el catalizador (agente de curado) el cual resulta en el curado de la mezcla de los dos constituyentes. Esta reacción es conocida como hidrosilación catalítica. El proveedor sugiere mezclar los componentes en una proporción de 10:1 (base: agente de curado) para una mezcla con propiedades mecánicas y térmicas eficientes pero se puede variar de acuerdo a las necesidades requeridas. El peso molecular de la unidad repetitiva del PDMS es 207.4 (g/mol), con un peso molecular numeral promedio de 27000, una densidad de 0.982g/mL y posee una viscosidad de 500 cSt [4].

Experimentalmente se obtuvo el espectro de Raman de la membrana utilizando un espectrómetro Raman QE6500 de Oceans Optics, el cual emplea un láser de 785 nm de longitud de onda como fuente de excitación, el espectrómetro posee una punta de prueba de dos fibras una de colección y otra de excitación, de 200 y 90 μm respectivamente. La figura 1 muestra la gráfica de dispersión de la luz de 800 a 935 nm. Como se puede observar en la figura, aparecen líneas a las que la membrana dispersa, dando información de su composición molecular. Se encontraron cuatro líneas a 799.6, 816.1, 830.1 y 882.4 nm donde la primera es la portadora del láser empleado, las otras tres son características de la interacción C-H (modo vibracional curvado por ser una molécula tridimensional), ya que en la literatura se ha reportado en la región visible los modos vibracionales Stretch para el Si-O en 490 cm^{-1} y Stretch para el Si-C en 713 cm^{-1} [16]. Experimentalmente se ha observado que el medio líquido (agua destilada - des-ionizada) no reacciona con las membranas, ni produce algún cambio en sus propiedades físicas.

Asimismo se empleó un Microscopio confocal láser de barrido LEXT 3D OLS3100 Olympus y un perfilómetro óptico (modelo Wyko NT series profilers de Veeco), para obtener la forma de la textura, la rugosidad de la muestra, el tamaño del poro, así como la topografía de la membrana, ver figuras 2-5. Se puede apreciar en las figuras que existen algunas partículas de polvo impregnadas en la superficie de la membrana. La rugosidad promedio que

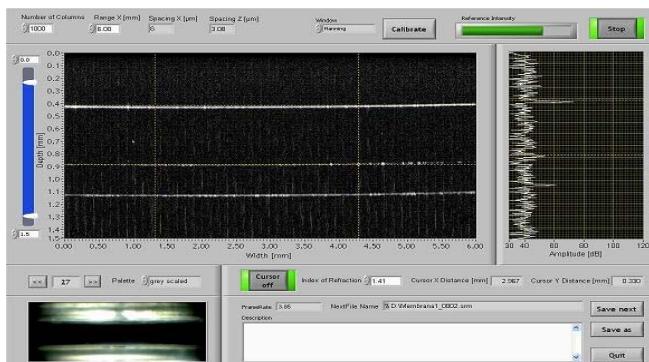


Figura 9. Ventana de datos de salida de OCT.

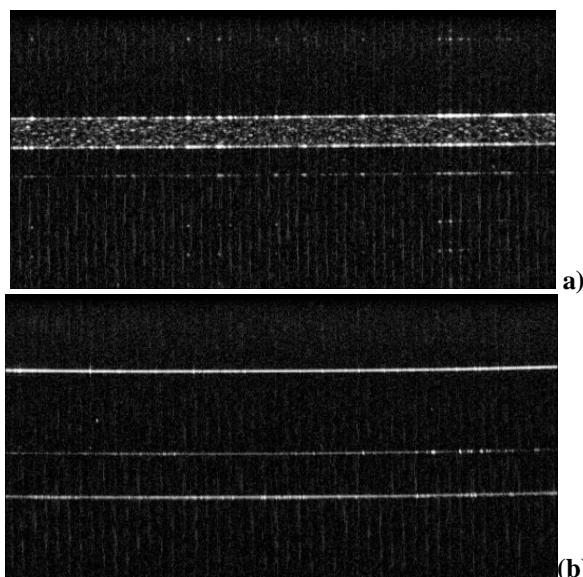


Figura 10. (a) Vista transversal de la homogeneidad de difusores en acetato y membrana, (b) Vista transversal de homogeneidad de membrana y cubre objetos arrojadas por OCT (arriba hacia abajo).



Figura 11. Arreglo de esferas integradoras para medir coeficientes de reflexión y transmisión.

presentan fue de 550.87 nm, y el tamaño del poro máximo fue de 80 × 80 μm. En la Figura 2 se observan irregularidades en la textura de la membrana, lo que introduce reflexiones difusas para longitudes de onda corta.

En la figura 3 aparte de cuantificar la rugosidad promedio de la membrana, también se observan picos y valles, lo cual puede ser debido al aire atrapado entre la membrana y el porta objetos, pero aun así la diferencia entre pico valle es de 3 micras. En la figura 4 se tomó una sección de la membrana con área de 1.9 × 2.5 mm y se describe el perfil que presenta la membrana en las direcciones X y Y; finalmente en la figura 5 se muestran poros o impurezas en la superficie de la membrana, que pueden ser debidas a polvo, pelusas o partículas que se encuentran en el medio ambiente.

3.2. Propiedades mecánicas

La caracterización mecánica de la membrana elástica de PDMS consistió en realizar una prueba de ensayo a tensión, para medir su módulo de Young, coeficiente de Poisson, límite elástico, módulo cortante, límite de tracción, densidad, espesor, rango elástico y punto de corte. Para ello se utilizó un dispositivo comercial equivalente a una máquina de ensayo a tensión [17]. La longitud original de la probeta es de 110 mm con un ancho de 13.7 mm. Se realizaron 254 mediciones de esfuerzos, deformaciones unitarias y del módulo de elasticidad con los cuales se construyó el diagrama esfuerzo-deformación unitaria correspondiente. En la gráfica de la figura 6 se ilustra el ajuste lineal a los valores medidos.

El valor encontrado del módulo de Young es de 1.2 MPa con una desviación estándar de 24.1 KPa y un coeficiente de correlación de 0.9945 a una temperatura de 24 °C [17]. El coeficiente de Poisson resultó ser de 0.46, y se midió un espesor de 330 μm, (este fue medido con el sistema OCT 930). Con estos valores se encontró que el módulo cortante del material es de 411 KPa, el límite elástico y el límite de tracción del material son de 700 KPa y 1.9 MPa respectivamente, estos valores se obtienen del diagrama esfuerzo-deformación unitaria.

Al realizar el ajuste lineal a la curva esfuerzo-deformación (figura 6) se observa que en 700 KPa la línea se separa cada vez más, y con la finalidad de manejar una cantidad cerrada se eligió este valor como límite elástico, ya que en este punto termina la zona lineal de la curva. Como no es clara la transición en la curva, se debería calcular como límite elástico la tensión a la cual el material tiene una deformación plástica del 0.2%, pero resulta que el material nunca entra a la zona plástica, más bien parece que se hace más resistente cuanto mayor carga se le aplica, al contrario de los metales. Por esta razón se toma el límite elástico justo en la zona de transición (cuando termina la zona lineal en el ajuste).

3. 3. Propiedades ópticas de membranas

Dado que las membranas fabricadas se ocupan como superficies refractoras de una LLLFV en la región visible, es importante conocer sus propiedades ópticas en esta región para predecir su funcionamiento, como es el índice de refracción, la transmitancia y absorción espectral, espesor, el factor de anisotropía, coeficientes de transmisión y de reflexión, absorción y esparcimiento.

El índice de refracción se midió experimentalmente con ayuda de un refractómetro de Proyección de Abbe, modelo WY1A Xintian fine optical instrument corporation, el valor medido del índice de refracción es $n=1.4235 \pm 0.0001$, el cual es muy similar a los reportados en la literatura [9, 12].

Respecto a las gráficas de Absorción y Transmisión espectral, estas se midieron experimentalmente con un Spectrometer UV 300-visible, marca Spectronic, Unicam ver figuras 7 y 8. Como se puede ver, la membrana absorbe menos del 0.05% y transmite arriba del 95% de la radiación visible, por lo que podemos considerar que tiene un desempeño eficiente.

Por otro lado se empleo un OCT para medir el espesor de

la membrana dando un valor de 330 μm , asimismo se puede observar en la figura 9 el perfil y homogeneidad de la membrana de manera cualitativa. Para ello se barrió la membrana en dirección horizontal con el detector del OCT. En la figura 10 se muestra el perfil y homogeneidad de manera cualitativa, y se compara la homogeneidad de la membrana con la de un acetato y un cobre objetos; en la figura 10(a) se observa una gran cantidad de elementos difusores presentes en el acetato (parte alta como puntos brillantes), pero solo la presencia de un difusor en la región estudiada de la membrana (parte inferior), en la figura 10(b) se muestra la membrana junto con el cobre objetos, y se encontró que el cobre objetos no muestra la presencia de difusores, y solo aparece un difusor en la membrana. El Spectra Radar OCT 930 que es empleado trabaja con una longitud de onda de 930 nm \pm 5 nm, con un ancho de banda espectral de 100 nm \pm 5 nm, una potencia óptica de 2 mW, y una profundidad de imagen de 1.6 mm.

Finalmente al colocar la membrana entre las dos esferas integradoras, se midieron los coeficientes de transmisión y reflexión, para ello se empleó un láser de He - Ne con una longitud de onda de 632.8 nm y una potencia de salida de

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de membrana pdms.

Propiedad	Característica	Consecuencia
Químicas	Peso molecular de unidad repetitiva 207.4 (g/mol), con un peso molecular numeral promedio de 27000, una densidad de 0.982 g/mL y una viscosidad de 500 cSt.	Tamaño máximo de poro es de 80 μm^2 , con una rugosidad de 550.87 nm, y líneas de dispersión Raman a 816.1, 830.1 y 882.4 nm. El espesor de la membrana es de 0.330 μm .
Óptica	Transparente; UV longitud de onda de corte, 240 nm. Índice de refracción 1.4235. Absorción del 0.04% y transmisión arriba del 95% en la región visible.	Detección óptica de 240 a 1100 nm. Transparente en la región visible. Siendo homogéneo, lineal e isotrópico.
Eléctrica	Aislante; voltaje de colapso o falla de 2×10^7 V/m.	Permite incrustación de circuitos; no presenta fallas al abrir conexiones.
Mecánica	Módulo de Young 1.2 MPa, Coeficiente de Poisson 0.46, Módulo cortante 411 KPa, Límite de tracción 1.9 MPa, Límite elástico 700 KPa, Densidad 0.982 g/mL.	Adopta la forma de la superficie; Facilidad de moldeado, y es reversible cuando se actúa sobre él al deformarlo.
Térmica	Aislante; conductividad térmica, 0.2 W/(m·K); Coeficiente de expansión térmica, 310 $\mu\text{m}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$.	Puede ser usado como aislante térmico; no permite disipación de calor resistivo de separación electroforética.
Interfacial	Baja energía libre superficial $\sim 20/\text{erg/cm}^2$, 100% de elongación.	Replicas son fácilmente removidas del molde; sellado reversible en materiales que contienen soluciones acuosas en canales.
Permeabilidad	Impermeable al agua; permeable a gases y solventes orgánicos no polares.	Permite transportar gas a través de grandes cantidades de material; incompatible con muchos solventes orgánicos.
Reactividad	Inerte; puede ser oxidado por exposición a un plasma; $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ (TBA)F.	No reactivo con muchas sustancias químicas; la superficie puede ser grabada; puede ser modificado para ser hidrofílico y también reactivo con silicon e hidrógeno; grabado con (TBA)F puede alterar la topografía de la superficie.
Toxicidad	No toxic.	Puede ser implantado en vivo; soporta células mamíferas en crecimiento.

15 mW [18]. Los valores medios fueron de T=0.90 y R=0.081 ver figura 11. Al tomar estos valores (de T y R) junto con el espesor de la membrana y el índice de refracción se calcularon los coeficientes de absorción, esparcimiento y el factor de anisotropía, dando 0.025, 252.57 y 0.959 respectivamente. Estos datos se calcularon empleando el método de Montecarlo junto con un Algoritmo Genético desarrollado, para la simulación se considero 10000 fotones.

4. Características de la membrana

En esta sección se presenta un compendio de las propiedades que exhiben las membranas elásticas fabricadas bajo el procedimiento descrito en la sección 2, la gran mayoría de ellas fueron medidas experimentalmente otras son proporcionadas por el fabricante o aparecen reportadas en la literatura [4, 19, 10, 20], ver tabla 1. El compendio de estas propiedades en un solo documento permitirá saber si éstas son factibles de uso para posibles aplicaciones en las diversas áreas de la ciencia y la tecnología. Para la aplicación mencionada, las membranas fabricadas exhiben propiedades excelentes, ya que son altamente cristalinas, y su elongación sobrepasa los valores requeridos, cumpliendo con las expectativas requeridas para esta aplicación. Finalmente, dado que las propiedades de las membranas dependen del proceso de fabricación y de su naturaleza físico-química, las membranas fabricadas bajo el proceso descrito exhiben propiedades similares a las reportadas en la literatura, las variaciones son debidas al proceso empleado.

5. Conclusiones

En este trabajo se presentó una metodología para fabricar membranas elásticas de PDMS que son empleadas en lentes líquidas así como la caracterización de sus propiedades químicas, mecánicas y ópticas, que son de interés para dicha aplicación. Las membranas son utilizadas como superficies refractoras de LLLFV y a su vez sirven como superficies contenedoras del medio líquido inmerso entre ellas, modificando su curvatura debido a cambios de presión del medio líquido. Las propiedades y parámetros físicos encontrados, predicen comportamientos deseados para la aplicación propuesta, ya que los rangos de presiones a los que serán sometidas no alterarán sus propiedades mecánicas y ópticas. El método de fabricación propuesto resultó ser sencillo y barato, ya que no involucra el uso de aparatos sofisticados, y aun los empleados pueden ser sustituidos por aquellos de fabricación casera o artesanal. El PDMS ha resultado ser un material con propiedades y características deseables para lentes líquidas, lo que ha permitido su uso en diversas áreas del conocimiento y de la tecnología, proporcionando

soluciones rápidas, sencillas y baratas, principalmente en micro-ingeniería. Las perspectivas de uso de este material son muy prometedoras y cada día aparecen reportadas nuevas aplicaciones.

Agradecimientos

Deseamos agradecer al CONACYT por su financiamiento mediante el proyecto: SEP2004C01-46080 “Óptica Adaptativa de Sistemas Refractores”.

Referencias

- [1]. S. A. Soper, S. M. Ford, S. Qi, R. L. McCarley, K. Kelly and M. C. Murphy. *Anal. Chem.* **72**, 642 (2000).
- [2]. K. Hosokawa and R. Maeda, Micro Electro Mechanical Systems, MEMS 2001. The 14th IEEE International Conference , 531 (2001).
- [3]. A. Santiago-Alvarado, S. Vázquez-Montiel, J. González-García, B. I. G Licona-Morán, J. A. Rayas-Álvarez, y G. Castro-González. Opt. Pura y Apl. **41** 381 (2008).
- [4]. <http://pibeta.web.psi.ch/handbook/suppliers/sylgard.pdf>. Por Dow Corning; revisada 2 de Ago de 2009.
- [5]. L. Lebrun, S. Bruzaud, Y. Grohens, and D. Langevin. Eur. Polym. J. **42**, 1975 (2006).
- [6]. N. Chronis, G. L. Liu, K.-H. Jeong, and L. P. Lee, Opt. Express **11**, 2370 (2003).
- [7]. A. Santiago-Alvarado, S. Vázquez-Montiel, J. González-García, B. I. G. Licona-Morán, J. A. Reyes-Álvarez, y G. Castro-González. Opt. Pura y Apl., **41**, 381 (2008).
- [8]. S. Kuiper y B. H. Hendricks. Appl. Phys. Lett. **85**, 1128 (2004).
- [9]. H. Ren, D. Fox, P. A. Anderson, B. Wu, y S. T. Wu. Opt. Express **14**, 8031 (2006).
- [10]. K. B. Mogensen, J. El-Ali, A. Wolff y J. P. Kutter, Appl. Opt. **42**, 4072 (2003).
- [11]. K. -H. Jeong, G. Liu, N. Chronis, y L. Lee. Opt. Express **12**, 2494 (2004).
- [12]. D. Shaw y T. E. Sun. Opt. Eng. **46**, 024002 (2007).
- [13]. <http://www.ellsworth.com/Sylgard.html>. Por Copyright © 1999-2008 Ellsworth Adhesives. Revisada 2 de Agosto de 2009.
- [14]. http://www.ohaus.com.mx/voyager_pro_a.htm. Por ohaus Co. Revisada 2 de Agosto de 2009.
- [15]. <http://en.wikipedia.org/wiki/Polydimethylsiloxane>. Por wikipedia, revisada 2 de Agosto de 2009.
- [16]. A. J. Durkin, M. N. Ediger and G. H. Pettit. Laser Med. Sci (Springer-Verlag London). 13:32-41, (1998).
- [17]. A. Martínez, J.A. Rayas y E. Rodríguez-Vera. Rev. Méx. de Fís. **49**, 555 (2003).
- [18]. John W. Pickering, Christian J. M. Moes, H. J. C. M. Sterenborg, Scott A. Prahl, and Martin J. C. Van Germert. J. Opt. Soc. Am. A, **9**, 621 (1992).
- [19]. <http://www.dowcorning.com/applications/search/default.aspx?R=131EN>. Por Dow Corning, revisada 2 de Agosto de 2009.
- [20]. M. Wessling, M. L. Lopez y H. Strathmann. Separation and Purification Technology, **24**, 223 (2001).