Index

ESTUDO DO PROCESSO DE CO-POLIMERIZAÇÃO DE ACRILATOS E METACRILATOS INDUZIDO POR IRRADIAÇÃO GAMA

Jonas S. Cavalcante*, José Miraglia**, Ademar B. Lugão*, Joe Tonolli***

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes 2.242
05508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brasil

** Light Tech Ltda.
***Bolsista FAPESP

RESUMO

Polímeros têm sido utilizados na fabricação de fibras opticas para aplicações em redes locais de transmissão de dados no lugar de fibras ópticas de sílica. O PMMA é o polímero de maior uso porém, em diâmetros superiores a 3 mm este material torna-se quebradiço para esse fim. Além disso, as técnicas atuais de fabricação geram resíduos prejudiciais a transmissão do sinal luminoso. Este trabalho mostra o desenvolvimento de uma técnica de obtenção de um co-polímero a base de acrilato/metacrilato mais flexível e puro, pelo uso da irradiação gama proveniente de uma fonte de Co 60. Foram efetuados ensaios de TGA e DSC para verificar a perda de massa e a Tg do material, também foram efetuados ensaios de flexibilidade e porcentagem de transmitância. Os resultados obtidos mostram a viabilidade do processo e que a flexibilidade do composto deve ser melhor estudada já que o acrilato não produz o efeito desejado a doses superiores a 15 kGy.

Keywords: plastic optical fibers, polymers irradiation, irradiation processes.

I. INTRODUÇÃO

Quando nos referimos a fibra optica imaginamos fios muito finos feitos de vidro. Tecnicamente falando as fibras ópticas usuais são de materiais inorgânicos a base de silica – SiO_2 – de elevada pureza, na ordem de 99,99 %. Há algumas razões para este tipo de fibra terem diâmetros pequenos (geralmente, 125 ìm) que s ão: sua baixa elasticidade, baixa flexibilidade, dificuldade de conexão entre secções [1].

Por essas razões que há 32 anos vêm sendo desenvolvidos trabalhos para a obtenção de fibras ópticas poliméricas (FOP), desde os trabalhos pioneiros da Dupont em 1968 e da Mitsubishi Rayon nos anos 70 [3,4,5]. Esses trabalhos levaram ao desenvolvimento de uma fibra plástica com núcleo de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e/ou poliestireno (PS), chamados polímeros vítreos. Esses materiais proporcionaram a obtenção de uma FOP de diâmetros superiores a 1 mm, flexíveis, leves e de fácil junção (conexão) entre as partes [1].

Fibras com tais dimensões proporcionam a captação de um volume de sinais maior, conseqüentemente, maior transmissão de dados.

As fibras poliméricas têm uma desvantagem em relação às fibras de sílicas. Devido a suas características estruturais as FOP's tem elevada perda de sinal luminoso (atenuação) [1,7] que gira em torno de 300 dB/km contra apenas 5 dB/km nas fibras de sílica, a ~ 670 nm num mesmo diâmetro – 0,25 mm [6].

Com esta característica as FOP's seriam mais adequadas a aplicações em redes locais, numa distância até 1 km onde a sua atenuação não interferiria na transmissão do sinal luminoso.

Uma FOP é constituída de um núcleo polimérico (core), um revestimento (cladding) e uma jaqueta protetora como mostra a Figura 1.

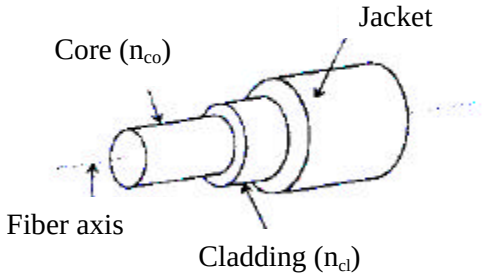

Figura 1 – Estrutura de uma FOP

Em comparação com uma fibra óptica de sílica, já observamos algumas vantagens pois, esta última necessita de várias camadas como mostra a Figura 2.

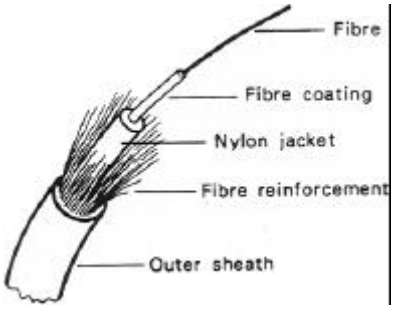

Figura 2 – Estrutura de uma fibra óptica base sílica.

A transmissão de luz numa fibra se dá pela diferença entre o índice de refração do núcleo da fibra (n_n) com o índice de refração do recobrimento (n_r). Uma boa transmissão se dará quanto maior for a diferença entre esses índices sendo que o do recobrimento (cladding) deverá ser muito inferior em relação ao núcleo polimérico.

Uma maneira de se saber a qualidade de transmissão da fibra é calcular a abertura numérica (NA) desta fibra. Quanto maior for o NA de uma fibra maior a quantidade de luz que ela pode guiar; em comparação com as fibras de sílica, as FOP's têm uma NA muito maior. Uma fibra polimérica tem em média uma abertura numérica de 0,5 o que resulta num ângulo de 60°, uma fibra de sílica tem um NA de 0,14 gerando um ângulo de 16°. È justamente essa propriedade que facilita a fabricação de conectores mais baratos pois não exige um grau de precisão alto em sua fabricação de moldagem.

A principal etapa da fabricação de uma de uma FOP é a confecção de seu núcleo; onde é aplicado o processo de polimerização. Este núcleo polimérico deve ser o mais limpo possível, isento de bolhas e, a estrutura do polímero não absorver luz no comprimento de onda no visível e nem no infravermelho do espectro eletromagnético; Figura 3.

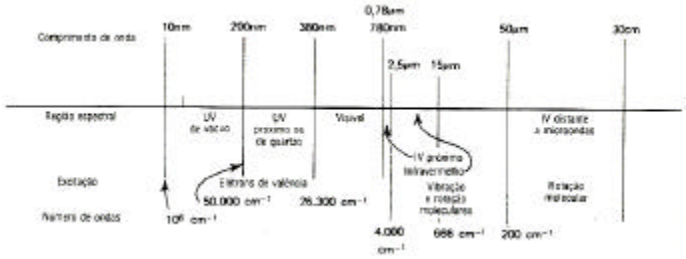

Figura 3 – Espectro eletromagnético [10]

Para garantir a pureza do material não podem ser aplicados processos de polimerização que deixem resíduos como por exemplo processos de polimerização em solução – uso do monômero dissolvido em um solvente apropriado; ou por emulsão [9]. A melhor técnica aplicada neste caso é a polimerização em massa, onde os monômeros são polimerizados com ou sem iniciador, dependendo do polímero, termicamente ou por ultravioleta.

O processo de polimerização e a característica do núcleo de ser o mais puro possível, limita a escolha dos monômeros/polímeros que podem ser utilizados. Dos chamados polímeros vítreos – poli(cloreto de vinila), PVC; policarbonato, PC; poliestireno, PS; poli(metilmetacrilato), PMMA; na prática somente estes dois últimos se encaixam nos pré requisitos estabelecidos. Algumas fibras plásticas foram feitas de PC porém, devido a alta perda de sinal, estes materiais são aproveitados para o uso de sensores ópticos [7]. Cabe aqui um comentário sobre o policarbonato que tem transmissão de luz próxima a do vidro, ~98% porém, seu processo de obtenção é por condensação onde há a formação de moléculas de pequena massa molecular do tipo H_2O, HCl, NH_3; que pode ficar incorporada a massa polimérica [9] causando a perda de sinal quando este atravessa a fibra no seu comprimento.

O poliestireno, devido aos anéis benzênicos de sua estrutura, absorve luz na região do infravermelho e ultravioleta gerando uma perda de sinal considerável [1,7]. Portanto, o melhor material a se usar é o PMMA, a Figura 4 nos mostra a estrutura dos respectivos polímeros.

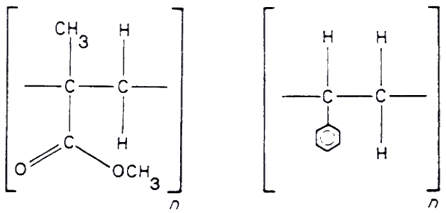

Figura 4 – Fórmula estrutural dos polímeros PMMA e PS, respectivamente.

Alguns trabalhos [11,12] mostram a perda de sinal – atenuação – destes polímeros relacionando a sua estrutura com a absorção de ultravioleta (UV) e infravermelho (IV). Só a absorção de radiação UV faz o PS atenuar ao redor de 330 dB/km a 570 nm enquanto que a atenuação com PMMA esta ao redor de 55 dB/km a 538 nm. Dentre essas razões o PMMA é o melhor material a se trabalhar. Mas há um porém, este polímero em diâmetros acima de 3 mm torna-se quebradiço limitando também sua utilização em diâmetros maiores.

É sabido que acrilatos quando polimerizados apresentam uma transição vítrea baixa. Logo, um copolímero formado por acrilatos e metacrilatos apresentaria uma transição vítrea abaixo do PMMA puro o que caracterizaria um polímero mais flexível no final.

Tipos de processos de polimerização em Massa Foram desenvolvidos alguns processos para a polimerização em massa do monômero metacrilato de metila (MMA); todos visando uma alta produtividade e um mínimo de contaminação no produto final, extrusão contínua; extrusão por batelada e pré-forma.

O processo de extrusão contínua tem a desvantagem do polímero final entrar em contato com partes metálicas,

seja da bomba de transferência seja da extrusora final, provocando degradação e/ou contaminação, Figura 5.

O processo por batelada é o que mais se evita contaminação, sua desvantagem é trabalhar em altas temperaturas (200°C – 250°C) para garantir baixa viscosidade a fim de se evitar bolhas e pressão para descarregar o reator, Figura 6.

O de pré-forma é um processo de manufatura da FOP onde esta pré-forma é uma barra do polímero já formado onde só é fundido para se obter a fibra, figura 7.

Outra forma de se obter uma fibra é proposto na patente nº 5.298.327 [8], onde o autor desenvolveu um mecanismo de aquecimento num banho de óleo/água onde um tubo que servirá como *cladding* estaria preenchido com a formulação de monômeros para serem polimerizados, além do mecanismo ser complicado de operar, limita o tamanho da FOP produzida. A patente informa que se o tubo contendo a mistura for aquecido por inteiro em uma única etapa sem ser aquecido por zonas, o polímero obtido apresentará bolhas e pontos de cristalinidade causando o aumento da atenuação

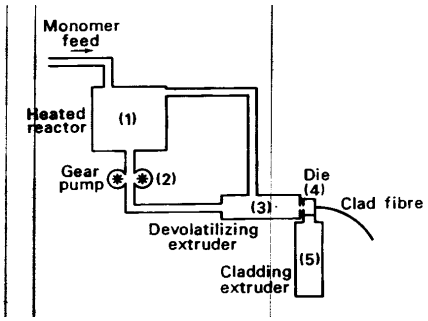

Figura 5 – Extrusão contínua.

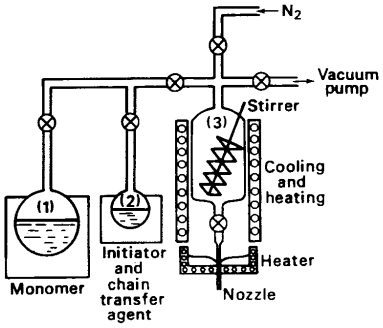

Figura 6 – Extrusão por batelada.

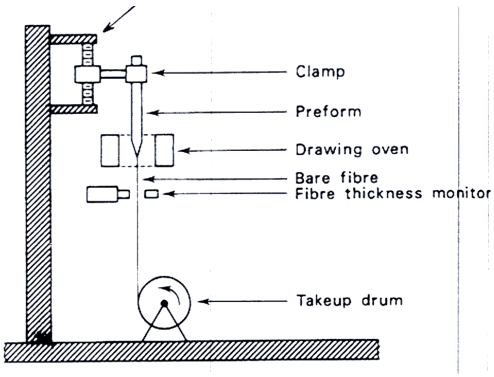

Figura 7 – Processo de pré-forma

II. EXPERIMENTAL

O processo utilizado neste trabalho consistiu de preencher tubos de PTFE de 15 cm de comprimento e 1,2 cm de diâmetro com a mistura monomérica e irradiá-los diretamente a doses de 5, 10, 15 e 20 kGy em fonte de Co^{60} para se obter o polímero. Foi utilizada a fonte da empresa EMBRARAD, localizada no município de Cotia/SP. Os componentes utilizados foram os monômeros metacrilato de metila –MMA, metacrilato de butila – BMA e acrilato de butila – BA; todos previamente purificados por destilação fracionada. Nas FOP's obtidas foi verificado, a principio, seu aspecto visual - transparência/opacidade; pela técnica de termo-gravimetria – TGA, foi verificado a variação de peso e seu ponto de degradação térmica. Foram submetidas à analise de DSC para levantamento de sua Tg; ensaios de espectrometria por uv-visível, para verificar a transmitância numa faixa espectral de 400 a 800 nm. Por fim, foram realizados ensaios de resistência mecânica – módulo de flexão.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra a aparência com a variação da dose numa formulação pré-definida só com os monômeros sem aditivos ou iniciadores.

TABELA 1. Estudo da dose para polimerização em massa em tubos de PTFE

Dose (kGy)	Aparência
5	Liquido, aparentemente não houve reação.
10	Gel transparente forte odor de monômero, observa-se massa branca ao centro.
15	Sólido opaco sem coloração
20	Sólido opaco quebradiço sem coloração

Index

O processo de polimerização em tubos de PTFE apesar de simples gera uma opacidade na fibra final que pode ser atribuída a micro-bolhas e pontos de cristalinidade, como mencionado em [8]. Aparentemente, quanto maior a dose mais opaco/fosco e quebradiço fica o polímero.

Ensaios de solubilidade em acetona e aquecimento nas amostras sólidas mostraram que têm comportamento de polímero reticulado (incham ao contato com acetona, porém, não se dissolvem e degradam sob aquecimento prolongado sem se fundir) e quanto maior a dose mais acentuado este comportamento. Ou seja, no processo de copolimerização também ocorre uma reticulação das cadeias do polímero.

As amostras irradiadas com 5 e 10 kGy foram levadas a uma estufa com circulação de ar a 100 °C durante 20 hs. Ocorreu o término da polimerização; nas amostras irradiadas com 5 kGy houve formação de grande quantidade de bolhas provavelmente pela evaporação dos co-monômeros que ainda não haviam polimerizado.

Nessas amostras, após curadas em estufas, e nas de 15 kGy foi efetuada análise térmica – TGA para verificar a perda de massa proveniente de monômeros livres Figura 8 e DSC para determinação da transição vítrea – Tg.

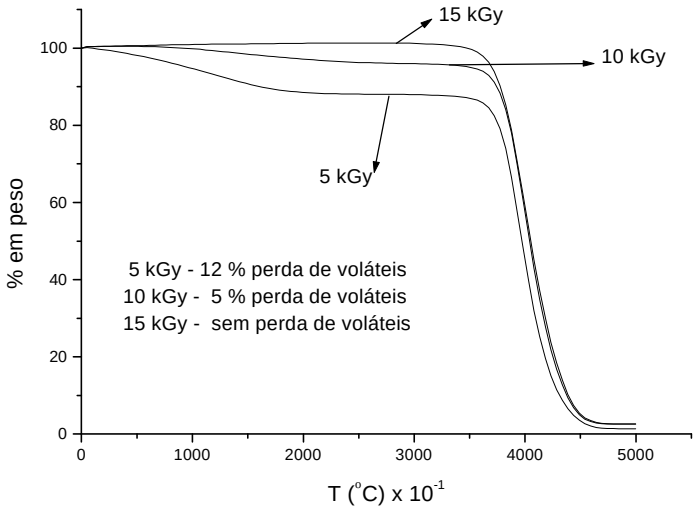

Figura 8 – TGA das amostras irradiadas

As curvas de TGA das amostras demonstram que mesmo após a cura em estufa as FOP's irradiadas com 5 e 10 kGy ainda tem uma perda de massa em relação a FOP irradiada com 15 kGy.

Determinação de transição vítrea por análise de DSC mostram que as amostras apresentam uma Tg de 107, 115 e 118 °C respectivamente a irradiações de 5,10 e 15kGy. A Figura 9 a seguir mostra o gráfico que relaciona a dose irradiada com a flexibilidade da fibra obtida.

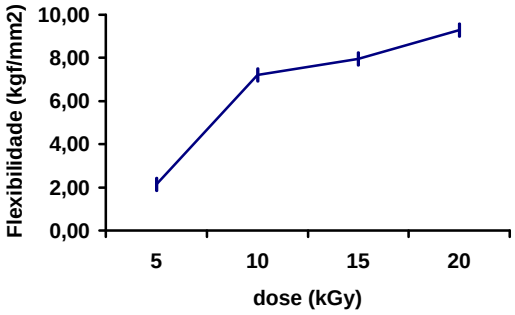

Figura 9 – Dose irradiada x Flexibilidade

Nas amostras de 5 e 10 kGy o ensaio de flexibilidade foi efetuado após cura em estufa. Verifica-se que a uma dose maior o polímero torna-se mais rígido possivelmente devido a um grau de polimerização/reticulação maior. A flexibilidade do material pode estar mais relacionada ao teor de monômero livre do que ao uso de acrilato utilizado. A grande diferença do valor de flexibilidade na amostra de 5 kGy pode ter sido gerado pelas bolhas existente no material.

Como as FOP´s obtidas apresentaram um aspecto fosco não foi possível realizar o ensaio de % de transmitância no UV/visível diretamente. Baseados nos processos mencionados, utilizamos as fibras obtidas como uma pré-forma ou seja, num recipiente de vidro com um saída inferior de aproximadamente 0,5 cm, foi colocado o tarugo do polímero e aquecido até tornar-se fluido assim, foi extrudado por gravidade uma fibra de menor diâmetro. Houve uma sensível diminuição das bolhas existentes nas fibras de 5 e 10 kGy na de 20 kGy houve um amarelamento dentro do recipiente provavelmente devido a degradação da mesma – o material estava mais reticulado do que os demais e não conseguimos obter a extrusão da mesma. Com este novo material extrudado das FOP´s de 5, 10 e 15 kGy foram feitos os ensaios de transmitância em uma amostra com 12 mm de diâmetro .

Os resultados obtidos demonstram uma transmissão de 98% numa faixa de comprimento de onda entre 400 e 800 nm para as amostras com 10 e 15 kGy

A amostra irradiada a 5 kGy não apresentou boa resolução devido a irregularidades na superfície do corpo de prova.

IV. CONCLUSÕES

O processo utilizado é uma alternativa para aqueles mencionados anteriormente. A não utilização de iniciadores já é um grande benefício para se obter os materiais poliméricos visando o uso em FOP´s pois, sabe-se que os mesmos tendem a amarelar o material do núcleo da fibra e em maior grau os peróxidos orgânicos. Outro fator preponderante em não utiliza-los é a eliminação da etapa de purificação; esses iniciadores são purificados por recristalização assim sendo não haveria o uso de solventes e a geração de resíduos.

Neste trabalho verificou-se que podemos trabalhar com dois processos diferentes:

a. Irradiar para se obter um pré-polímero e depois terminar sua polimerização termicamente;
b. Irradiar até completa polimerização e utilizar o material como uma pré-forma para depois extrudá-lo por gravidade.

Há a necessidade de estudar melhor o processo de flexibilização desses materiais. Observou-se que o uso de acrilato não gera o efeito desejado em amostras irradiadas em doses acima de 15 kGy por outro lado em doses abaixo deste valor há monômeros livres que podem estar produzindo o efeito de flexibilização desejada.

AGRADECIMENTOS

Às empresas EMBRARAD pelas irradiações das amostras e a LIGTH TECH pelo apoio logístico. À FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

[1] Emslie, C.; **"Review Polymer Optical Fibers"**; J. of Materials Science; v. 23, p. 2281 – 2293, 1988.

[2] Rehage, G and. Goldbach, G; Angew Macromol. Chem. v. 1, p. 125, 1967.

[3] Mitsubishi Rayon Co., U.K. Pat. 1.431.157, 1974.

[4] Sehleinitz, H. M.; in Proceedings of Intern. Wire and Cable Symposium; v., 25, p. 352, 1977.

[5] Kay, Gersil N.; **Fiber Optics in architectural Lighting – methods, design and applications,** p. 1-47; Mcgraw-Hill, 1999.

[6] Zubiz, J. and Arrue, J.; **"Plastic Optical Fibers: An introduction to their technological processes and applications"**; Optical Fiber Technology, v. 7, p. 101-140, 2001.

[7] Zarian et al; U.S. Pat. 5.298.327, 1994.

[8] Mano, E. B.; **Introdução a polímeros,** p. 30; Ed. Edgard Blücher Ltda; 1985.

[9] Silverstein,R., Bassler,G. C., Morrill, T. C.; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**; p. 203, Ed. Guanabara Dois, 1979.

[10] Kaino,T., Fujiki, M. e Nara, S.; J. Applic. Phys., v.52, p. 7061, 1981.

[11] Kaino et al.; Rev. Elect. Comm. Lab.,v.. 32, p. 478, 1984.

ABSTRACT

Polymers have been used in the fabrication of optical fibers with advantages under glass fibers for transmission in network local. The PMMA is a polymer largely used, however, in diameters larger than 3mm this material became brittle. Present techniques for manufacturing produce harmful residues in transmission of electrical signal. This paper shows the development of an attainment technical from a co-polymer base acrylate/metacrylate more flexible anf clean, through the use of a gamma irradiation source. There were accomplished essays for TGA and DSC in order to examine the mass loss and the Tg, flexibility and transmitance percentage. The conclusion shows the viability for the process and requirements for improving polymer flexibility, once the acrylate does not produce expected results at doses greater than 15 kGy.