



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMERO RETICULADO,  
À BASE DE CRILATO E METACRILATO OBTIDO POR  
FOTOPOLIMERIZAÇÃO PARA APLICAÇÃO COMO  
GUIA DE ONDA**

**JONAS SOARES CAVALCANTE**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:  
Dr. José Oscar W. Vega Bustillos**

**São Paulo  
2005**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMERO RETICULADO,  
À BASE DE ACRILATO E METACRILATO OBTIDO POR  
FOTOPOLIMERIZAÇÃO PARA APLICAÇÃO COMO  
GUIA DE ONDA.**

**JONAS SOARES CAVALCANTE**



**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:**

**Dr. José Oscar W. Vega Bustillos**

**São Paulo**

**2005**

*Às minhas filhas pela paciência de ter um pai ausente.*

*Aos meus pais, os quais represento*

*À minha esposa pelo amor que lhe sinto e incentivo que  
me dedicou.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr Luís Filipe de Carvalho, pelos primeiros trabalhos de orientação que envolveu paciência, meticulosidade e persistência.

Ao Prof. Dr Oscar Vega, por assumir a ardua tarefa de terminar minha orientação.

Ao Dr. Ademar B. Lugão, que me disponibilizou as dependências do CQMA para o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos Hiroshi, Djalma e Edy S. Pino do CTR pelo apoio.

A Dra. Maria Helena por permitir o uso de alguns equipamentos sobre sua responsabilidade.

Aos amigos Nelson e Hugo do CQMA pelas trocas de idéias e tornar o trabalho mais alegre.

À empresa Ligth Tech pelo fornecimento do apoio logístico.

Aos amigos André e Sérgio (o Dunga) pelo incentivo dado e materiais emprestados.

Aos amigos da metalurgia pela preparação de amostras.

A Sra. Elizabeth e Sizue, pelo apoio, incentivo e tudo que só o dia a dia nos propicia entender a colaboração dada.

Ao amigo Hélio companheiro de reta final de pós graduação.

Ao pessoal da mecânica, Takeshi, Ricardinho, Pedro, Paulo e aqueles que nem sei o nome mais ajudaram com paciência na preparação de moldes, dispositivos, cortes, etc..

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

O Tempo é o Senhor de tudo.

É a chave mestra do saber.

Entenda-o e seu conhecimento será eterno.

(Anônimo)

# **CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMERO RETICULADO, À BASE DE ACRILATO E METACRILATO OBTIDO POR FOTOPOLIMERIZAÇÃO PARA APLICAÇÃO COMO GUIA DE ONDA.**

**Jonas Soares Cavalcante**

## **Resumo**

Para melhorar o desempenho do poli(metacrilato de metila) PMMA, na aplicação como guia de onda, apresenta-se neste trabalho a obtenção de um copolímero de poli(metacrilato de metila-co-acrilato de butila), reticulado com monômeros polifuncionais, dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA) e trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), pelo processo de fotopolimerização com radiação ultravioleta, diretamente no tubo que servirá como revestimento da fibra óptica polimérica. Este tubo, um polímero de etileno-propileno fluorado (FEP) apresenta um índice de refração menor do que o do copolímero formado proporcionando o fenômeno da reflexão total da luz no interior da fibra óptica. Foi utilizada como fonte de ultravioleta uma lâmpada de media pressão de vapor de mercúrio que tem seu comprimento de onda de emissão principal em 350 nm, característico do fotoiniciador utilizado. Foram realizados ensaios de DMA, DSC para quantificação da transição vítrea do copolímero, teor de gel para verificação do grau de reticulação, Infravermelho para verificação dos grupos funcionais presentes. Espectrofotometria no UV/Visível e infravermelho próximo para caracterização óptica das amostras. As várias formulações testadas indicaram que a melhor proporção para atingir as propriedades esperadas (flexibilidade e estabilidade térmica) é a razão de 1:1 entre metacrilato e acrilato com 2,0% de EGDMA. O uso de TMPTMA não altera significativamente a estabilidade em comparação com o EGDMA porém produz um material menos flexível. As propriedades ópticas foram profundamente influenciadas pela deformação do material ocorrida pela contração sofrida durante o processo. O processo utilizado é sensível a certas peculiaridades descritas no trabalho que no final age diretamente no desempenho da fibra.

# **CHARACTERIZATION OF ACRYLATE AND METHACRYLATE CROSSLINKED COPOLYMER ATTAINED BY PHOTOPOLYMERIZATION FOR WAVEGUIDE EMPLOYMENT.**

**Jonas Soares Cavalcante**

## **ABSTRACT**

To improve the wave guide performance of poly(methyl methacrylate), a poly(methacrylate-co-acrylate) copolymer crosslinked with polyfunctional monomers, ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) and trimethylol propane trimethacrylate (TMPTMA), by photopolymerization process with use the UV radiation directly in the tube that will be used of cladding in the polymeric waveguide. This tube, of fluorinated ethylene propylene (FEP) copolymer, exhibit a refractive index smaller than yield copolymer providing the all reflection of the light inside of optical fiber. The UV source used had the main emission at 350 nm, that is the photoinitiator absorcion wavelenght property used. In the characterization, DMA and DSC analysis were done to determine the copolymer glass transition, gel contents proof were done to control the copolymer crosslinked degree, infrared spectra were done to verify the functional groups presents. The various formulations examined demonstrated that the better ratio is 1:1 of mthacrylate and acrylate with 2% of EGDMA to the propriety desired reserch. The use of TMPTMA do not change significantly the heat resistance when compared with EGDMA but generate smaller flexible copolymer. The optical property was powefully affected by material deformation through shrinkage in the course of manufacture process. The process utilized is sensitive to some peculiarity discussed in this paper that in conclusion affect directly the waveguide performance, however, this manufacturing process to show a practicable way for producing waveguide.

## SUMÁRIO

|                                                                                                                                               | Página    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO.....</b>                                                                                                                     | <b>12</b> |
| <b>2. FIBRAS ÓPTICAS POLIMÉRICAS (FOP).....</b>                                                                                               | <b>15</b> |
| 2.1 Histórico.....                                                                                                                            | 15        |
| 2.2 Fundamentação teórica.....                                                                                                                | 17        |
| 2.2.1 Descrição e princípio de transmissão de uma FOP.....                                                                                    | 17        |
| 2.2.2 Atenuação e os fatores que geram a diminuição do sinal.....                                                                             | 20        |
| 2.2.3 Polímeros utilizados no núcleo da FOP.....                                                                                              | 22        |
| 2.2.4 Importância da temperatura de transição vítrea para o<br>núcleo da FOP.....                                                             | 26        |
| 2.2.5 Processo de polimerização.....                                                                                                          | 29        |
| <b>3. OBJETIVOS.....</b>                                                                                                                      | <b>34</b> |
| <b>4. METODOLOGIA.....</b>                                                                                                                    | <b>35</b> |
| 4.1 Materiais e equipamentos utilizados.....                                                                                                  | 35        |
| 4.1.1 Materiais.....                                                                                                                          | 35        |
| 4.1.2 Equipamentos utilizados.....                                                                                                            | 35        |
| 4.2 Métodos.....                                                                                                                              | 36        |
| 4.2.1 Purificação dos monômeros e outros componentes da mistura.....                                                                          | 36        |
| 4.2.2 Caracterização das amostras de núcleo de FOP.....                                                                                       | 38        |
| 4.3 Parte experimental.....                                                                                                                   | 39        |
| 4.3.1 Preparação das amostras para verificação da influência da mercaptana,<br>proporção dos comonômeros e atuação do agente reticulante..... | 39        |
| 4.3.2 Preparação das amostras para verificação da atuação do<br>agente reticulante trifuncional.....                                          | 40        |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>                                                                                                        | <b>42</b> |
| 5.1 Valores de transição vítrea (T <sub>g</sub> ) e teor de gel.....                                                                          | 42        |
| 5.2 Influência do teor de mercaptana na T <sub>g</sub> .....                                                                                  | 44        |
| 5.3 Influência da quantidade de acrilato na T <sub>g</sub> .....                                                                              | 45        |
| 5.4 Teor de gel.....                                                                                                                          | 47        |
| 5.5 Análise termogravimétrica.....                                                                                                            | 48        |



|                                                                 |           |
|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| 5.6 Propriedades ópticas.....                                   | 54        |
| 5.7 Espectros no infravermelho.....                             | 56        |
| 5.8 Algumas considerações sobre o processo.....                 | 58        |
| 5.8.1 Pressurização da mistura monomérica nos tubos de FEP..... | 58        |
| 5.8.2 Composição do copolímero em relação a mistura.....        | 59        |
| 5.8.3 Influência do oxigênio no processo.....                   | 62        |
| <b>6. CONCLUSÃO.....</b>                                        | <b>64</b> |
| <b>SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....</b>                    | <b>67</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>                          | <b>68</b> |

## LISTA DE TABELAS

| <b>Nºda<br/>Tabela</b> | <b>Legenda</b>                                                 | <b>Página</b> |
|------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------|
| 01                     | Fatores que atuam no mecanismo de atenuação numa FOP           | 21            |
| 02                     | Encolhimento em alguns monômeros de metacrilatos               | 25            |
| 03                     | Índices de refração e Tg de polímeros acrílicos e metacrílicos | 25            |
| 04                     | Formulações utilizadas na preparação das amostras              | 41            |
| 05                     | Valores de Tg por amostra obtidos por DMA e DSC                | 43            |
| 06                     | Valores de temperatura de início e fim da degradação térmica   | 49            |

## LISTA DE TABELAS

| <b>Nºda<br/>Tabela</b> | <b>Legenda</b>                                                 | <b>Página</b> |
|------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------|
| 01                     | Fatores que atuam no mecanismo de atenuação numa FOP           | 21            |
| 02                     | Encolhimento em alguns monômeros de metacrilatos               | 25            |
| 03                     | Índices de refração e Tg de polímeros acrílicos e metacrílicos | 25            |
| 04                     | Formulações utilizadas na preparação das amostras              | 41            |
| 05                     | Valores de Tg por amostra obtidos por DMA e DSC                | 43            |
| 06                     | Valores de temperatura de início e fim da degradação térmica   | 49            |

## LISTA DE FIGURAS

| <b>Figura</b> | <b>Legenda</b>                                                                                                                               | <b>Pagina</b> |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 01            | Estrutura de uma fibra óptica polimérica.....                                                                                                | 17            |
| 02            | Representação dos ângulos de refração ( $\theta$ ) e de reflexão ( $\theta_o$ e $\phi_c$ )<br>formado pelos raios incidentes numa fibra..... | 18            |
| 03            | Descrição de uma fibra e a propagação de luz.....                                                                                            | 18            |
| 04            | Espectro eletromagnético destacando a região do visível.....                                                                                 | 19            |
| 05            | Atenuação em função do comprimento de onda, causadas por alguns<br>mecanismos de perdas.....                                                 | 21            |
| 06            | Estruturas poliméricas de maior uso como FOP.....                                                                                            | 23            |
| 07            | Estrutura simplificada de poli(carboxisiloxano) proposto por Flipsen.....                                                                    | 23            |
| 08            | Espectro de atenuação em função do comprimento de onda para<br>núcleos de PMMA e PS.....                                                     | 24            |
| 09            | Representação das estruturas das cadeias dos metacrilatos e dos acrilatos....                                                                | 28            |
| 10            | Espectro de vários tipos de lâmpadas geradoras de UV.....                                                                                    | 32            |
| 11            | Espectro de absorção de filme de FEP com 25 $\mu$ m.....                                                                                     | 33            |
| 12            | Aparelho de destilação contendo coluna de fracionamento com enchimento e<br>bomba de vácuo para trabalho em pressão reduzida.....            | 37            |
| 13            | Variação do valor da Tg em função da variação da porcentagem de<br>mercaptana em homopolímero de PMMA.....                                   | 44            |
| 14            | Variação do valor da Tg em função da variação da quantidade de acrilato<br>de butila na formulação.....                                      | 45            |
| 15            | Variação do valor da Tg em função da variação da porcentagem de acrilato<br>na presença de 2,5% de EGDMA.....                                | 46            |
| 16            | Variação do teor de de gel e Tg do PMMA-co-BA em função da<br>porcentagem de EGDMA.....                                                      | 47            |
| 17            | Curvas obtidas por TGA das amostras A – F, mostrando a variação da perda<br>de massa (em porcentagem) em função da temperatura.....          | 50            |
| 18            | Curvas obtidas por TGA das amostras G – K, mostrando a variação<br>da perda de massa (em porcentagem) em função da temperatura.....          | 51            |

| <b>Figura</b> | <b>Legenda</b>                                                                                                                                                       | <b>Pagina</b> |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 19            | Curvas obtidas por TGA das amostras L – P e amostra I, mostrando a variação da perda de massa em função da temperatura.....                                          | 52            |
| 20            | Curvas de TGA das amostras com TMPTMA mostrando a variação da perda de massa em função da temperatura conforme a variação da concentração do agente reticulante..... | 53            |
| 21            | Curvas de TGA da amostra I: sem reticulante, com EGDMA (amostra M) e com TMPTMA, conforme legenda.....                                                               | 53            |
| 22            | Atenuação em função do comprimento de onda.....                                                                                                                      | 54            |
| 23            | Perda de sinal por defeitos físicos.....                                                                                                                             | 55            |
| 24            | Atenuação(dB/km) em função do comprimento de onda (nm) de amostras de MMA/BA –1:1, reticuladas com EGDMA e TMPTMA a 1% e 2,5%.....                                   | 56            |
| 25            | Espectro no Infravermelho da mistura M sem irradiar.....                                                                                                             | 57            |
| 26            | Espectro no infravermelho do polímero do núcleo.....                                                                                                                 | 58            |
| 27            | Curvas obtidas por DMA de copolímero metacrilato/acrilato (1:1) obtidas com tubo aberto na parte superior. Observamos dois valores de Tg.....                        | 60            |
| 28            | Curvas obtidas por DMA de copolímero metacrilato/acrilato (1:1) obtidas com tubo fechado na parte superior. Observamos um valor de Tg.....                           | 61            |
| 29            | Formação do radical do fotoiniciador e ataque a dupla ligação do monômero MMA.....                                                                                   | 62            |
| 30            | Espectros no infravermelho de amostra 1:1 com 2,5% de EGDMA irradiada com U.V. em contato com ar.....                                                                | 63            |

## 1. INTRODUÇÃO

Com o advento da comunicação em massa e sistemas computacionais, a necessidade de transmissão de grandes volumes de dados é um fato. Fios de cobre não podem satisfazer esta necessidade devido a sua baixa velocidade de transmissão, a baixa capacidade de transportar informação (*bandwidth*) e facilidade de interferência eletromagnética.

O uso de cabos ópticos foi o meio encontrado para este problema. Cabos ópticos transportam pulsos de luz que estão livres da interferência eletromagnética e aumentam a *bandwidth* em um fator de dez a terceira potência ( $10^3$ )<sup>1</sup>.

O primeiro material empregado como meio transparente para se construir um cabo óptico foi o vidro a base de sílica. Devido às características de fabricação de fibras a base de sílica que requerem um processamento dispendioso com grande gasto energético desde a purificação dos materiais até a sua fusão iniciou-se a procura de materiais alternativos.

Os compostos poliméricos amorfos – chamados polímeros vítreos que permitem transparência acima de 90% da transmitância do espectro eletromagnético na faixa da luz visível – foram os materiais que chamaram a atenção para a aplicação como fibra óptica.

Ao contrario das fibras a base de sílica, os materiais poliméricos apresentam baixo peso, excelente flexibilidade, baixo custo de fabricação, obtenção de fibras com diâmetros maiores capazes de transmitir maior quantidade de sinal luminoso, facilidade de manuseio e acoplamento entre cabos<sup>2</sup>.

O fato de poder ser fabricado guias de material polimérico com diâmetros maiores do que 3 mm (3000  $\mu\text{m}$ ) permite a aplicação como iluminadores; o que, no caso das fibras a base sílica, pelo baixo diâmetro que são fabricadas, geralmente  $1,25 \cdot 10^{-3}$  mm (125  $\mu\text{m}$ ), estas não são adequadas à iluminação.

Dos chamados polímeros vítreos – poli (cloreto de vinila), PVC; policarbonato, PC; poliestireno, PS; poli (metacrilato de metila), 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 por terem um curto caminho óptico<sup>3</sup>. Cabe aqui um comentário sobre o policarbonato que tem transmissão de luz próxima a do vidro, ~98%, seu processo de obtenção é por condensação onde há a formação de moléculas de pequena massa molecular do tipo H<sub>2</sub>O, HCl, NH<sub>3</sub>; que pode ficar incorporada a massa polimérica causando a perda de sinal quando este atravessa a fibra no seu comprimento.

O poliestireno, devido aos anéis benzênicos de sua estrutura, absorve luz nas regiões do infravermelho e ultravioleta, mais do que o PMMA gerando uma perda de sinal considerável, além de ser mais quebradiço<sup>4-6</sup>.

Os principais requisitos de uma fibra óptica polimérica (FOP), para ser utilizada como um iluminador, são a baixa perda de sinal óptico, excelente flexibilidade e boa resistência ao calor para permitir seu uso com uma fonte luminosa com alto poder de irradiação – gerando calor – o que propicia uma grande intensidade de iluminação.

O PMMA em diâmetros superiores a 3 mm não tem a flexibilidade necessária à esta aplicação, e sua estabilidade térmica é baixa.

Zarian e Robbins<sup>7</sup> desenvolveram um processo para a obtenção de uma FOP termorrígida a base de uma mistura de comonômeros de metacrilato/acrilato aditivado e polimerizados termicamente, porém, de difícil execução. Este processo obtém fibras poliméricas para iluminação flexíveis, com diâmetros de 3 a 15 mm e excelente intensidade de iluminação.

A obtenção de uma fibra semelhante à acima citada é possível utilizando um processo alternativo por fotopolimerização com fonte de radiação ultravioleta. Existem trabalhos, aplicando esta técnica em cópias de discos ópticos, de lentes esféricas e recobrimento de fibras ópticas a base de sílica em processo contínuo<sup>8</sup>.

Recentemente, têm sido publicados trabalhos utilizando esta técnica para a obtenção de núcleos poliméricos em fibras ópticas<sup>9</sup>, este interesse deve-se ao seu baixo custo em relação a cura térmica e a rapidez de obtenção dos núcleos.

Atualmente os polímeros ópticos têm sido usados para uma grande variedade de aplicações que vão de redes locais de transmissão de dados (LAN) a diversos tipos de sensores tais como: iluminadores, cintiladores (medida de radiação nuclear), descargas elétricas, pH, monóxidos de carbono entre outros<sup>10</sup>.



## 2. FIBRAS ÓPTICAS POLIMÉRICAS (FOP)

### 2.1 Histórico

Em 1966 é lançado o primeiro produto comercial chamado CROFON com núcleo de PMMA pela Dupont.

Em 1974, Mitsubishi Rayon Co. no Japão patenteou um processo de produção para uma guia de luz (U.K. Pat. 1431157).

A patente U.K. 1449950 de 1974 lançava, comercialmente pela própria Mitsubishi, uma fibra de PMMA fluorada com uma performance de atenuação superior as demais (Eska<sup>®</sup>). Todas as fibras até então eram termoplásticas com temperatura de deformação ao redor de 80°C.

A patente U.S. 3993834 de 1976, revela uma base de acrilato/metacrilato para produzir uma guia de luz. As pesquisas até então tinham a finalidade de melhorar a temperatura de deformação e diminuir a atenuação dos núcleos das fibras.

Em 1977 no Proceeding of International Wire and Cable Symposium, Schleinitz, H. M. publicou um trabalho demonstrando que a resistência do núcleo de PMMA poderia ser aumentada por orientação molecular e reduzir as perdas com o uso de PMMA deuterado (PMMA-D8).

A partir dos anos 80, Kaino et al., desenvolveram trabalhos sobre a redução da atenuação nos núcleos de PMMA obtendo valores de 55 dB/km contra valores dos primeiros núcleos comerciais da ordem de 125 dB/km (Eska<sup>®</sup>). No entanto, a melhora da resistência do PMMA não acompanhou os sucessos obtidos na redução das perdas de sinal.

Um esforço para superar estas dificuldades foi relatado na pat. US 4505543 de 1985, onde a adição de derivados de fluoroestireno aumentou a temperatura de deformação para 100°C.

Em setembro de 1990, Takezawa, Y. e colaboradores do Hitachi Research Laboratory, publicam trabalho sobre a obtenção de um núcleo de fibra

composto de polímero de metacrilato de fluoroalquila, obtido termicamente. O processo consistia de aquecer num banho de óleo uma mistura de monômeros de metacrilato e monômeros polifuncionais de metacrilato de fluoroalquila para melhora da resistência térmica.

A patente de Zarian (US 5298327 de 1994) é a primeira a propor a obtenção de um termorrígido pela reticulação de metacrilatos por via térmica para melhora da resistência térmica.

Chen, W.C. et al., publica em 1996 um processo fotopolimerizado na produção de núcleos termoplásticos acoplado a um processo de extrusão para obter o diâmetro desejado.

Flipsen, em 1999/2000, publica tese de doutorado propondo a síntese de vários polímeros a base de policarboxisilanos e diisocianatos dopados com terras raras para melhorar a atenuação.

Zubia, J. e Arrue, J. publicam em 2001 um trabalho de revisão sobre o desenvolvimento tecnológico dos processos de obtenção de fibras ópticas poliméricas e suas aplicações notadamente em sistemas de telecomunicação e sensores ópticos.

Muitos estudos são realizados desde os primeiros trabalhos publicados principalmente visando a aplicação em telecomunicações e relacionando alta atenuação com defeitos físicos estruturais e químicos (espectrais)<sup>11</sup>.

Um dos problemas enfrentados na preparação dos núcleos é o encolhimento devido a redução do volume na transformação de monômero em polímero.

Em maio de 2003 é apresentado um trabalho no International Wire and Cable Symposium onde os autores propunham um novo design de reator para compensar a redução de volume na obtenção de preformas para a obtenção de fibras termoplásticas por extrusão<sup>12</sup>.

Em junho de 2004 realizou-se um workshop das empresas do mercado de fibras ópticas poliméricas, principalmente européias onde o Dr. Tami Freeman, editor do periódico Fiber Systems Europe em associação com Lightwave Europe, explana sobre a aplicação de FOP em automóveis e os investimentos das

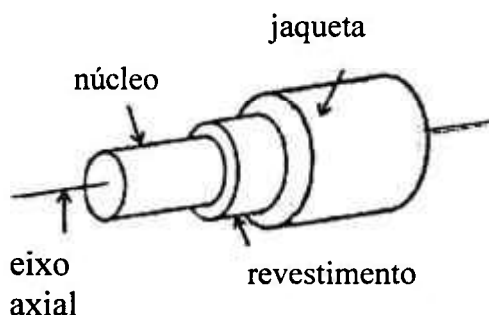
montadoras BMW e DaimlerCrysler na obtenção de fibras e sistemas de fibras mais resistentes<sup>13</sup>.

No Brasil, vários grupos trabalham com o desenvolvimento de aplicações para as FOP, desenvolvendo sensores. No IPEN, dentro do CQMA foi criado um grupo para a pesquisa de obtenção do núcleo polimérico e fabricação da fibra.

## 2.2 Fundamentação Teórica

### 2.2.1 - Descrição e princípio de transmissão de uma FOP

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 fibra óptica polimérica.**

A transmissão de luz numa fibra acontece por reflexão interna total que ocorre quando o raio de luz reflete na interface de dois meios isotrópicos homogêneos, o sinal não sofre refração.

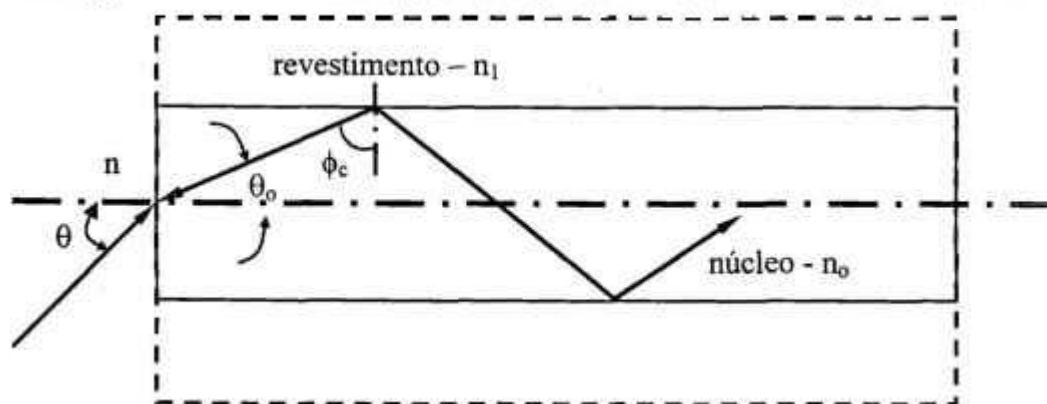
A expressão matemática que descreve o fenômeno da refração e reflexão é conhecida como Lei de Snell, que para uma fibra óptica fica:

$$n \sin \theta = n_o \sin \theta_o \quad (1)$$

$$\begin{aligned} &= n_o \sin (\pi / 2 - \phi_c) \\ &= n_o [1 - (n_1 / n_o)^2]^{1/2} \\ &= (n_o^2 - n_1^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (2)$$

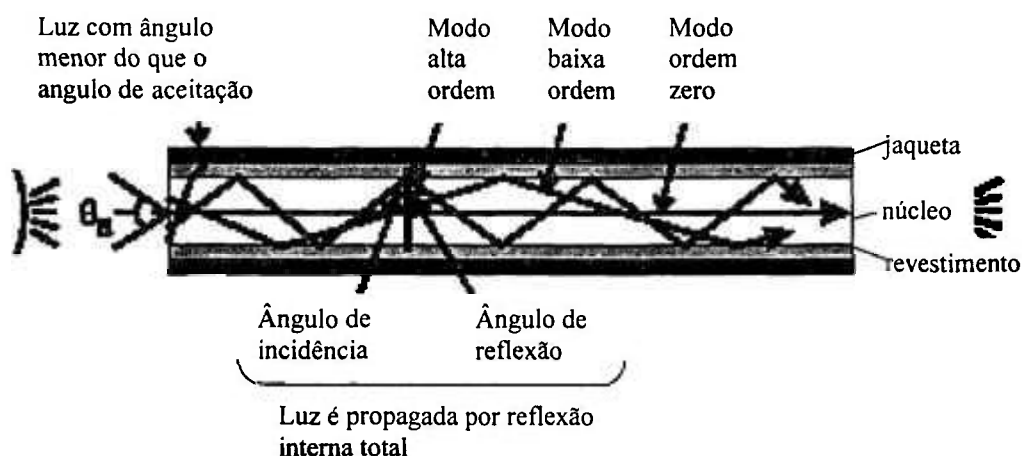
onde:  $n$  é o índice de refração do meio o qual a luz inicialmente viaja (geralmente o ar,  $n = 1$ );  $n_o$  é o índice de refração do núcleo;  $n_1$  é o índice de refração do revestimento;  $\theta$  é o ângulo entre o raio incidente e a normal para a interface que

sofrerá refração formando o ângulo  $\phi_c$  entre o raio refratado no meio de maior índice de refração (núcleo da fibra) e a normal. Para um ângulo  $\theta$  maior do que o ângulo  $\phi_c$  ocorre a reflexão total e  $\sin \phi_c$  é igual a  $n_1 / n_0$ <sup>14</sup>, ver FIGURA 2.



**FIGURA 2 - Representação dos ângulos de refração ( $\theta$ ) e de reflexão ( $\theta_0$  e  $\phi_c$ ) formados pelos raios incidentes numa fibra.**

Uma boa reflexão se dará quando a diferença entre o índice de refração do núcleo da fibra ( $n_0$ ) e o índice de refração do revestimento ( $n_1$ ) for grande; sendo que, o índice de refração do revestimento deverá ser inferior ao do núcleo polimérico.



**FIGURA 3 – Descrição de uma fibra e a propagação de luz**

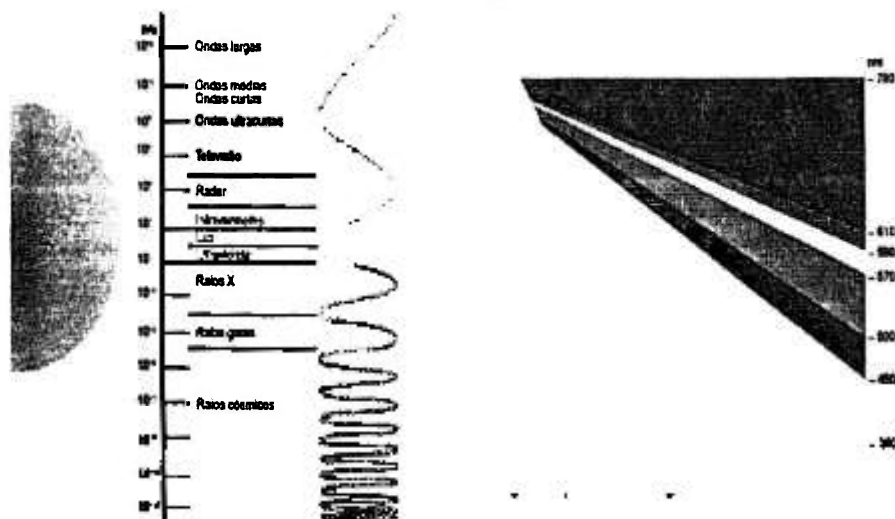
A FIGURA 3 representa uma descrição da FOP e, de como os raios de luz se propagam em seu interior. A quantidade  $n \sin \theta$  é definida como o ângulo de

aceitação dos raios incidentes na fibra, ou abertura numérica (NA) ele está também relacionado com o índice de refração do núcleo e do revestimento<sup>15</sup>.

Em comparação com as fibras à base de sílica as FOP têm uma NA muito maior, em média uma abertura numérica de 0,5 o que resulta num ângulo de 60°. Já uma fibra de sílica tem uma NA de 0,14 gerando um ângulo de 16°. Quanto maior for a NA de uma fibra maior será a quantidade de luz que ela pode guiar; possibilitando o aumento do diâmetro da fibra para uso como iluminadores. É justamente essa propriedade que facilita a fabricação de conectores mais baratos pois não exige grau de precisão em sua fabricação de moldagem<sup>16</sup>.

Na área de transmissão de dados, estes fatores acima citados permitem trabalhar com núcleos de FOP com 1mm de diâmetro ou maiores, tornando-as altamente eficientes na montagem de conectores em LAN ou rede de computadores, somando-se a isso o fato de polímeros serem flexíveis, fáceis de manusear e processar, terem baixas densidades sendo, portanto leves (apropriados para montar feixes de fibras).

A transmissão de luz ocorre com comprimentos de onda na região visível (450 – 800 nm) do espectro eletromagnético, FIGURA 4, devido à presença de janelas de baixa perda nesta região. As fibras a base de sílica usam comprimentos de onda na região do infravermelho (região de janelas de menores perdas para esse tipo de fibra), nas FOP, devido a existência de ligações (C-H), típicas de materiais orgânicos, haverá absorção na região do infravermelho.



**FIGURA 4 - Espectro eletromagnético destacando a região do visível.**

A transparência em um polímero ocorre quando este é completamente amorfo, ou seja, na sua morfologia (microestrutura das cadeias) não ter regiões organizadas que acarretariam uma dispersão da luz e, por conseguinte a atenuação de sinal (embora na forma de filme, onde o caminho óptico é extremamente curto alguns polímeros cristalinos apresentam transparência como é o caso do polipropileno).

### 2.2.2 – Atenuação e os fatores que geram a diminuição do sinal.

Atenuação ( $\alpha$ ) ou perda de sinal é definida como a diminuição da intensidade de energia de um sinal ao propagar-se através de um meio de transmissão é expressa matematicamente pela equação:

$$\alpha = - 10 \log (P_i / P_o) L^{-1} \quad (03)$$

onde  $\alpha$  é a atenuação e  $P_o$  e  $P_i$  são a intensidade do raio de entrada e o de saída, respectivamente, ao viajar num meio óptico e  $L$  é o comprimento do caminho óptico percorrido pelo raio luminoso. O sinal negativo enfatiza que esta grandeza ( $\alpha$ ) é uma redução da intensidade de luz.

A unidade de medida de  $\alpha$  é em decibéis por unidade de comprimento, geralmente dB/km.

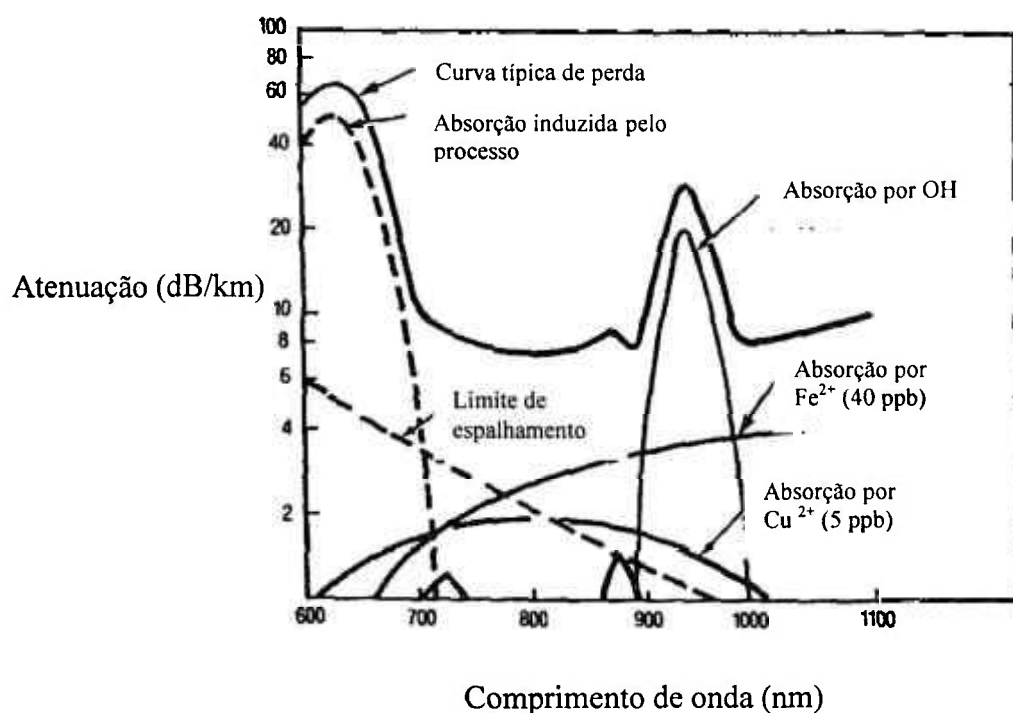
Numa FOP a atenuação pode ser causada por vários mecanismos. Esses mecanismos podem ser divididos em perdas intrínsecas, relacionadas com a estrutura molecular do polímero e perdas extrínsecas onde atuam fatores tais como impurezas, bolhas, falhas estruturais e geométricas da FOP<sup>18-21</sup>.

A TABELA 1 resume os tipos de mecanismos relacionados com a atenuação.

**TABELA 1 - Fatores que agem na atenuação numa FOP**

| Tipo       | Mecanismo             | Origem                                                                       |
|------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Intrínseco | Absorção              | Vibracional e transição eletrônica                                           |
|            | Dispersão de Rayleigh | Flutuação de densidade<br>Flutuação de orientação<br>Flutuação na composição |
| Extrínseco | Absorção              | Metais e poluentes orgânicos                                                 |
|            | Dispersão             | Poeira<br>Microfalhas e/ou bolhas                                            |

As perdas estão relacionadas com o comprimento de onda medido. Para cada fator causador da atenuação há um comprimento de onda específico que sofrerá absorção. A FIGURA 5 demonstra um gráfico de atenuação por alguns dos mecanismos de perda para uma fibra de sílica.



**FIGURA 5 - Atenuações em função do comprimento de onda, causadas por alguns mecanismos de perdas<sup>22</sup>.**

A primeira curva que observamos refere-se a atenuação da fibra, na região de comprimento de onda entre 600 e 700 nm sendo a perda causada pelo delineamento (alguns defeitos estruturais da superfície da fibra) atenuando 40 dB/km mostrada pela linha tracejada pontiaguda (extrínseco); entre 600 e 980, aproximadamente, temos a perda por espalhamento (intrínseco) mostrada pela linha tracejada em declínio; a linha contínua pontiaguda refere-se a absorção causada por grupos OH entre os comprimentos de onda 880 e 1000 nm tanto pode ser intrínseco, se fizer parte da estrutura do núcleo ou extrínseco se o grupo OH vier da absorção de umidade ou outro contaminante que apresente-o. Em relação a contaminantes externos, íons de metais podem atenuar como exemplificado nas curvas de linha contínua entre 600 a 1000 nm (curva baixa abobadada, referente a íons de  $\text{Cu}^{+2}$ ) e a linha ascendente a partir dos 650 nm, aproximadamente, referente a íons  $\text{Fe}^{+2}$ .

Apesar deste gráfico ser referente a uma fibra de base sílica, os mecanismos de atenuação servem também para fibras poliméricas.

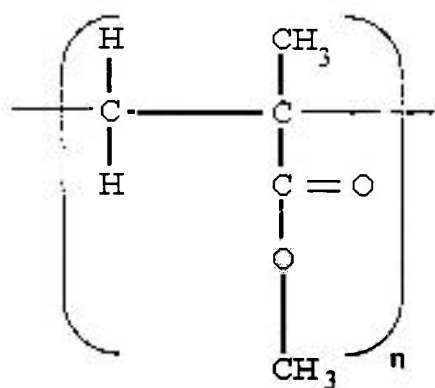
### 2.2.3- Polímeros utilizados no núcleo da FOP

Uma das características para a escolha de um polímero para formar o núcleo de uma fibra é ser este polímero, completamente amorfo o que lhe proporcionará transparência.

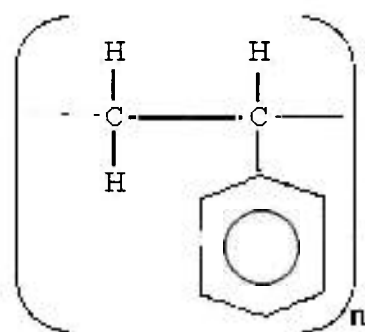
Os principais polímeros que se encaixam nesta categoria são o poli (metacrilato de metila) PMMA, poliestireno PS, policarbonato PC e policarboxisiloxanas – borrachas de silicone. Suas estruturas encontram-se nas FIGURAS 6 e 7.

Destes polímeros apenas PMMA e PS são preparados pela técnica de poliadição os outros dois são por policondensação. Esta última técnica pode deixar pequenas concentrações de subprodutos no polímero do núcleo gerando perdas de sinal. Estudos<sup>24,25,26</sup> mostram uma diferença de atenuação nas fibras preparadas com esses dois polímeros obtidos por polimerização em massa, FIGURA 8.

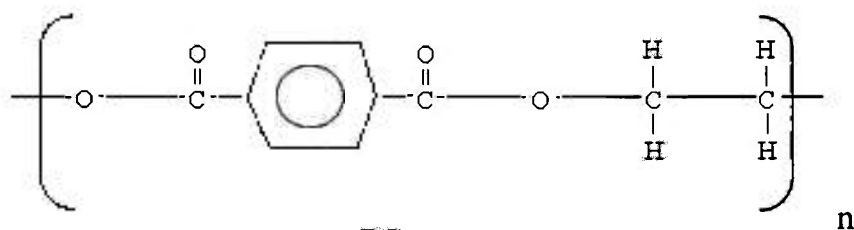




PMMA



PS



PC

Figura 6 – Estruturas poliméricas de maior uso como FOP.

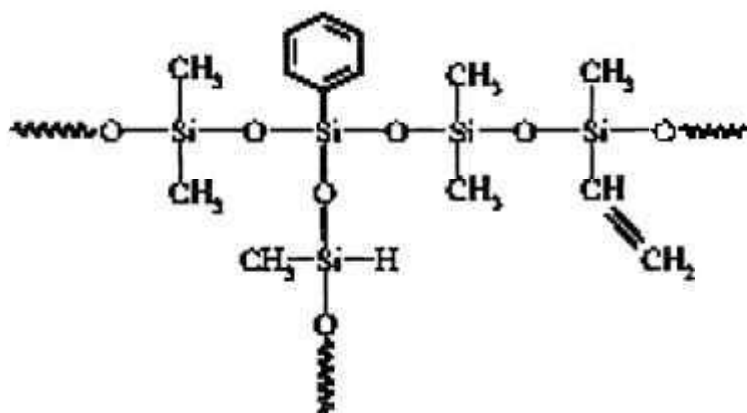
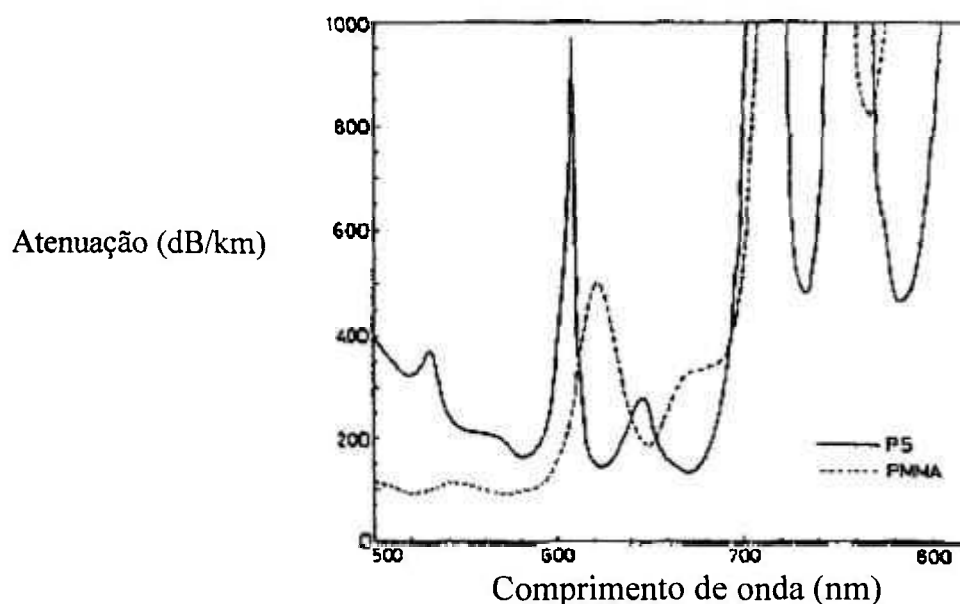


FIGURA 7 – Estrutura simplificada de policarboxisiloxano.



**FIGURA 8 – Espectro de atenuação em função do comprimento de onda para núcleos de PMMA e PS.**

Neste espectro vemos que a menor atenuação do PMMA está localizada na região verde do espectro no visível entre 520 – 570 nm e no PS está localizada na região vermelha do espectro entre 610 – 680 nm (conforme FIGURA 4).

Um fator que depõe contra a aplicação de PS num núcleo de FOP é o fato de possuir anéis benzênicos, o que por um lado aumenta o índice de refração do polímero (1,59 contra 1,49 do PMMA) que seria uma vantagem, porém, aumenta a variação da intensidade de espalhamento de sinal com o comprimento de onda (aumenta a turvação em longos caminhos ópticos) também propicia um aumento da anisotropia aumentando o espalhamento o que ocorre devido ao tamanho do anel que é muito volumoso.

Núcleos de PMMA puro para FOP de grandes diâmetros não são vantajosos. O material tem uma baixa resistência mecânica e térmica além de sofrer uma variação volumétrica muito grande (encolhimento) no processo de polimerização. A TABELA 2 indica o encolhimento (*shrinkage*) sofrido por alguns metacrilatos na polimerização.

**TABELA 2 – Encolhimento em alguns monômeros de metacrilatos**

| Metacrilatos | Retração (shrinkage) % |
|--------------|------------------------|
| Metila       | 21,2                   |
| Etila        | 17,8                   |
| Butila       | 14,3                   |
| Isobutila    | 12,9                   |

Com o aumento do volume do grupo ligado ao oxigênio do grupo éster ocorre uma redução da retração do volume.

**TABELA 3 – Índices de refração e Tg de polímeros acrílicos e metacrílicos<sup>28,29</sup>**

| Polímeros                           | Índice de Refração | Tg/ °C |
|-------------------------------------|--------------------|--------|
| Poli (metacrilato de metila)        | 1,490              | 100    |
| Poli (metacrilato de etila)         | 1,485              | 60     |
| Poli (metacrilato de n-butila)      | 1,483              | 15     |
| Poli (metacrilato de tercio butila) | 1,464              | 113    |
| Poli (acrilato de etila)            | 1,468              | -29    |
| Poli (acrilato de n-butila)         | 1,463              | - 10   |
| Poli (acrilato de metila)           | 1,475              | 5      |

Embora, analisando somente a retração podemos induzir que possa ser vantajosa a fabricação de núcleos de FOP com metacrilatos contendo grupos muito volumosos, vemos na TABELA 3 que o aumento do volume do grupo ligado ao oxigênio do éster, reduz o índice de refração do polímero que acarretará uma diminuição da abertura numérica (NA) da FOP.

Outro fator a preponderar é que haverá uma redução drástica da transição vítrea ( $T_g$ ) do material do núcleo ocasionando uma diminuição de sua estabilidade térmica.

Então, para se obter núcleos de FOP de grandes diâmetros com propriedades adequadas (alto índice de refração, estabilidade térmica, baixa retração, facilidade de obtenção por polimerização em massa), temos que considerar que um homopolímero (polímero proveniente de um só monômero) não preencherá todos os requisitos.

A melhor maneira de obter estas propriedades é mesclando as propriedades dos monômeros e seus polímeros efetuando copolimerização.

No nosso trabalho optamos por trabalhar com uma mistura simples de metacrilato de metila (MMA) como regulador da propriedade óptica e acrilato de n-butila (BA) como monômero regulador da propriedade térmica.

#### **2.2.4 – Importância da temperatura de transição vítrea para o núcleo da FOP**

Duas propriedades físicas que são úteis para caracterizar uma dada espécie de polímeros e para o entendimento de seus comportamentos, são a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ). A morfologia é fator preponderante para as duas transições porém, polímeros completamente amorfos exibem apenas  $T_g$ , como é o caso dos acrilatos e metacrilatos. A estabilidade térmica do polímero formador do núcleo da FOP e sua propriedade mecânica – flexibilidade – podem ser avaliadas de acordo com a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do material.

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é a temperatura na qual as cadeias poliméricas passam a ter maior mobilidade. Acima desta temperatura o polímero passa a ter características elastoméricas, se torna mais flexível e abaixo dela o material se comporta similar ao vidro, isto é frágil.

Alguns fatores afetam a  $T_g$  de um polímero: grupos laterais ligados a cadeia principal, os quais implicam em maior dificuldade (maior energia) para a livre rotação; estruturas rígidas, como por exemplo grupos fenilênicos, incorporados à cadeia principal da molécula; o empacotamento de substituintes em torno da

cadeia principal; ligações secundárias entre cadeias (por exemplo pontes de hidrogênio); ligações primárias entre cadeias (reticulação); comprimento das cadeias laterais; massa molecular; copolimerização e plastificação.

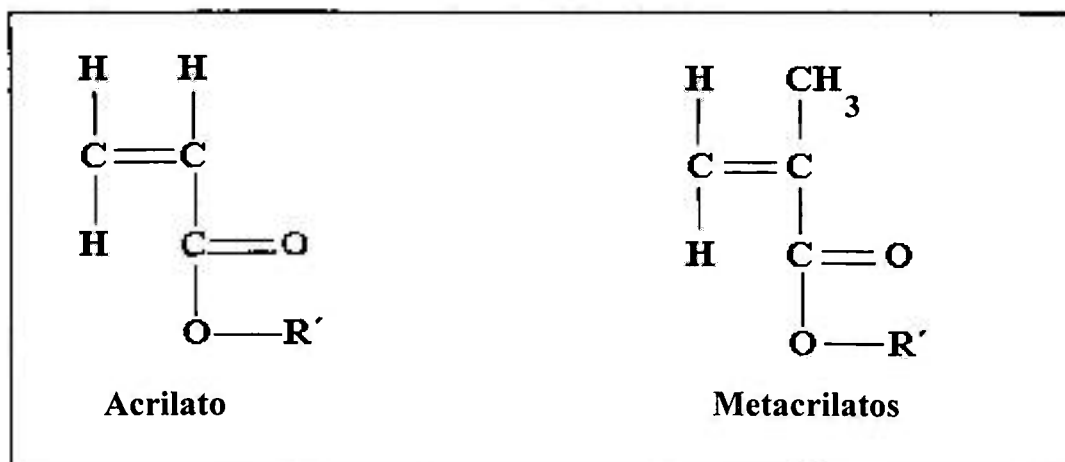
Se a massa polimérica atingir temperaturas acima da  $T_g$  iniciará um processo de deformação da mesma e mais intensa será esta deformação dependendo do tempo de exposição, podendo se tornar irreversível. Se a temperatura for maior do que sua  $T_g$ , porém próxima a  $T_g$ , a deformação sofrida será reversível.

Conhecendo a  $T_g$  do material tem-se informação sobre a influência da estrutura do polímero em seu comportamento térmico. Se a temperatura ambiente for menor que a  $T_g$  do material o seu comportamento será pouco flexível, o material será mais rígido e frágil<sup>30</sup>.

Sendo a temperatura ambiente maior que a  $T_g$ , o material se comportará como uma borracha tendo características mais flexíveis, é o que ocorre no caso de polímeros amorfos como é o PMMA.

O aumento do tamanho de grupos laterais da cadeia principal aumenta os valores da  $T_g$ , como se observa na TABELA 3 para o grupo dos metacrilatos; no grupo dos acrilatos que difere dos metacrilatos por não conter um grupo metila em um dos carbonos da dupla ligação polimerizável, FIGURA 9, o resultado é inverso devido a efeitos indutivos na estrutura alterando a polarização na molécula e conseqüentemente as forças de Van der Waals que rege a atração entre as moléculas. Portanto, o aumento do tamanho dos grupos laterais causará a perda de flexibilidade pela molécula nos metacrilatos.

No caso dos acrilatos um aumento do comprimento de grupos laterais (não polares) proporciona uma maior separação entre as cadeias principais, que acarretará numa maior mobilidade molecular, diminuição da  $T_g$  que aumenta a flexibilidade.



**FIGURA 9 - Representação das estruturas das cadeias dos metacrilatos e dos acrilatos**

Outro fator que interfere na  $T_g$  é o aumento da massa molecular que também eleva o valor da transição vítrea.

Algumas expressões matemáticas (equações 4 a 7) tentam prever a temperatura de transição vítrea de copolímeros considerando uma contribuição média de cada comonômeros levando em conta a  $T_g$  de seus homopolímeros<sup>31,32</sup>.

Equação por variação linear:

$$T_g^{\text{copolim.}} = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2} \quad (4)$$

Equação de Fox:

$$1/T_g^{\text{copolim.}} = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} \quad (5)$$

Equação de Pochar:

$$\ln T_g^{\text{copolim.}} = w_1 \ln T_{g1} + w_2 \ln T_{g2} \quad (6)$$

$w_n$  é a fração em peso dos monômeros na mistura e  $T_{g_n}$  é a temperatura de transição vítrea de cada monômero.

Equação de Dimmarzzio e Gibbs:

$$T_g^{\text{copolim.}} = \phi_1 T_{g1} + k \phi_2 T_{g2} / \phi_1 + k \phi_2 \quad (7)$$

$\phi_n$  é a fração volumétrica de cada um dos monômeros na mistura e  $k$  é a diferença dos dois coeficientes de expansão térmica no estado elástico e vítreo dos dois homopolímeros.

Resíduo de monômero na massa polimérica atua como um lubrificante das cadeias do polímero proporcionando à elas maior mobilidade interferindo na temperatura de transição vítrea reduzindo seu valor, este é um ponto a ser considerado na escolha do processo de polimerização. O processo tem que ser de um tipo que garanta uma conversão alta.

### 2.2.5 - Processo de Polimerização

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

Dos processos de polimerização conhecidos o que melhor se adapta para se obter o núcleo com estas características é o processo de polimerização em massa<sup>33</sup>, este também é um fator limitante na escolha do polímero, como é o caso do policarbonato – PC, que é obtido por condensação; como já citado.

A aplicação da polimerização em massa, na manufatura dos núcleos das fibras, iniciada termicamente tem o inconveniente do grau de conversão ser insuficiente e com isso reter monômero na massa polimérica podendo causar atenuação do sinal luminoso (devido as duplas ligações do(s) monômero(s) – atenuação vibracional – propiciar a formação de fases diferentes na estrutura, líquida e sólida, ocasionando perda por espalhamento) e reduzir o valor da Tg baixando sua resistência térmica.

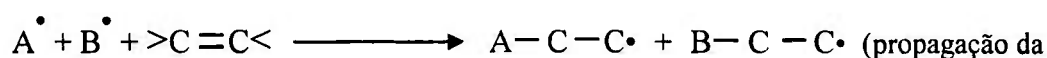
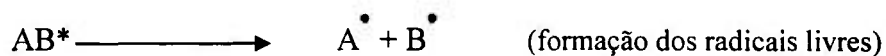
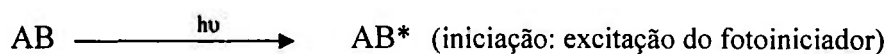
O processo proposto para a obtenção da FOP à base de metacrilato/acrilato por fotopolimerização atende a esses pré-requisitos, por ser um processo de irradiação com luz ultravioleta proporciona uma polimerização mais rápida do que o processo térmico e, a obtenção de um grau de conversão dos monômeros a polímeros é superior.

Este processo fotoiniciado por radiação ultravioleta limita-se a uma mistura dos monômeros (incluindo aqui o agente reticulante que é um monômero polifuncional), um agente de transferência de cadeia (para controle da autoaceleração durante a reação) e um fotoiniciador.

A substância fotoiniciadora deve ter um agente cromóforo capaz de absorver os fótons emitidos de um determinado comprimento de onda da luz ultravioleta.

O mecanismo de reação envolvido no processo de polimerização é via radical livre, ou seja, reação em cadeia iniciada via radical livre proveniente do fotoiniciador.

A reação é constituída de várias etapas:



reação)

Polimerização em massa entre metacrilatos e acrilatos geram polímeros atáticos, o que é uma vantagem, pois polímeros estereoespecíficos (com alto grau de organização em suas cadeias) têm a transparência diminuída (aumento da atenuação).

Três importantes propriedades são características da polimerização em massa, em se tratando de processos iniciados via degradação térmica radicalar do iniciador:

- Forte contração de volume – ocorre durante a reação de polimerização,
- A entalpia da reação é altamente exotérmica o que gera, após 20% à 30% de conversão o aumento da viscosidade do sistema; o que pode iniciar um drástico processo de autoaceleração - efeito gel (efeito Transdorf), ocasionando uma diminuição da porcentagem de



conversão final que pode ser evitada pelo resfriamento do sistema durante a reação.

- Em altas conversões, pode ocorrer uma ramificação das cadeias conjuntamente a um processo de reticulação – o que nem sempre é prejudicial (verificado principalmente quando se usam peróxidos).

Para contornar algumas dessas características indesejáveis (exemplo: efeito gel) são misturados aditivos ao monômero (ou sistemas de monômeros quando se tratar de copolimerização) podendo, no caso de fabricação de uma FOP, ser prejudicial à qualidade óptica do núcleo polimérico.

Além das características acima citadas, processos com iniciador via radical livre requer algumas condições para que, no final, não contamine a FOP:

- A velocidade de decomposição deve ser constante durante o processo. (O uso de azo composto apresenta em alguns casos uma recombinação dos radicais do iniciador antes de atacar a molécula do monômero e iniciar o encadeiamento polimérico prejudicando a conversão, peróxidos podem gerar amarelamento no polímero final),
- Sub produtos de reações de radicais livres devem ser evitados (o que nem sempre é possível de controlar),
- Adição de aceleradores (para poder reduzir a temperatura de reação), agentes de transferência de cadeia para controlar a massa molar média e o efeito gel.

Essas condições são difíceis de conseguir e, geralmente, acabam contaminando o núcleo polimérico.

No processo fotoiniciado por radiação ultravioleta evita-se o uso de várias dessas substâncias limitando o sistema a mistura de monômeros e um fotoiniciador e/ou fotosensibilizador.

A velocidade da reação depende da velocidade de formação dos radicais livres que se formam em função da absorção dos fótons de um determinado

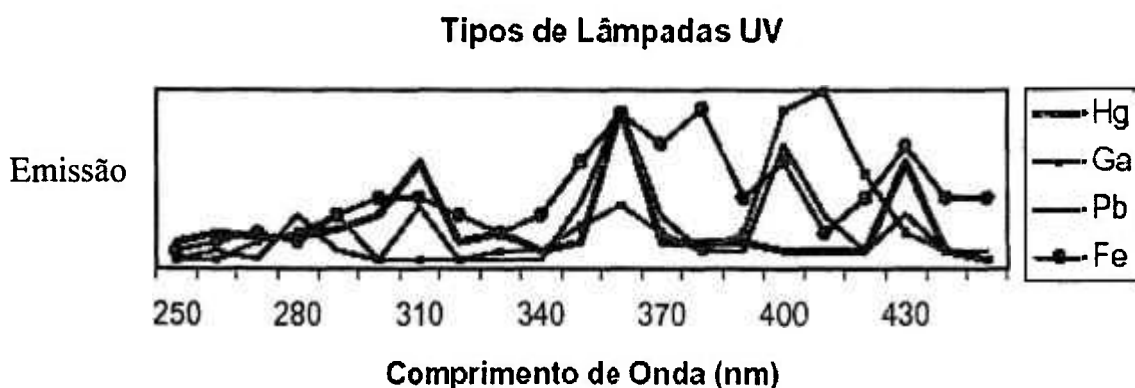
comprimento de onda, ativando os sítios cromóforos das moléculas do fotoiniciador<sup>34,35</sup>.

Outros fatores que influenciam a velocidade da reação são:

- Tipo e potência da fonte de ultravioleta;
- Dose e taxa de dose de ultravioleta.

A geração da luz ultravioleta é feita por uma fonte de radiação eletromagnética capaz de produzir fótons na região do espectro entre 200 nm a 400 nm para que os fotoiniciadores absorvam esta energia e iniciem o processo de polimerização.

Os componentes básicos de um equipamento gerador de ultravioleta são: fonte de luz; fonte de tensão; refletores; refrigeração e exaustão (de ozônio).

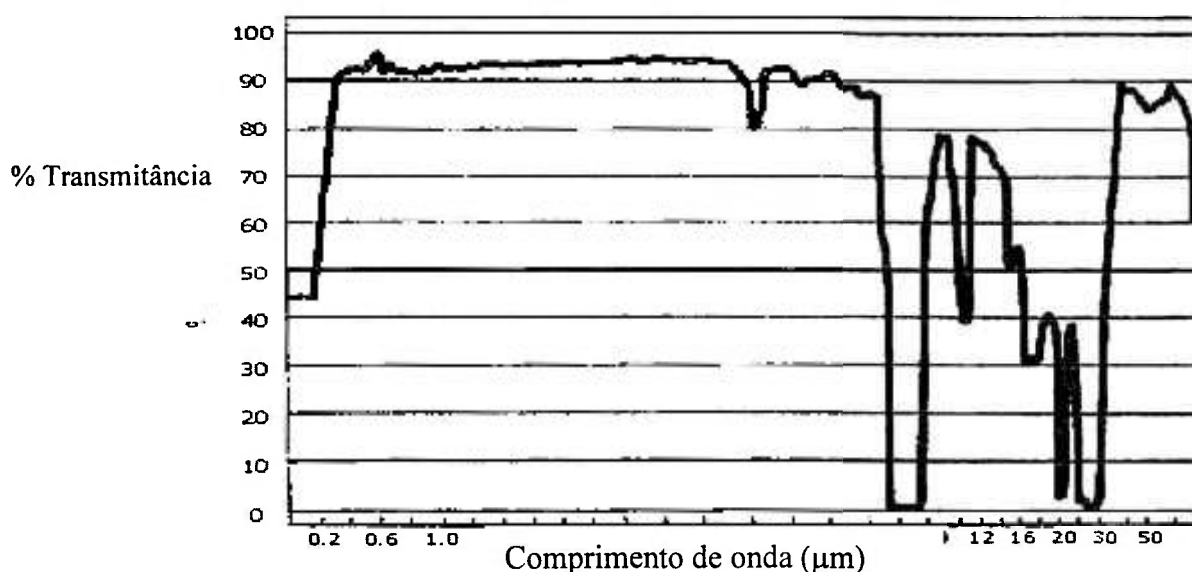


A FIGURA 10 mostra o espectro de vários tipos de lâmpadas ultravioleta. Como trabalhamos com uma lâmpada de média pressão de vapor de mercúrio que tem seu máximo de emissão ao redor de 350 nm, foi escolhido um fotoiniciador que tem absorção nesta região de comprimento de onda.

A aplicação da radiação ultravioleta para a obtenção de filmes à base de acrilatos bem como para cura de tintas desenvolvida no final do século passado, serviu como base para a obtenção de polímeros em massa em tubos de etileno-

propileno fluorado (FEP) com espessura de aproximadamente 1 mm, 20 cm de comprimento e diâmetro médio de 12 mm.

O tubo de FEP, como mostra o seu espectro de absorção de radiação eletromagnética, FIGURA 11, é transparente ao comprimento de onda na região do ultravioleta, de 200 nm a 380 nm ( $0,20\mu\text{m}$  a  $0,38\mu\text{m}$ ) permitindo assim a irradiação da mistura de monômeros.



**FIGURA 11 - Espectro de absorção de filme de FEP com  $25\mu\text{m}$ <sup>37</sup>.**

A fotopolimerização no próprio tubo que serve de revestimento (*cladding*) permite adicionar monômeros polifuncionais para promover reticulação na massa polimérica, a maior parte dos processos aplicados para obtenção de FOP são para polímeros termoplásticos que não permite a obtenção de uma massa reticulada.

Promovendo a polimerização diretamente no tubo que serviu como revestimento do núcleo evita-se a contaminação por manuseio, a inclusão de impurezas e o contato com materiais metálicos que poderiam gerar íons, que mesmo em quantidades ínfimas, causam atenuação.

A inclusão de um agente reticulante na mistura tem a finalidade de melhorar a resistência térmica do núcleo polimérico.

A mistura de acrilato com o metacrilato tem o intuito de baixar a  $T_g$  do metacrilato controlando assim sua flexibilidade.

### 3. OBJETIVOS

O presente trabalho tem os seguintes objetivos:

- 1) Preparar núcleos de polímero metacrilato-co-acrilato reticulado por radiação ultravioleta variando-se a razão dos comonômeros, diretamente no tubo que servirá de revestimento da FOP.
- 2) Comparar a influência de um agente reticulante difuncional e de um trifuncional nos polímeros obtidos.
- 3) Verificar a influência nas características mecânicas e ópticas pela redução da massa molecular dos polímeros obtidos com o uso de um agente de transferência de cadeia, no intuito de baixar a  $T_g$ .
- 4) Outro objetivo é fazer a caracterização das fibras obtidas no que concerne às propriedades mecânicas, térmicas e ópticas para proposição da melhor formulação que atenda as características de flexibilidade, transmissão de luz e estabilidade térmica e comparar essas características com as de FOP comerciais para iluminação existente obtidas pelo processo térmico.

## **4. METODOLOGIA**

### **4.1 - Materiais e equipamentos utilizados**

A seguir estão listados os materiais e equipamentos utilizados durante o trabalho bem como o fabricante e/ou fornecedor dos mesmos.

#### **4.1.1 - Materiais**

- Metacrilato de metila (MMA) - Rudnik Comercio e Import. Ltda.
- Acrilato de butila (BA) - Rudnik Comercio e Import. Ltda.
- Dimetacrilato de etilenoglicol (EGDM) – Sartomer, importador: Bandeirante Química.
- Trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTM) – Sartomer, importador: Bandeirante Química.
- 1-Hidroxiciclohexilfenilcetona (Chivacure 184®) - Ipiranga Química.
- n-Butil mercaptana (1 butenotiol) - Bandeirante Química.
- Hidróxido de sódio (NaOH) P.A. – Merck.
- Acetona (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) P.A. – Merck.
- Brometo de potássio (KBr) P.A. – Merck.

#### **4.1.2 – Equipamentos utilizados**

- Balança analítica, modelo H-14 – Mettler.
- Copos Beckers de 250 mL, 600 mL e 1000 L – Pyrex.
- Provetas de 100 mL e 250 mL.
- Pipetas de 1mL, 5 mL e 10 mL.
- Estufa com circulação de ar e controle de temperatura até 200°C – Fanen.
- Aparelho de destilação conforme FIGURA 12.
- Aparelho de extração Soxhlet de 500 mL.

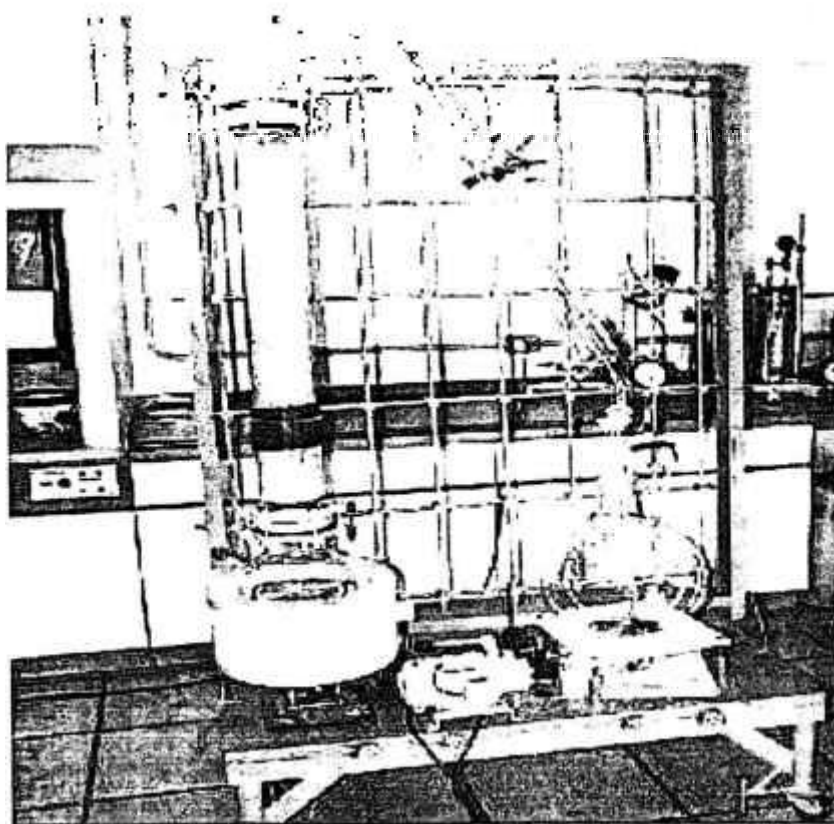
- Tubos de polietilenopropileno fluorado FEP, com 20 cm de comprimento e 12 mm de diâmetro – Ligth Tech Ltda.
- Tubos de politetrafluoroetileno PTFE, com 20 cm de comprimento e 12 mm de diâmetro - Ligth Tech Ltda.
- Lâmpada ultravioleta de vapor de mercúrio de média pressão modelo TQ 150 com 150 W de potência, fluxo radiante de 6,2 W (200-280 nm); 3,6 W (280 – 315nm); 4,5 W (315-400 nm), fabricante - Heraeus Noblelight.
- Aparelho de cromatografia gasosa, acoplado com espectro de massa, CG/MS – modelo Saturn 3/Varian.
- Aparelho de análise térmica - dinâmico mecânica – DMA 242/NETZSCH.
- Aparelho de análise térmica via calorimetria exploratória diferencial - DSC 822 /METTLER TOLEDO.
- Aparelho de análise termogravimétrica - TGA/SDTA 851/METTLER TOLEDO.
- Espectrofotômetro por infravermelho - modelo FTIR-8201 PC/SHIMATZU.
- Espectrofotômetro de transmissão no UV/Visível – CARY 1.
- Espectrofotômetro de transmissão no Visível e Infravermelho – CARY 17.

## **4.2 -Métodos**

### **4.2.1.-Purificação dos monômeros e outros componentes da mistura.**

Os monômeros metacrilato de metila (MMA) e acrilato de butila (BA) foram submetidos a lavagem com hidróxido de sódio, a mistura foi filtrada em papel de filtro (faixa azul) para separar o precipitado formado. O filtrado foi lavado para extrair o excesso de solução de hidróxido de sódio; depois destilado a pressão

reduzida no equipamento de destilação, FIGURA 12, para eliminar o inibidor de autopolimerização, um derivado de hidroquinona (metil éter de hidroquinona – MEHQ – no metacrilato e Toponol no acrilato). Estas substâncias tendem a causar amarelamento no núcleo da FOP<sup>38</sup>. Após destilação os monômeros foram submetidos a análise cromatográfica num equipamento CG/MS Varian Saturn 3 equipado com coluna para cromatografia gasosa de alta resolução – DB 5 de 30 m de comprimento, 0,25  $\mu$ m de diâmetro interno e 0,25 mm de diâmetro externo; temperatura de injeção de 120°C, gás de arraste Hélio, com 2 min a 50°C isotermicamente e 18 min aproximadamente, a uma taxa de aquecimento de 18,4°C/min até 260°C. A detecção foi por MS por impacto de elétrons a 70 eV. Este procedimento constatou a ausência do pico do inibidor após destilação.



**FIGURA 12 – Aparelho de destilação contendo coluna de fracionamento com enchimento e bomba de vácuo para trabalho em pressão reduzida.**

Como fotoiniciador trabalhamos com a substância Chivacure 184® (1-Hidroxiciclohexilfenilcetona) obtido junto à empresa Ipiranga Química – Divisão de Especialidades, como fornecido. A região de absorção do espectro situa-se entre

de transferência de cadeia foi utilizado a n-butil

1) obtido junto à empresa Bandeirante Química, está  
processo de purificação para o trabalho sendo utilizada como

### **ação das amostras de núcleo de FOP.**

terminação da transição vítrea ( $T_g$ ) foram realizadas análises em  
extraídos das amostras obtidas conforme as formulações contidas  
utilizando as técnicas de análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)  
via calorimetria exploratória diferencial (DSC).

os ensaios para DMA, as amostras sólidas foram preparadas com 1,0  
essura e 24,0 mm de diâmetro. As amostras líquidas foram colocadas  
sobre um suporte cujo volume preenchesse sua cavidade e gerasse uma espessura  
aproximada de 1,0 mm e 24,0 mm de diâmetro sendo resfriadas com nitrogênio  
líquido para sofrer solidificação. A taxa de aquecimento foi de 2 K/min e a  
temperatura varrida foi de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

As amostras para DSC, foram pesadas num cadinho de alumínio com  
tampa e, no equipamento de medida, foram submetidas a uma atmosfera inerte de  
 $\text{N}_2$  numa faixa de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  
depois a um resfriamento na mesma faixa de temperatura a uma taxa de  
resfriamento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e reaquecida a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  na faixa de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A estabilidade térmica das misturas polimerizadas foi verificada com o  
uso de análises termogravimétrica (TGA).

As amostras foram pesadas em cadinho apropriado e submetidas, no  
equipamento de medida, à uma atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  numa faixa de temperatura  
de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



Análises de teor de gel foram realizadas num extrator tipo Soxhlet durante 24 hs com solvente acetona PA com corpos de prova de massa da ordem de 1,5 g e depois secas em estufa com circulação de ar a 60 °C até peso constante.

Para obtenção do espectro de infravermelho da mistura de monômeros foi colocada uma gota sobre uma pastilha de KBr previamente preparada por prensagem e imediatamente sobreposta outra pastilha do sal formando um filme entre as duas pastilhas do material a ser analisado. Para a obtenção do espectro do copolímero obtido após irradiação, foi preparada uma mistura na proporção de 1:10 do material extraído do meio do núcleo da fibra com sal de KBr seco, depois ambos foram triturado e prensado formando uma pastilha.

Espectro de transmitância na região do visível e infravermelho foi executado no equipamento CARY 17 e para a região do ultravioleta e visível foi executada o espectro no equipamento CARY 1 em amostra contendo 1 cm de comprimento e no seu diâmetro original, com as superfícies polidas em feltro contendo pasta de diamante de 300 µm. Esses espectros foram realizados para a caracterização óptica das amostras (atenuação) porém, não é o método de ensaio apropriado para avaliar essa propriedade. O melhor método é o de cut-off onde o sinal luminoso de saída, na região do espectro escolhido, é medido inicialmente em um determinado comprimento, lances de 200 cm (2m) aproximadamente, depois este lance de fibra é cortado próximo ou pela metade e o sinal luminoso é medido novamente. Devido ao tamanho das amostras obtidas não foi possível aplicar o método de cut-off.

Índice de refração foi obtido por imersão da amostra em líquidos de índice de refração conhecido usados como referências. Naquele líquido onde a amostra imersa não aparecesse visualmente indicava que ela possuía o mesmo índice do líquido.

#### **4.3 –Parte experimental**

##### **4.3.1– Preparação das amostras para verificação da influência da mercaptana, proporção dos comonômeros e atuação do agente reticulante difuncional.**

Purificados, os monômeros foram misturados num Becker, manualmente em proporções variadas conforme discriminado na TABELA 4 e depois foram acrescentados os demais componentes da formulação na seguinte ordem: mercaptana, fotoiniciador e o agente reticulante quando se fez necessário. Acrilatos e metacrilatos são ésteres com excelente poder de solvência<sup>39</sup> para diversos materiais sendo que, os componentes usados na preparação da mistura acima são completamente miscíveis entre si, formando misturas homogêneas.

As formulações foram colocadas nos tubos de FEP fechados nas extremidades e colocados para serem irradiados pela fonte de radiação ultravioleta instalada numa caixa revestida com papel alumínio e com uma ventoinha adaptada para dissipar o calor e o ozônio gerado.

Numa primeira etapa do trabalho foram testadas várias formulações para o levantamento das propriedades térmicas e mecânicas do polímero obtido e assim determinar a melhor proporção de mistura dos monômeros e o efeito da mercaptana.

Nas amostras foram efetuados ensaios para determinação de Tg (por DSC e DMA) e análise termogravimétrica.

#### **4.3.2- Preparação das amostras para verificação da atuação do agente reticulante trifuncional.**

Nesta segunda etapa, definida a melhor proporção de monômeros, procedeu-se a reticulação desta razão monomérica com agente de reticulação trifuncional TMPTMA.

O processo de fotopolimerização foi o mesmo que o acima descrito.

As amostras obtidas foram caracterizadas com as mesmas técnicas já utilizadas na primeira etapa e os resultados obtidos foram comparados.

Também foram efetuados ensaios para caracterização estrutural, espectrofotometria por infravermelho, e ensaios de transmitância para obtenção de características óptica.

TABELA 4:- Formulações utilizadas na preparação das amostras.

| Materiais            | Amostras |     |     |     |     |     |      |      |      |      |      |     |     |     |     |     |
|----------------------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
|                      | A        | B   | C   | D   | E   | F   | G    | H    | I    | J    | K    | L   | M   | N   | O   | P   |
| <b>MMA</b>           | 100      | 100 | 75  | 50  | 25  | 0   | 100  | 75   | 50   | 25   | 0    | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  |
| <b>BA</b>            | 0        | 0   | 25  | 50  | 75  | 100 | 0    | 25   | 50   | 75   | 100  | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  |
| <b>Mercaptana</b>    | 0        | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| <b>Fotoiniciador</b> | 1        | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| <b>Reticulante</b>   | -        | -   | -   | -   | -   | -   | -    | -    | -    | -    | -    | 1   | 2,5 | 5   | 10  | 20  |

Nota: a)os valores apresentados na tabela referem-se a partes por peso (p/p).

b)as quantidades de mercaptana, fotoiniciador e reticulante são calculadas em relação ao total da mistura de monômeros (100 p/p).

c)o agente reticulante utilizado nesta etapa foi o EGDMA.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1 - Valores de transição vítrea ( $T_g$ ) e teor de gel**

A TABELA 5 mostra o valor de  $T_g$  obtido nas duas técnicas utilizadas – DMA e DSC e o teor de gel obtido.

Existe uma discrepância de valores obtidos entre as duas técnicas pelo fato das técnicas diferirem no modo de medir a  $T_g$ .

Na técnica de DSC é medida a diferença de energia entre a substância a ser analisada e um material de referência, inerte, sob um programa controlado de temperatura. A intensidade do sinal está relacionada com a capacidade calorífica dos compostos em análise, assim, a curva de DSC fornece a variação de entalpia em função do tempo ou temperatura.

Na técnica de DMA, o princípio utilizado leva em consideração que o material ao atingir a  $T_g$ , seu coeficiente de expansão térmica aumenta, aumenta o calor específico e seu módulo de Young decresce. A técnica consiste em aplicar uma frequência de vibração, o aumento da frequência é interpretado como o valor da  $T_g$  (decresce a intensidade do módulo de perda aumentando sua largura e decresce a inclinação da curva do módulo de estocagem).

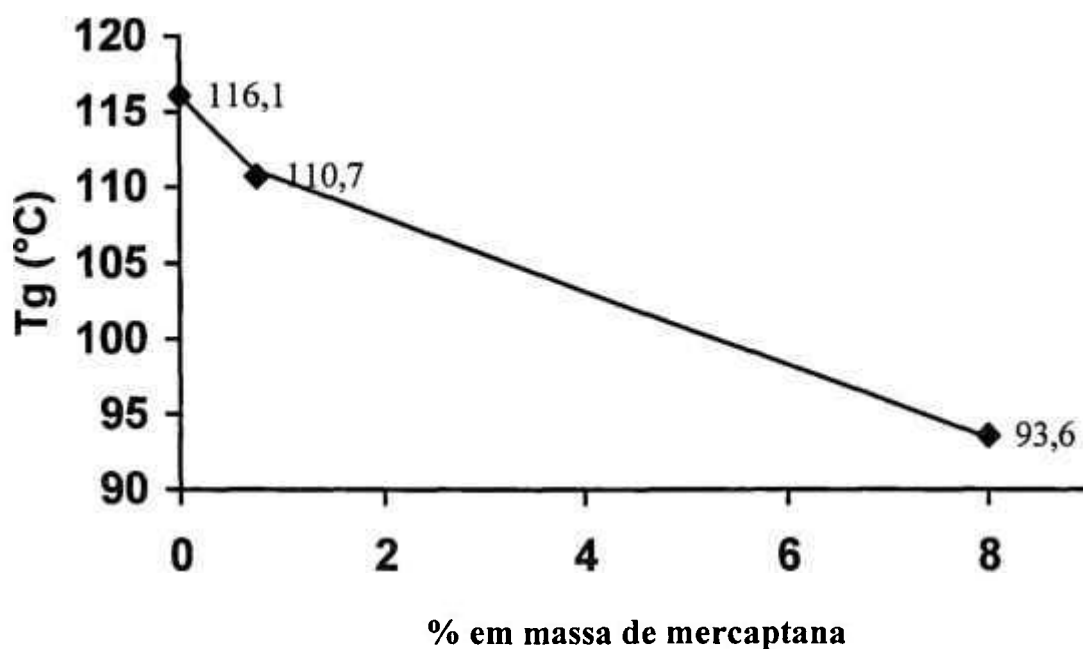
No ensaio de DMA devido a característica dos polímeros obtidos, houve dificuldade na preparação dos corpos de prova nas amostras sólidas que pode ter interferido nos resultados assim como as amostras líquida, após solidificadas em nitrogênio líquido, apesar de terem sido colocadas num suporte houve uma grande dificuldade para a estabilização das condições de ensaio e obtenção dos dados. Contudo, os dados obtidos seguem um valor de grandeza relativa como esperado com o aumento da quantidade de acrilato no metacrilato reduzindo o valor da  $T_g$ .

TABELA 5: Valores de Tg por amostra obtidos por DMA e DSC e teor de gel para as amostras reticuladas.

| Característica |     | Amostras |       |      |      |   |      |       |       |       |      |    |      |      |       |       |       |
|----------------|-----|----------|-------|------|------|---|------|-------|-------|-------|------|----|------|------|-------|-------|-------|
|                |     | A        | B     | C    | D    | E | F    | G     | H     | I     | J    | K  | L    | M    | N     | O     | P     |
| Tg<br>(°C)     | DMA | 134      | 125   | 42,6 | 9,9  | - | 6,1  | 130,3 | 75,2  | 33,3  | 30,9 | 26 | -    | -    | -     | -     | -     |
|                | DSC | 93,6     | 116,1 | 62   | 19,9 | - | 15,1 | 110,7 | 105,2 | 34,16 | 34,2 | 16 | 39,5 | 42,3 | 129,1 | 141,5 | 146,9 |
| % Gel          |     | *        | *     | *    | *    | - | *    | *     | *     | *     | *    | *  | 66   | 89   | 94,6  | 95,9  | 97,1  |

## 5.2 - Influência do teor de mercaptana na Tg.

As amostras A, B e G são de homopolímero de PMMA com variação do teor de mercaptana. Na FIGURA 13 percebemos a influência da mercaptana na redução de sua massa molecular que está relacionado com a diminuição da Tg quando se aumenta a porcentagem da mercaptana atuando como agente de transferência de cadeia e limitando o tamanho da molécula do polímero<sup>40</sup>.



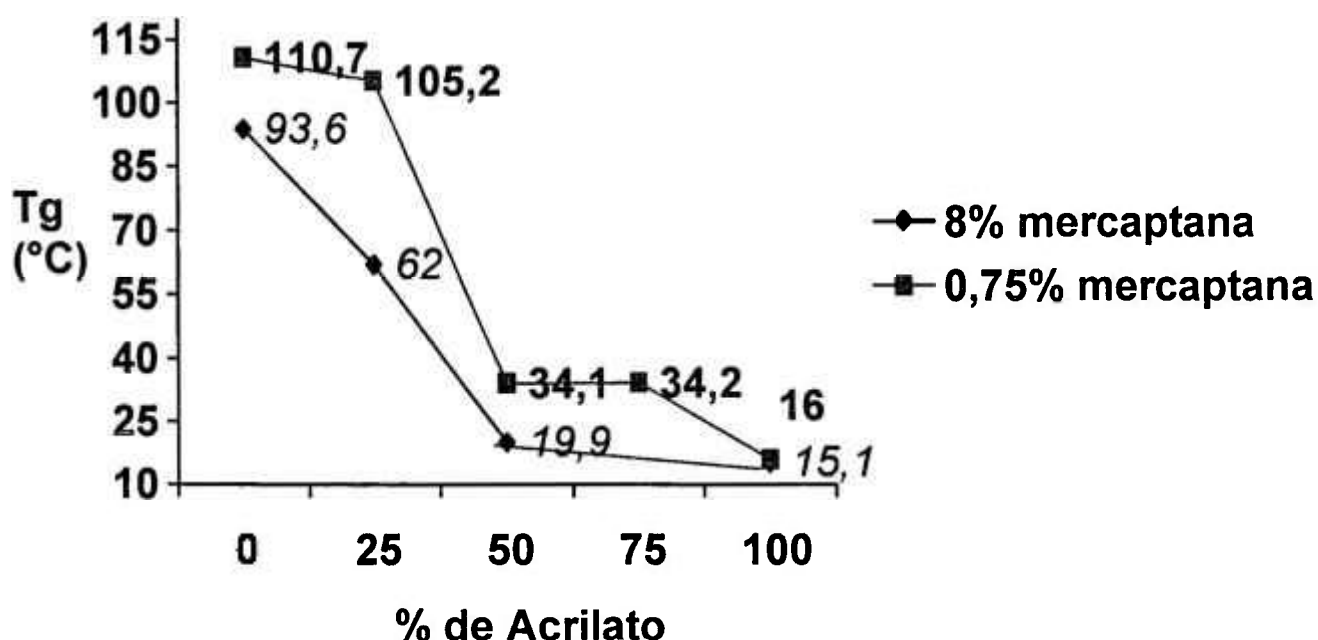
**FIGURA 13 – Variação do valor da Tg em função da variação da porcentagem de mercaptana em homopolímero de PMMA.**

Apesar de agir como redutor da Tg, a utilização de 8% do agente de transferência de cadeia gera uma coloração amarelada prejudicial à aplicação do polímero como núcleo de FOP, além do que os polímeros obtidos exalam um forte odor característico de mercaptana. Para um valor de Tg que indicasse uma amostra flexível a temperatura ambiente a quantidade de mercaptana requerida seria muito maior do que o valor utilizado sendo inviável pela coloração que propiciaria.

O uso de um comonômero cujo homopolímero tem um valor de Tg menor do que a Tg do homopolímero de PMMA foi a solução encontrada para flexibilizar a FOP. O acrilato de butila utilizado tem essa finalidade.

### 5.3 - Influência da quantidade de acrilato na Tg.

Na FIGURA 14 vemos a influência da porcentagem de acrilato como comonômero atuando na redução da Tg.



**FIGURA 14 - Variação do valor da Tg em função da variação da quantidade de acrilato de butila na formulação.**

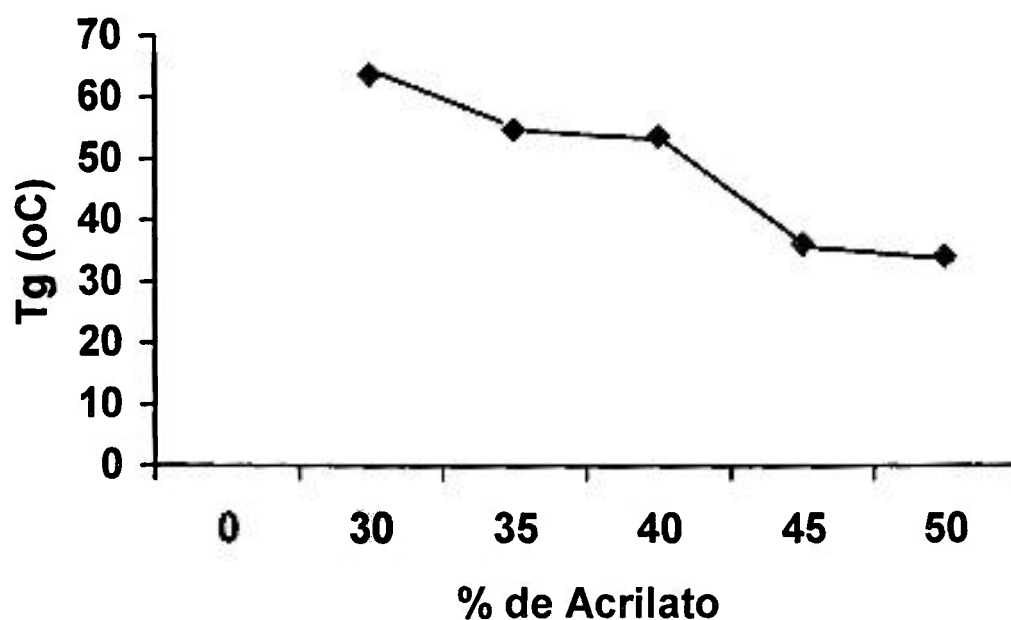
As amostras com maior quantidade de mercaptana, devido a redução do tamanho das cadeias do polímero, têm sua Tg menor do que as amostras com um teor menor de mercaptana, usado apenas para controlar a exotermia da reação, como já era esperado.

Observou-se, visualmente, que a adição de acrilato no metacrilato gera uma leve turbidez nas amostras.

A amostra C apresentava um aspecto de gel, as amostras D, F, J e K apresentavam-se na forma de um líquido viscoso a temperatura ambiente. A amostra E apresentava-se na forma líquida, porém, não foi possível caracterizá-la devida sua perda ocorrida pelo vazamento através da tampa inferior do tubo que a continha. As demais amostras eram sólidas.

A amostra I, com 50:50 partes de comonômeros, foi a que apresentou melhores condições de aplicação para a finalidade do trabalho: sólido, flexível e transparente. Sua  $T_g$  foi similar a amostra J, porém, esta era líquida a temperatura ambiente e devido a maior porcentagem de acrilato era turva.

Na FIGURA 15 vemos a influência da quantidade de acrilato na  $T_g$  do copolímero na presença de agente reticulante – EGDMA a 2,5% p/p.



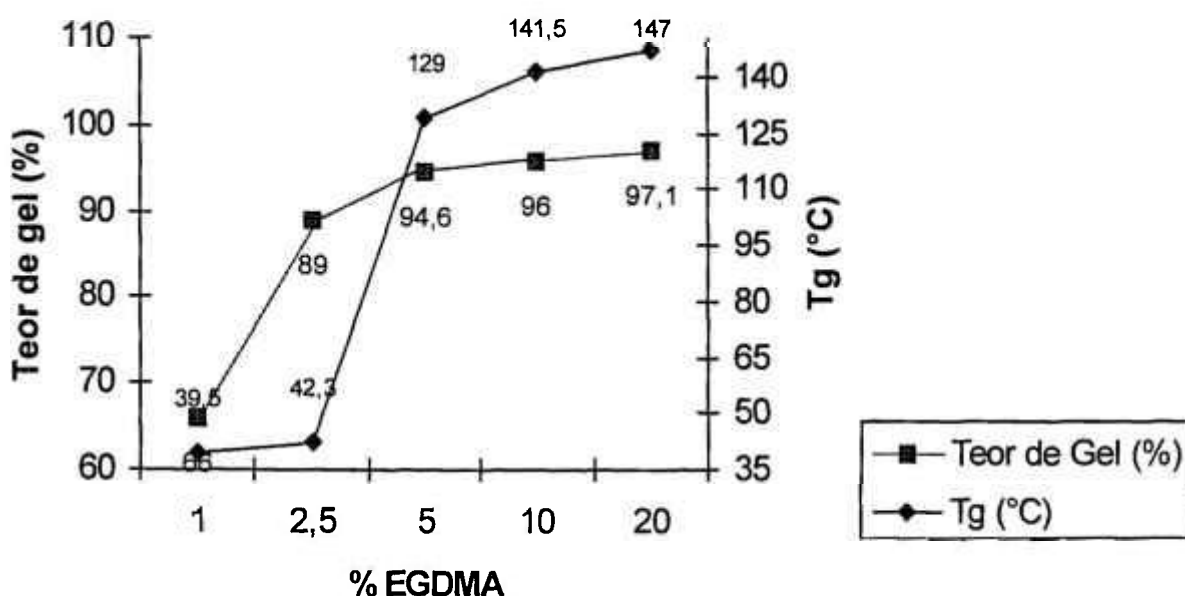
**FIGURA 15 – Variação da  $T_g$  em função da variação da porcentagem de acrilato na presença de 2,5% de EGDMA.**



Mesmo na presença de reticulante o aumento da quantidade de acrilato é efetivo na redução da  $T_g$  da mistura.

#### 5.4 - Teor de gel

O ensaio de teor de gel realizado demonstrou que as amostras sem agente reticulante são solubilizadas nas condições do teste sendo que ao aumentar a porcentagem de agente reticulante ocorre um acréscimo da porcentagem de gel, porém, visualmente nota-se um aumento da retração (shrinkage) da fibra dentro do tubo onde ocorreu a polimerização.



**FIGURA 16 - Variação do teor de gel e  $T_g$  de amostras de poli(metilmetacrilato-co-butil acrilato) na razão 1:1, em função da porcentagem de reticulante EGDMA na formulação.**

A FIGURA 16 mostra a variação do teor de gel e a  $T_g$  das amostras em relação a porcentagem de agente reticulante. Verifica-se que a quantidade de agente reticulante aumenta a temperatura de transição vítrea do copolímero obtido e conseqüentemente uma diminuição na sua flexibilidade tornando mais rígido e quebradiço.

A porcentagem de gel em amostras reticuladas com TMPTMA nas razões 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 % em peso dos monômeros não diferiu significativamente dos valores apresentados pelo reticulante bifuncional. Os valores obtidos foram respectivamente: 80%; 84%; 87% e 88%.

### 5.5 - Análise termogravimétrica

A TABELA 6 relaciona os valores de temperatura do início da degradação térmica (T1) e do final da degradação (T2) obtidos na análise de TGA. As amostras A,B,C,G,H apresentam perda de massa acentuada (verificados pelas curvas de DTGA) abaixo de 300°C devido a despolimerização que o PMMA sofre ao ter suas cadeias quebradas nas respectivas unidades monoméricas, em particular na amostra B que apresenta 8% de mercaptana . Ao se aumentar o teor de acrilato na amostra esta tendência tende a desaparecer. Pelos gráficos das amostras F e K – poli(acrilato de butila) este polímero é mais estável não apresentando esta despolimerização.

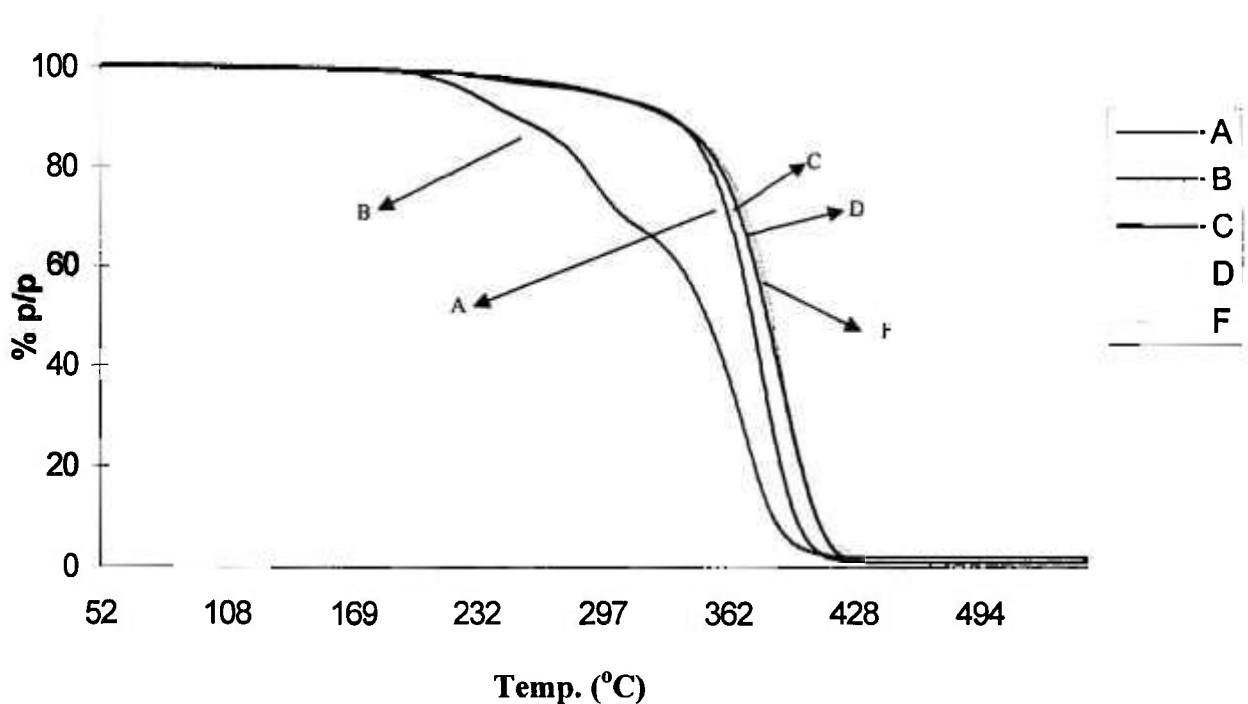
Para as amostras com agente reticulante - L,M,N – obteve-se o esperado, uma melhora na temperatura de decomposição em relação a amostra I (sua formulação padrão sem reticulante). Na amostra O sua curva de TG apresentou uma região de despolimerização como na amostra H (75 MMA e 25 BA) e suas temperaturas de decomposição foram baixas assemelhando-se a amostra G (100 MMA). Pelo ensaio de teor de gel desta amostra verificamos um valor de 96% caracterizando um excelente grau de reticulação não sendo condizentes os valores encontrados na análise de TGA. A amostra P (20% EGDMA) apresentou uma temperatura inicial de decomposição igual a amostra N (5% EGDMA), porém uma temperatura final superior a todas as outras amostras.

TABELA 6 – Valores de temperatura da degradação térmica, obtidos por TG.

| Característica  |   | Amostras |     |     |     |   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-----------------|---|----------|-----|-----|-----|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                 |   | A        | B   | C   | D   | E | F   | G   | H   | I   | J   | K   | L   | M   | N   | O   | P   |
| T (°C)          | 1 | 335      | 345 | 345 | 360 | - | 365 | 345 | 360 | 360 | 360 | 360 | 365 | 370 | 365 | 340 | 365 |
|                 | 2 | 395      | 405 | 410 | 410 | - | 410 | 395 | 400 | 405 | 415 | 415 | 415 | 415 | 415 | 395 | 430 |
| $\Delta T$ (°C) |   | 60       | 60  | 65  | 50  | - | 45  | 50  | 40  | 40  | 55  | 55  | 55  | 45  | 50  | 55  | 65  |

Nota: T1 é a temperatura do início da degradação em °C e T2 é a temperatura do fim da degradação em °C e  $\Delta T$  é a diferença entre T2 e T1.

A FIGURA 17 mostra as curvas de TGA das amostras de A até F (a amostra E não foi caracterizada como já citado acima).



**FIGURA 17 – Curvas obtidas por TGA das amostras A – F, mostrando a variação da perda de massa (em porcentagem) em função da temperatura.**

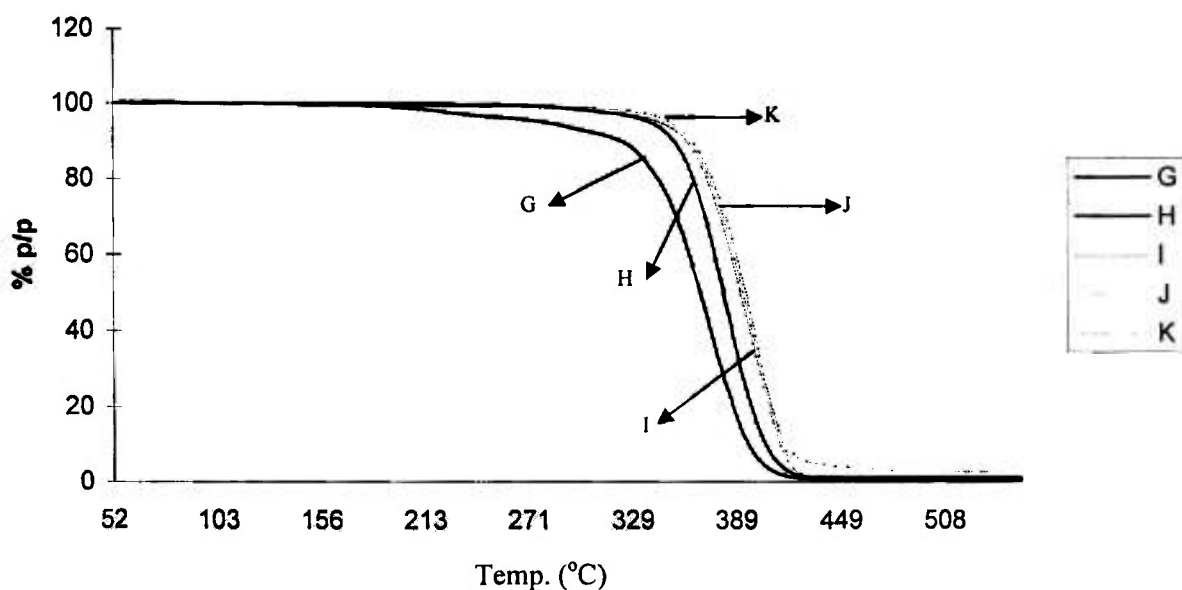
A acentuada diferença da curva B em relação a A (ambos com 100% de PMMA) é pelo fato da amostra B possuir maior quantidade de mercaptana (TABELA 4).

As curvas C, D e F não apresentam diferenças significativas em sua estabilidade térmica.

Os dados de temperatura inicial e final contidos na TABELA 6 foram calculados de acordo com dados obtidos diretamente do equipamento de termooanálise, sendo que visualmente pelo gráfico não conseguimos observar grandes diferenças.

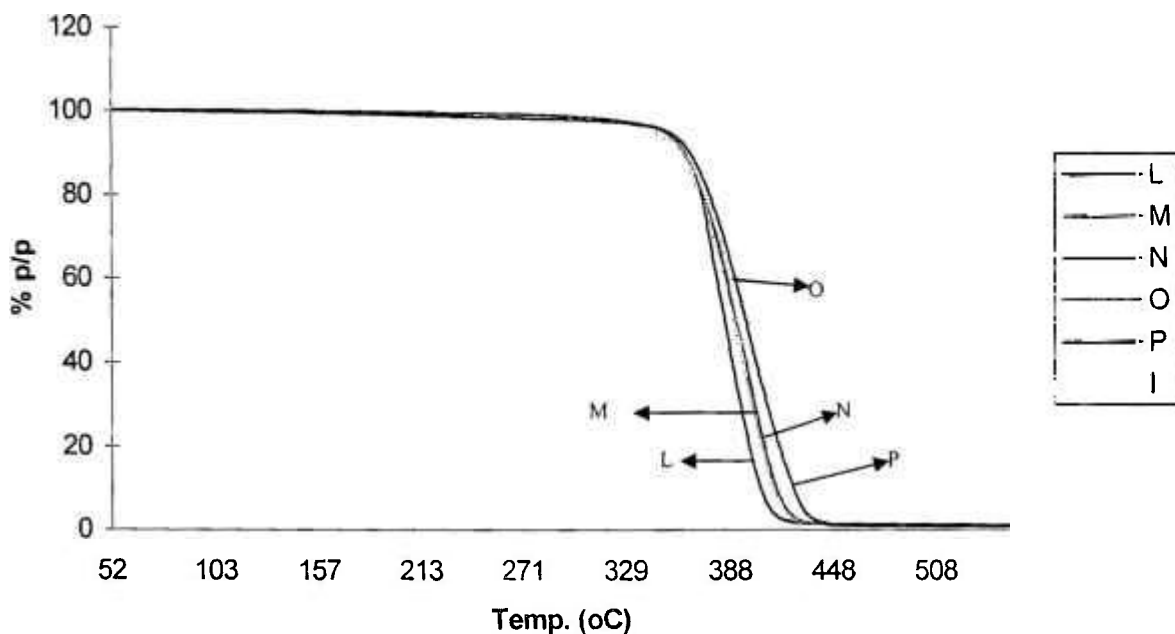
Na FIGURA 18 temos as curvas de TGA das amostras de G até K, verificamos melhor o efeito do acrilato sobre o metacrilato já que a quantidade de mercaptana é insuficiente para influenciar na relação metacrilato/acrilato.

As curvas I, J, K não apresentam diferenças visuais, porém, a maior quantidade de acrilato gera uma turbidez nas amostras perceptíveis nas amostras J e K.



**FIGURA 18 – Curvas obtidas por TGA das amostras G – K, mostrando a variação da perda de massa (em porcentagem) em função da temperatura.**

A FIGURA 19 a seguir mostra as curvas de TGA das amostras de L até P, que são amostras reticuladas com EGDMA como base da formulação I, a qual foi escolhida por ter apresentado melhores características tanto de  $T_g$  quanto de estabilidade térmica e também suas características visuais.

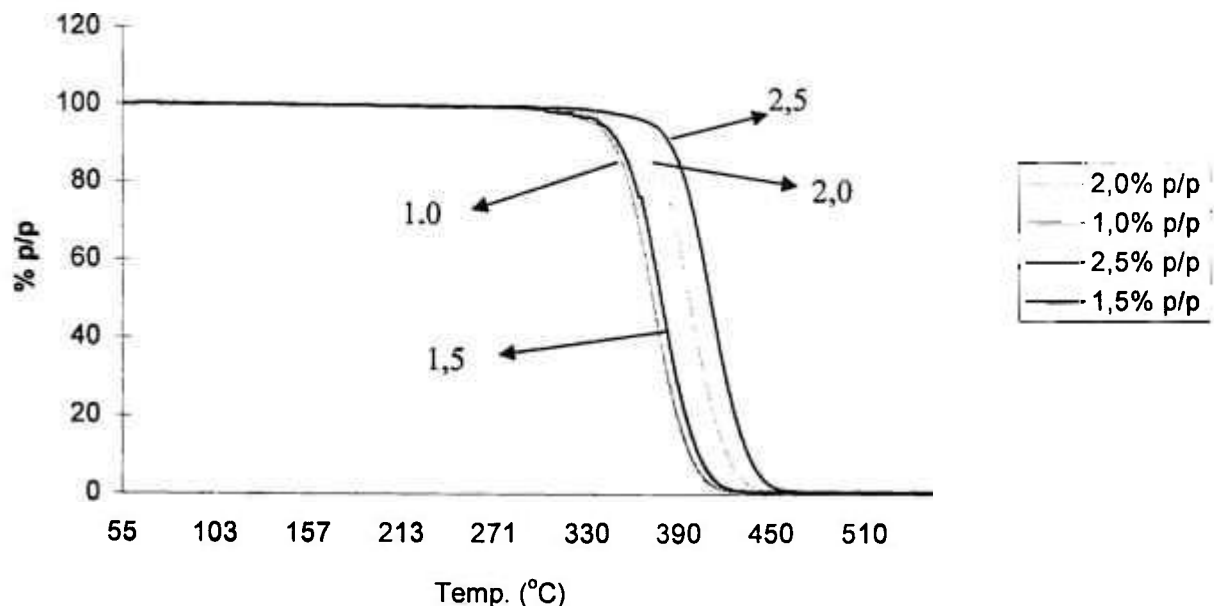


**FIGURA 19 – Curvas obtidas por TGA das amostras L – P e amostra I, mostrando a variação da perda de massa em função da temperatura.**

Na segunda etapa do trabalho foram preparadas amostras tendo como base a formulação M (TABELA 4) variando o tipo de reticulante, do EGDMA (difuncional) para o TMPTM (trifuncional).

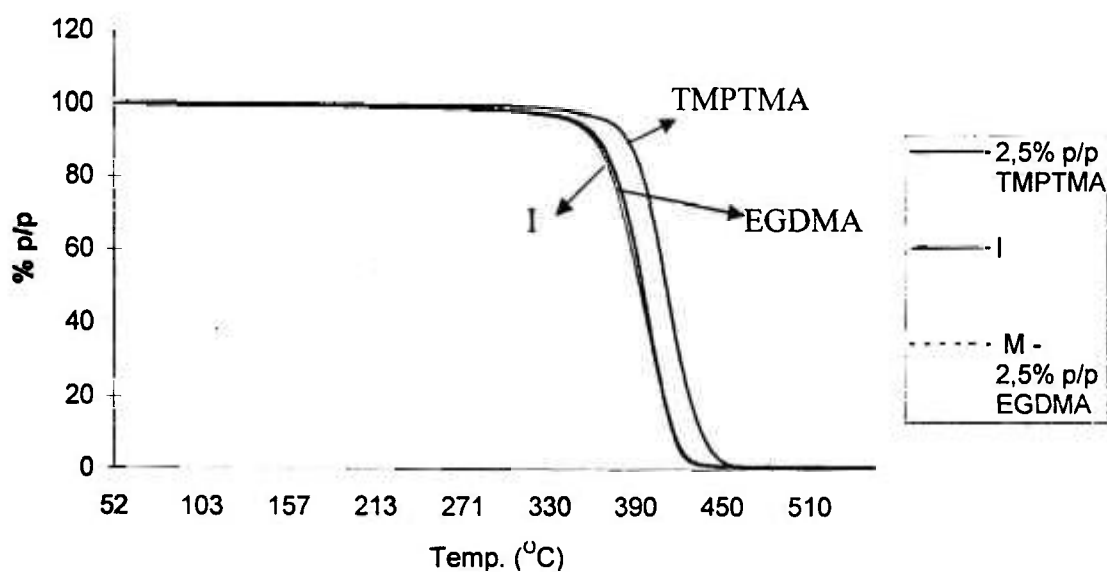
A FIGURA 20 mostra as curvas de TGA das amostras preparadas com TMPTM nas quantidades de 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 partes por peso (p/p) da mistura de monômeros.

A FIGURA 21 mostra as curvas de TGA das amostras I, M e com TMPTM a 2,5 p/p. Neste gráfico fica evidente a melhora da estabilidade térmica com o aumento da funcionalidade do agente reticulante.



**FIGURA 20 – Curva de TGA das amostras com TMPTMA**

mostrando a variação da perda de massa em função da temperatura conforme a variação da concentração do agente reticulante.



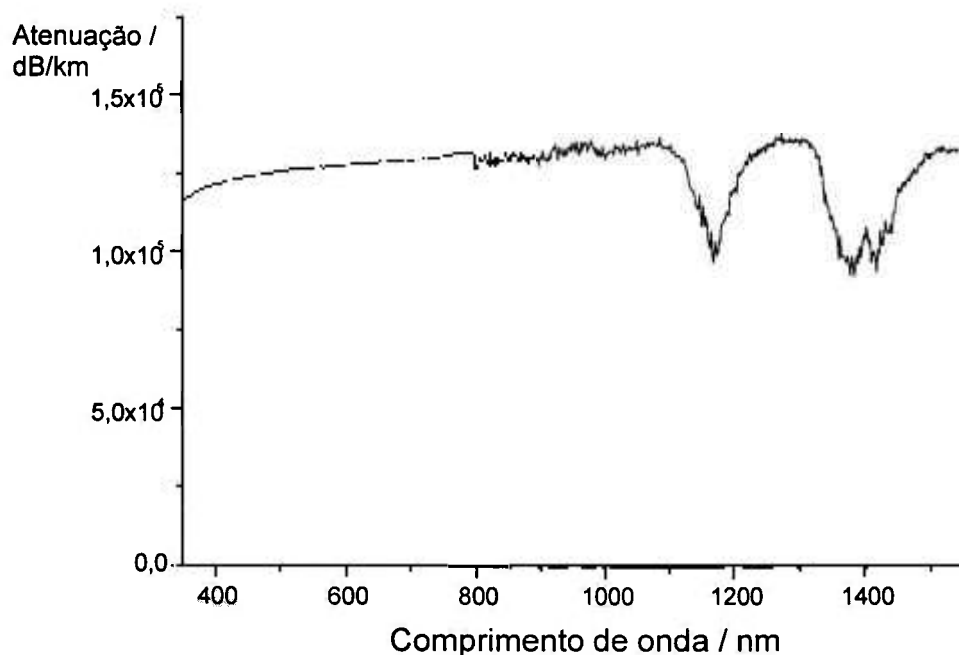
**FIGURA 21 – Curvas de TGA da amostra I: sem reticulante, com EGDMA (amostra M) e com TMPTMA, conforme legenda.**

## 5.6 - Propriedades Ópticas

De acordo com os resultados das análises efetuadas anteriormente foi escolhida a amostra da formulação I (TABELA 4) para caracterização de transmitância na região do espectro no visível e no infravermelho próximo.

A atenuação foi obtida aplicando a equação 2.

A FIGURA 22 corresponde ao gráfico de atenuação calculada em relação ao comprimento de onda.

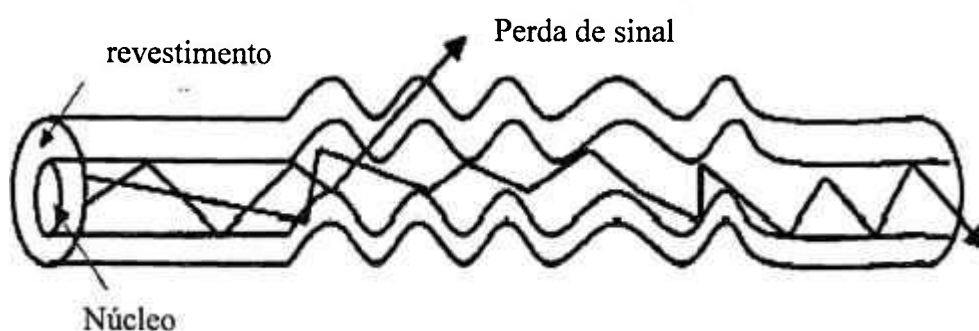


**FIGURA 22 – Atenuação em função do comprimento de onda.**

A atenuação tem seu valor aumentado quando aumenta o comprimento de onda. Observa-se uma linearidade entre 400 e 700 nm (região do visível) da ordem de  $(1,25 \times 10^5) \text{ dB/km}$  de atenuação. Abaixo de 400 nm (região do ultravioleta) a atenuação é menor. Acima dos 800 nm (região do infravermelho) onde ocorre a influência de grupos orgânicos, há dois ombros (1100 nm e 1300/1450 nm) sendo que a aproximadamente 1100 e 1380 aproximadamente temos um valor mínimo de atenuação  $(9 \times 10^4) \text{ dB/km}$  (90 dB/m) região interessante para transmissão de dados.



Os valores obtidos para a atenuação ainda estão acima dos valores encontrados em literatura<sup>40,41</sup>. Um dos fatores é devido a imperfeições na superfície do material que propicia perda de sinal, FIGURA 23. Como no processo de polimerização o produto final sofre contração, na sua superfície ao longo do comprimento dentro do tubo, surgem as imperfeições demonstradas na figura.



**FIGURA 23 – Perda de sinal por defeitos físicos.**<sup>43</sup>

O índice de refração obtido para esta amostra foi de 1,48 e de acordo com a literatura<sup>37</sup> o índice de refração do revestimento – polímero fluorado – é de 1,39.

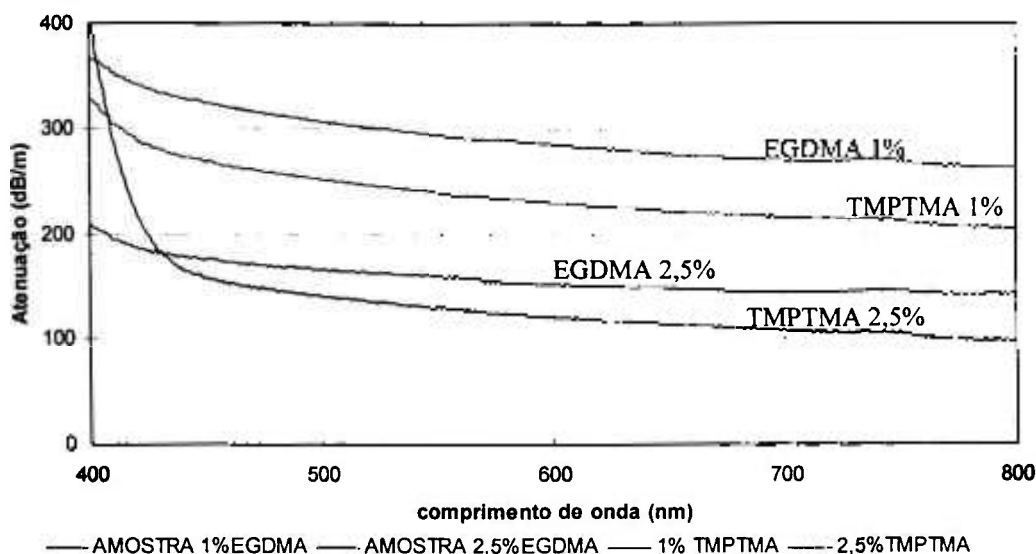
Aplicando-se a Equação 1 para o cálculo de abertura numérica (NA), obtém-se um valor de NA igual a 0,65.

Na FIGURA 24 verificamos a influência dos agentes reticulantes na atenuação na região do visível. Se compararmos os valores para atenuação na região do visível obtidos na amostra sem reticulante, amostra I, FIGURA 22 com os valores obtidos nas amostras reticuladas, FIGURA 24, observamos que na FIGURA 22 os valores de atenuação tendem a aumentar enquanto que os valores na FIGURA 24 decrescem, a maior funcionalidade e maior quantidade de agente reticulante reduz a atenuação.

Fixando como referência o comprimento de onda de 600 nm, o EGDMA com 2,5% tem uma atenuação menor do que a amostra com 1% deste reticulante

(152 dB/m e 285 dB/m respectivamente). O mesmo é observado quando comparamos as amostras com TMPTMA, a menor atenuação é obtida quando usamos 2,5% deste reticulante trifuncional (120 dB/m com 2,5% e 230 dB/m com 1%).

Em relação a funcionalidade, o reticulante trifuncional tem menores valores de atenuação do que o bifuncional (com 1%, 285 dB/m para o EGDMA e 230 dB/m para o TMPTMA e com 2,5%, 152 dB/m para o EGDMA e 120 dB/m para o TMPTMA).



**FIGURA 24 – Atenuação (dB/m) em função do comprimento de onda (nm) de amostras de MMA/BA – 1:1, reticuladas com EGDMA e TMPTMA a 1% e 2,5%.**

### 5.7 - Espectros no Infravermelho

A FIGURA 25 corresponde ao espectro no infravermelho da mistura M, de monômeros com agente reticulante. Observam-se as bandas entre 2962 – 2875  $\text{cm}^{-1}$  características de estiramento de CH, em 1728  $\text{cm}^{-1}$  observamos a banda de estiramento da carbonila C=O e em 1620  $\text{cm}^{-1}$  a banda de estiramento de C=C<sup>23,24</sup>.

A FIGURA 26 refere-se ao espectro no infravermelho do núcleo polimérico obtido com a irradiação da amostra M.

Apesar da baixa resolução, percebe-se uma banda na região de estiramento da C=C ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ) indicando que não houve uma polimerização total nesta região, ainda havendo monômeros livres.

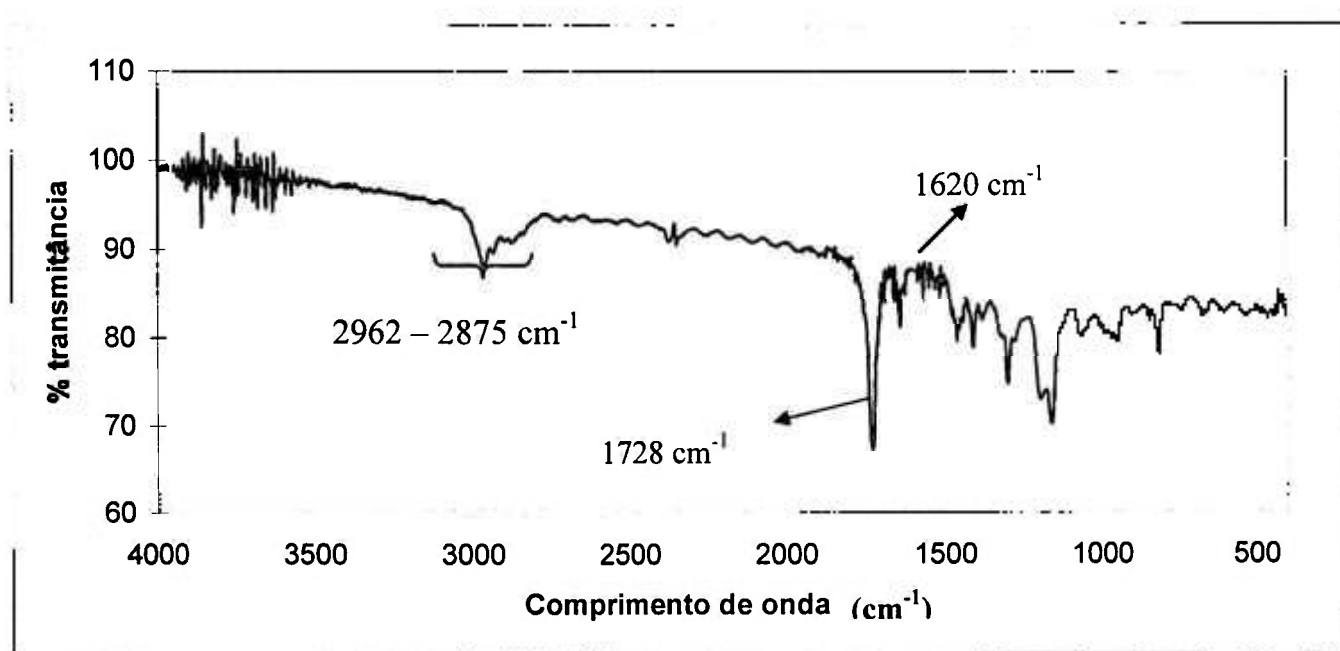
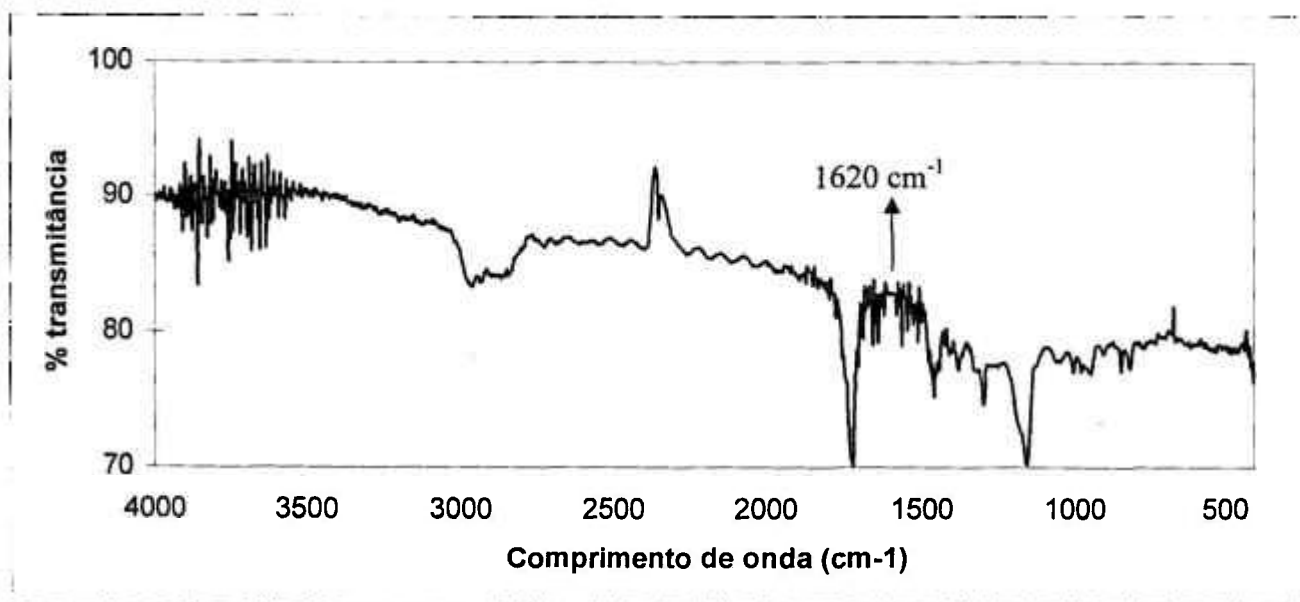


FIGURA 25 – Espectro no Infravermelho da mistura M sem irradiar.



**FIGURA 26– Espectro no infravermelho do polímero do núcleo.**

### **5.8- Algumas considerações sobre o processo.**

Nas fotopolimerizações realizadas alguns procedimentos foram necessários para a obtenção de amostras aptas a serem caracterizadas, os quais serão descritos e analisados a seguir.

#### **5.8.1 – Pressurização da mistura monomérica nos tubos de FEP.**

Polimerizações realizadas com a extremidade superior aberta dos tubos de FEP onde se encontravam as amostras ocasionaram uma contração acentuada no volume e no diâmetro do núcleo obtido em relação às amostras obtidas com a parte superior do tubo tampada.

Mesmo nos tubos tampados, havia diferença quando o tampo encostava-se à superfície do líquido da mistura, com a saída de todo o ar, em relação àquelas amostras onde sobrava um espaço entre o tampo e a superfície da mistura.

Nos polímeros obtidos nos tubos tampados e ausentes de espaços entre o tampo e a superfície da mistura inicial a contração era pequena e quase imperceptível nas amostras sem reticulante.

Zarian<sup>7</sup>, na sua patente do processo térmico de polimerização, cita a necessidade de pressurização do tubo contendo a mistura de monômeros – no valor de 15 psi – com o propósito de contrair o máximo o líquido a um volume próximo àquele do polímero final obtendo-se assim um contato melhor do núcleo polimérico com o revestimento.

### **5.8.2- Composição do copolímero em relação à mistura.**

Nos tubos onde havia a existência de espaço entre a mistura e o tampo do tubo, após a polimerização, nas paredes internas do tubo entre o polímero formado e o tampo observavam-se gotículas de polímero e, os tubos, ao serem destampados liberavam vapor pressurizado com odor acentuado de acrilato/metacrilato.

Este fato evidenciava que durante a reação, mesmo com o controle da temperatura, uma parte dos monômeros ou de subprodutos polimérica de baixa massa molecular era obtida.

Uma pequena região de aproximadamente 0,5 cm da parte superior do polímero dentro do tubo era mole (borrachosa), com odor intenso característico dos monômeros; propriedades bem distintas em relação ao meio do tubo, ao longo do seu comprimento, e a parte final.

Como é de conhecimento no estudo da arte, monômeros retidos nas cadeias poliméricas atuam como lubrificante/plastificante atribuindo as propriedades descritas acima ao produto.

O fato da retenção de monômeros na amostra é comprovado pelo espectro de infravermelho mostrado na FIGURA 26 com a banda de estiramento da dupla (C=C) em  $1620\text{ cm}^{-1}$  proveniente dos monômeros.

Outro fator a considerar é que o tubo de FEP, como um reator não agitado, de acordo com a ciência da engenharia no estudo em reatores térmicos, pode resultar numa copolimerização com a obtenção de uma mistura de

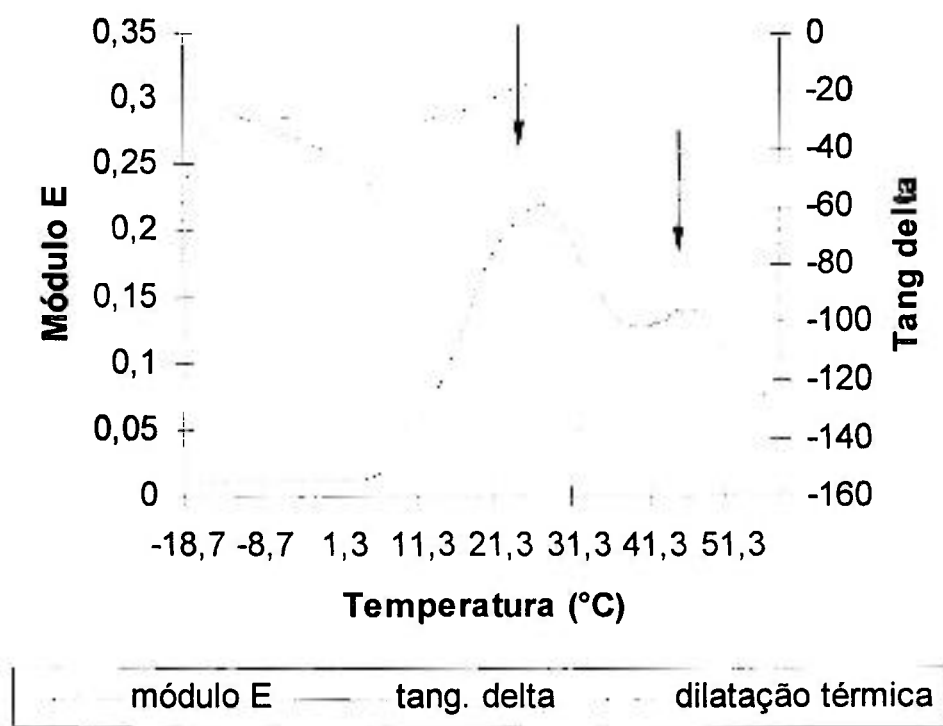
copolímeros com uma grande dispersão de composições, podendo os copolímeros separar-se em varias fases conforme as propriedades das composições.

A separação de fases devido a variabilidade de composições pode promover uma deterioração das propriedades mecânicas e causar dispersão de luz pelas microrregiões formadas.

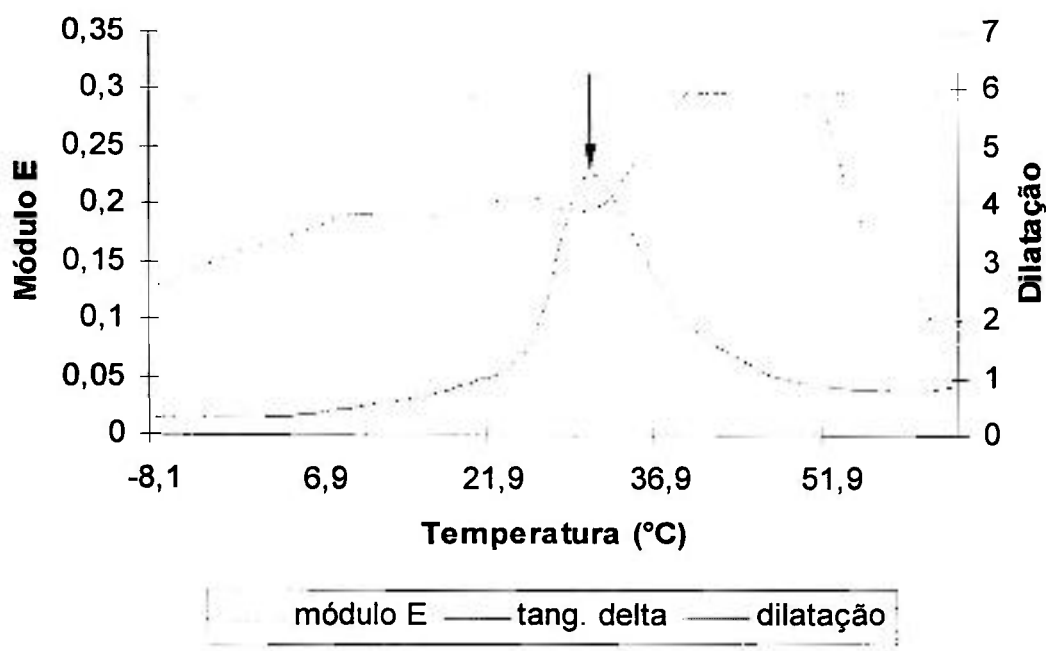
Nas FIGURAS 27 e 28 são mostradas curvas de DMA para uma mistura de metacrilato/acrilato na proporção de 1:1 irradiadas por 36 hs. A FIGURA 26 refere-se ao polímero obtido num tubo de FEP com a extremidade superior aberta. O corpo de prova foi retirado da região mediana do tubo.

Neste gráfico verificamos a presença de dois valores de Tg (27°C e 47°C) de acordo com a curva da tangente delta.

Na FIGURA 28, a amostra foi obtida com a extremidade do tubo fechada e sem a existência de espaço entre o tampo e a superfície do liquido, o corpo de prova também foi retirado num ponto médio da medida do tubo. A Tg obtida tem um único valor (31°C) de acordo com a curva da tangente delta.



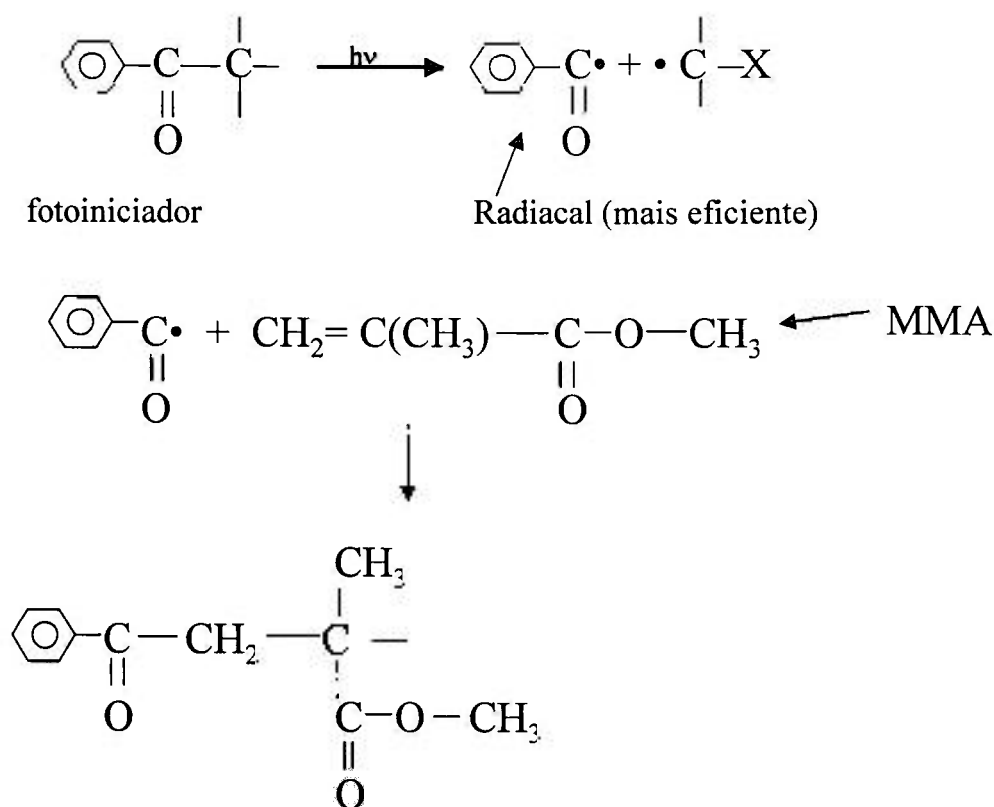
**FIGURA 27 – Curvas obtidas por DMA do copolímero PMMA-co-BA (1:1) obtidas com tubo aberto. Observa-se dois valores de Tg.**



**FIGURA 28 - Curvas obtidas por DMA do copolímero PMMA-co-BA (1:1) obtidas com tubo fechado. Observa-se um valor de Tg.**

A dispersão da composição do copolímero num sistema sem agitação e a retenção de monômeros nas cadeias do copolímero pode ser causado pelo aumento da viscosidade durante a reação dificultando a mobilidade dos radicais propagadores da reação.

A FIGURA 29 mostra o mecanismo de formação dos radicais e o ataque à dupla ligação do monômero (aqui exemplificado pelo MMA), com o crescimento da cadeia estes radicais não teriam mobilidade para o ataque a outros monômeros terminando a reação<sup>46</sup>.



**FIGURA 29 – Formação do radical do fotoiniciador e ataque a dupla ligação do monômero MMA.**

### 5.8.3-Influência do oxigênio no processo.

Quando utilizamos radiação ultravioleta para promover uma polimerização temos que nos preocupar com o oxigênio atmosférico que acaba se transformando em ozônio, espécie muito reativa.

Ao efetuarmos o preenchimento dos tubos de FEP e a própria mistura dos monômeros e reagentes temos que evitar incorporação de oxigênio na mistura. Para garantir sua ausência borbulhamos gás nitrogênio na mistura.

Quando realizamos a polimerização sem esses procedimentos ou com o tubo aberto, o oxigênio acaba participando da reação.

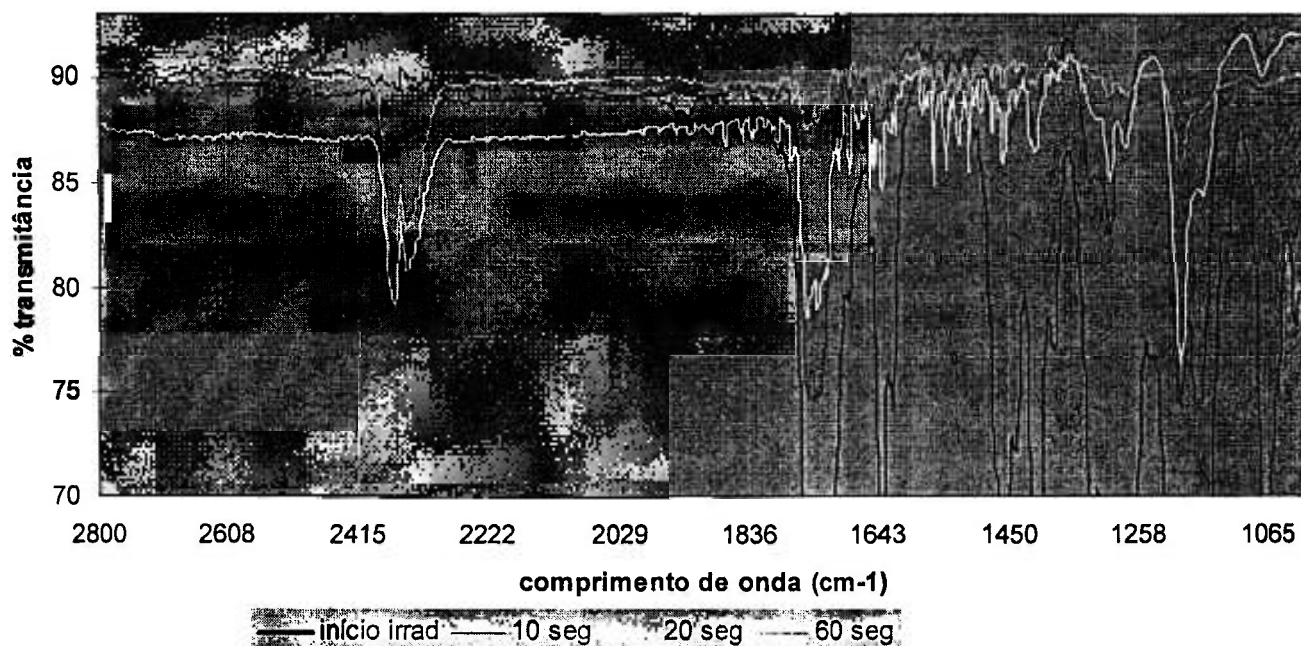
Quando irradiamos o tubo com a mistura, a reação se inicia de fora para o centro do sistema tubo/mistura. As primeiras porções de polímero forma-se portanto de fora para dentro do tubo. Quando a massa polimérica começa a



contração e passa a existir um espaço entre o tubo e o polímero pode ocorrer a entrada do oxigênio e com a irradiação ocorrendo este pode reagir com a camada mais externa do polímero formado.

Isto foi observado quando submetemos uma amostra da mistura de metacrilato/acrilato sobre uma janela de KBr à radiação ultravioleta e fomos obtendo espectros no infravermelho inicialmente sem irradiar, depois de 10 segundos, 20 segundos e 60 segundos; FIGURA 30.

A cada espectro obtido foi desenvolvendo, cada vez mais acentuadamente, uma banda na região dos  $2300\text{ cm}^{-1}$  característico do  $\text{CO}_2$ .



**FIGURA 30 – Espectros no Infravermelho de amostra 1:1 com 2,5% de EGDMA irradiada com U.V. em contato com ar , demonstrando o aparecimento de  $\text{CO}_2$  , ao longo do tempo.**

## 6. CONCLUSÃO

Com base no estudo teórico e experimental, obtidos neste trabalho, as seguintes conclusões são enumeradas:

1) A redução da Tg do polímero PMMA obtido com o monômero metacrilato de metila (MMA) utilizado na fabricação do núcleo da fibra óptica pode ser obtido com a redução da massa molecular do polímero utilizando um agente de transferência de cadeia – no caso – o n-butil mercaptana ou, pela copolimerização utilizando um monômero cuja Tg de seu homopolímero seja inferior à do polímero que se deseje diminuir a temperatura de transição (o PMMA, Tg ~ 100°C). Neste trabalho optou-se por usar o butil acrilato (Tg do PBA ~ -55°C) pela facilidade de obtê-lo no comércio.

2) Os trabalhos realizados demonstraram que o uso da mercaptana como redutor da Tg do PMMA é efetivo como visto na FIGURA 13, PMMA puro – Tg 116°C, PMMA com 8 % de mercaptana – Tg 94, porém, altera a característica visual do produto final gerando uma coloração amarela além de exalar forte odor característico da mercaptana. Portanto, para nossa finalidade utilizar mercaptana como redutor de Tg não é adequada.

3) O uso de acrilato na proporção de 1:1 com o metacrilato na copolimerização realizada, apresentou a Tg de 34°C (FIGURA 14), valor esse apropriado para o uso à temperatura ambiente como fibra óptica conferindo a característica de flexibilidade. Acima desta proporção, ou seja, 50% de BA, as fibras obtidas tornam-se amareladas e acima de 70% de BA gera turbidez no núcleo polimérico. Assim para o prosseguimento do trabalho optou-se pelo uso da proporção 1:1 entre MMA e BA.

4) Para a melhoria da resistência térmica do copolímero obtido foram testados monômeros difuncional EGDMA e trifuncional TMPTMA. Monômeros di ou trifuncionais agem como agentes de reticulação, gerando ligações cruzadas entre as estruturas moleculares do copolímero. Essas ligações cruzadas aumentam a temperatura necessária para a degradação térmica e conseqüentemente aumentam a

Tg. Foi estudada a melhor funcionalidade do agente reticulante e a quantidade necessária para não aumentar os valores de Tg no intuito de não tornar o produto final rígido.

5) Utilizando a proporção de 1:1 dos comonômeros que dão características ópticas foi adicionado na formulação do copolímero EGDMA e TMPTMA sendo realizados os ensaios de teor de gel, Tg e degradação térmica. Observando as FIGURAS 16 e 21, onde temos o teor de gel e o valor da Tg em função da porcentagem de EGDMA e as curvas termogravimétricas, concluímos que a melhor porcentagem de reticulante a se trabalhar é 2,5%.

6) O teor de gel do reticulante trifuncional TMPTMA não diferiu significativamente em relação ao teor de gel do monômero difuncional EGDMA na porcentagem escolhida (84% e 89%, respectivamente).

7) Era de se esperar valores maiores para o agente trifuncional, porém, a não observância deste fato pode ser explicada pela velocidade de formação da reticulação ser maior no trifuncional dificultando a mobilidade de radicais de crescimento na reação de polimerização. Para contornar este problema seria necessário acertar as condições de processo para uso exclusivo deste monômero. Pela FIGURA 21 – TGA das amostras com 2,5% de cada agente reticulante o desempenho do TMPTMA é superior ao EGDMA. Mas como o teor de gel entre ambos não diferiu significativamente poderia esperar que a termogravimetria desse resultado semelhantes. No entanto, como no método de ensaio as amostras são aquecidas lentamente, propicia-se um término na reticulação favorecendo o monômero trifuncional.

8) Em relação às propriedades ópticas, a formulação testada obteve valores de atenuação mais altos do que o produto comercial que é obtido termicamente. Um dos fatores pode ser a não total polimerização dentro do tubo da mistura. Este fato pode ocorrer porque a medida em que a reação se propaga o aumento da viscosidade dificulta a mobilidade dos radicais iniciantes da reação e/ou por haver geração de radicais na propagação que absorveriam uma quantidade de radiação ultravioleta no comprimento de onda de fotodegradação do iniciador reduzindo sua eficiência de iniciar a reação<sup>46, 47</sup>. Outra explicação para uma maior

atenuação do produto testado é o fato da formação de defeitos físicos gerados na contração do polímero formado dentro do tubo. Mesmo o produto comercial sofre este problema em sua manufatura, pois, na U.S. Pat. 5298327 sobre a obtenção deste produto, termicamente é indicado a pressurização do tubo onde ocorrerá a polimerização com gás nitrogênio –  $N_2$  – na ordem de 15 psi. Na polimerização dentro do tubo o material se contrai radicalmente. Com a pressurização a massa polimérica é forçada a permanecer aderida ao revestimento. Se o revestimento tiver uma superfície de baixa rugosidade teremos a formação por defeitos físicos minimizados.

9) A pressurização com  $N_2$  também ajudaria a formar uma barreira contra o gás oxigênio –  $O_2$  – que atua como fator degradante da superfície do polímero, fato este observado nos espectros por infravermelho, FIGURA 30. Uma amostra de comonômeros na razão de 1:1 de MMA e BA com agente reticulante EGDMA a 2,5 % em massa dos co-monômeros foi irradiada em contato com o ar sobre uma janela de KBr; foi verificado a formação de  $CO_2$  ao longo do tempo.

10) Na análise do processo, considerando o tubo de FEP como um reator não agitado, verificamos que como em processos térmicos, uma copolimerização por U.V. pode resultar uma mistura de copolímeros com grande dispersão de composições podendo os copolímeros separar-se em fases conforme as propriedades das composições. Na FIGURA 27, onde a massa polimérica foi obtida com a extremidade superior do tubo de FEP aberta verificamos dois valores de  $T_g$  (27°C e 47°C) obtidos por DMA exemplificando dois tipos de copolímeros numa mesma massa obtida. Na FIGURA 28, no DMA de uma amostra obtida observamos apenas um único valor de  $T_g$ . Não podemos assumir que os dois valores de  $T_g$  obtidos na FIGURA 27 são exclusivamente da formação de dois copolímeros com razões monoméricas diferentes, apesar das 36 hs de irradiação, pode ter havido retenção de monômeros na massa polimérica formada como já citado anteriormente para este tipo de processo com velocidade alta de polimerização.

11) De maneira geral, este processo se mostrou viável na obtenção de núcleos poliméricos reticulados de uma forma simples em relação ao processo descrito na patente 5298327.

## SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

É recomendável um aprofundamento do trabalho, em especial um estudo no processo, aplicando na mistura testada algumas modificações tais como:

- Pressurização do tubo com  $N_2$  a uma pressão entre 15 e 20 psi.;
- Diminuição da potencia da lâmpada de 150 W para 75W no intuito de diminuir a velocidade de polimerização;
- Controle da temperatura dos tubos com a mistura monomérica;

Rotacionar os tubos de FEP durante a irradiação para uniformizar a quantidade de luz U.V. recebida pelas amostras.

Como nas fibras ópticas poliméricas para comunicação, que são termoplásticas, o principio de transmissão de sinal é o mesmo das fibras ópticas poliméricas para iluminação, seria interessante um trabalho nestas FOP comerciais termoplásticas existentes, irradiando-as com um acelerador de elétrons para induzir uma reticulação e/ou eliminar possíveis pontos de insaturação tendo como finalidade a redução da atenuação por elas apresentada e uma melhora de sua resistência térmica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FLIPSEN, T.; **Design, synthesis and properties of new materials based on densely crosslinked polymers for polymer optical fiber and amplifier applications.** 2000 - Tese (Doutorado) - Universidade. De Groninge, Holanda.
2. EMSLIE, C., Review polymer optical fibers, **Journal of Materials Science**, v 23, p. 2281-2293, 1988.
3. TAKEDA, N.; KOSAKA, T., Smart composites III. Smart sensor materials and technologies, **Journal of the Japan Society for Composite Materials**, v 22, n° 6, pp 203-207, 1996.
4. KAINO, T.; FUJIKI M.; NARA, S.; Low-loss polystyrene core-optical fibers, **J. Appl. Phys.**, v. 52, n 12, p. 7061-7063, 1981.
5. KAINO, T.; FUJIKI M.; OIKAWA, S.; NARA, S.; Low-loss plastic optical fibers, **Applied Optics**, v 17, n 20, p. 2886-2888, 1981.
6. KAINO, T.; JINGUJI, K; NARA, S.; Low-loss poly(methyl methacrylate-d5) core optical fibers, **Appl. Phys. Lett.**, v 41, n. 9, p. 802-804, 1982.
7. LUMINITE Co., Zarian J.J.; Robbins J.A., **High temperature plastic light conduit and composition of matter therefor**, USS Patent: 5,298,327, 1989
8. DICKIE, R.A.; BAUER, R. S.; **Crosslinked polymer – chemistry, properties and applications** Washington, D.C., 1988, chapter 28, p 409, Amer. Chemist. Soc.
9. CHEN, W.C.; CHANG, C.C.; Synthesis and characterization of large diameter acrylic polymer light conduits – **J. Mater. Chem.**, 1999, 9, p 2307 – 2312.
10. KAWASE, L.R., DOS SANTOS, J.C.; GIBO, C.M.; RIBEIRO, R.M.; CANEDO, J.L.P.; WERNECK, M.M.; Development of polymeric optical fibers (POF) research in Brazil, 7th Latin American Meeting on Optics, Lasers and their Applications and 4 th Ibero American Meeting on Optics , Argentina, 2001.
11. ZUBIA, J.; ARRUE, J., Plastic optical fibers: an introduction to their technological processes and applications, **Optical Fiber Technology**, v 7, p. 111-127, 2001.
12. CHOI, J.S.; **Novel manufacturing method of G.I. POF and its characteristic;** from International Wire & Cable Symposium. Disponível em:   
[http://www.pofto.com/articles/GICoPOF\\_05103.html](http://www.pofto.com/articles/GICoPOF_05103.html). > Acesso em ago. 2004.

13. FREEMAN, T.; **POF tackles automotive requirements**. Disponível em: <<http://www.pofto.com/articles/05.11.04.html>> . Acesso em agosto 2004.
14. KROHN, D.A.; **Fiber optic sensors, fundamentals and applications**; Research Triangle Park, NC, ISA – Intern. Soc. For Measurement and Control; 2000, 3 th ed.; p. 8.
15. FLIPSEN, T.; **Design, Synthesis and Properties of New Materials Based On Densely Crosslinked Polymers For Polymer Optical Fiber and amplifier Applications**. 2000 - Tese (Doutorado) - Universidade. De Groninge, Holanda.
16. ZUBIA, J.; ARRUE, J., Plastic optical fibers: an introduction to their technological processes and applications, **Optical Fiber Technology**, v 7, p. 132-134, 2001.
17. YOUNG, M., **Óptica e Lasers**; ed. EDUSP; p. 125-189 e 325-388;1998.
18. KAINO, T.; FUJIKI M.; NARA, S.; Low-loss polystyrene core-optical fibers, **J. Appl. Phys**, v. 52, n 12, p.7062, 1981.
19. FLIPSEN, T.; **Design, Synthesis and Properties of New Materials Based On Densely Crosslinked Polymers For Polymer Optical Fiber and amplifier Applications**. 2000 - Tese (Doutorado) - Universidade. De Groninge, Holanda.
20. ZUBIA, J.; ARRUE, J., Plastic optical fibers: an introduction to their technological processes and applications, **Optical Fiber Technology**, v 7, p. 113, table 5; 2001.
21. EMSLIE, C., Review polymer optical fibers, **Journal of Materials Science**, v 23, p. 2284-2288, 1988.
22. KROHN, D.A.; **Fiber optic sensors, fundamentals and applications**; Research Triangle Park, NC, ISA – Intern. Soc. For Measurement and Control; 2000, 3 th ed.; p. 14.
23. FLIPSEN, T.; **Design, Synthesis and Properties of New Materials Based On Densely Crosslinked Polymers For Polymer Optical Fiber and amplifier Applications**. 2000 - Tese (Doutorado) - Universidade. De Groninge, Holanda.
24. KAINO, T.; FUJIKI M.; OIKAWA, S.; NARA, S.; Low-loss plastic optical fibers, **Applied Optics**, v 17, n 20, p.2887, 1981.
25. KAINO, T.; FUJIKI M.; NARA, S.; Low-loss polystyrene core-optical fibers, **J. Appl. Phys**, v. 52, n 12, p.7061, 1981.

26. ZUBIA, J.; ARRUE, J., Plastic optical fibers: an introduction to their technological processes and applications, **Optical Fiber Technology**, v 7, p. 111; 2001.
27. NUYKEN, O; LATTERMANN, G., **Handbook of Polymer Synthesis**- Cap 4, part A, ed. Hans R. Kricheldorf, p 224-226, 1995.
28. KATOOT, M.W., **US 5.747.610**, 1998.
29. UEBA, Y.; MIYEKE, S.; Plastic optical fibers, **US Patent 4,505,543**, 1985.
30. WIEBECK, H; **Tecnologia de polímeros, propriedades e ensaios dos plásticos**, Apostila da disciplina PMT 5854, USP Escola Politecn., 2003.
31. YAMAKI, S. B.; PEDROSO, A.G.; ATUARS, D.Z.; O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química., **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 330 – 334; 2002.
32. CANEVAROLO Jr, S. V.; **Ciência dos polímeros**. Ed. Artliber,S.P.; p 41-45, 2002.
33. MANO, E., Introdução a ciência dos polímeros. Ed. Edgard Blucher, S.P.;1985.
34. DECKER, C., **Photoinitiated crosslinking polymerisation**, **prog. polym. sci.**, v 21, p 594-597, Elsevier Science Ltd., printed in great Britain, 1996.
35. PAPAS, B. P.; **Photoinitiated polymers**; Ed. Allen Beving; v.4, chapter 20, part II, p. 337; **Comprehensive polymer science** 1991.
36. CAMPOS, ANTONIO C. S.; **A importância do fotoiniciador no sistema de formulação de tintas e vernizes curáveis por radiação UV**.,Catálogo Técnico CHITEC Co.;2001.
37. Catálogo Eletrônico Dupont, disponível em:  
<"[www.dupont.com/corp/news/index.html](http://www.dupont.com/corp/news/index.html)">, acesso em 14/12/02.
38. NTT Co.,Kaino, T.; Fujiki, M.; Nara, S. e Olkawa, S.;**US Patent 4,381,269**.
39. NUYKEN, O; LATTERMANN, G., **Handbook of polymer synthesis**- Chap 4, part A, ed. Hans R. Kricheldorf, p 223-224, 1995.
40. FLORY, P.J., **Principles of polymer chemistry**,chap. 4, Cornell University Press,1967.



41. CHEN, W.C.; CHANG, C.C.; WANG, N.H.; Characteristics of polymer light conduits from different manufacturing processes, **J.Appl.Polym.Sci.**, v11, n.66, p. 2103 – 2109, 1997.
42. Catálogo Eletrônico Ultratec, disponível em: <"[www.ultratec.com/index.html](http://www.ultratec.com/index.html)">, acesso em 03/09/04.
43. ZUBIA, J.; ARRUE, J., Plastic optical fibers: an introduction to their technological processes and applications, **Optical Fiber Technology**, v 7, p. 118, 2001.
44. LIN-VIEN, DALMAY; COLTHUP, NORMAN B., **Handbook of Characteristic Frequencies of Organic Molecules**, tabela 6-7, p 89, Academic Press, 1991.
45. DYER, JOHN R., **Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos**, tabela 3-1, p 36 –37, Editora Edgard Blucher Ltda, 1965.
46. DECKER, C., **Photoinitiated crosslinking polymerisation**, **prog. polym. sci.**, v 21, p 604-608, Elsevier Science Ltd., printed in great Britain, 1996.
47. BRAUM, A. M.; MAURETTE, M. T.; OLIVENS, E.; **Photochemical Technology**; ed. J. Willey&Sons, p. 1-48, 107-150, 152-154.; 1991.