

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA PRESSURIZAÇÃO NO PROCESSO DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE METACRILATO DE METILA E ACRILATO DE BUTILA RETICULADO NA FABRICAÇÃO DE FIBRA ÓPTICA POLIMÉRICA PARA ILUMINAÇÃO.

J.S.Cavalcante e O.V.Bustillos

Av Lineu Prestes, 2242, 05508-900 Butantã, São Paulo, SP – ovega@ipen.br

IPEN-CNEN/SP-Centro de Química e Meio Ambiente.

RESUMO

A necessidade de transmissão de dados num mundo cada vez mais dependente da comunicação e sistemas computacionais fez aumentar o interesse por as Fibras Ópticas Poliméricas (FOP). Fatores como custo de fabricação, curta distância para transmissão de dados, geometria do local de instalação, propriedades mecânicas fez que as fibras ópticas poliméricas (FOP) levem vantagem sobre as fibras ópticas vítreas (sílica). O presente trabalho apresenta dados do processo fotocatalisado por UV realizado em tubo de FEP. Variações no processo foram realizadas para verificar sua influência nas propriedades térmicas e ópticas no copolímero obtido. Foram realizadas análises térmicas por DMA para medição da transição vítrea (Tg) e obtidos espectros de infravermelho nas amostras. Os resultados obtidos indicam que pequenas mudanças no processo acarretam variação da composição do copolímero ao longo da FOP acarretando separação das fases, que no final interferem nas propriedades ópticas do material sendo um fator do aumento da atenuação.

Palavras-chave: fibra óptica, copolimerização, processos, caracterização.

INTRODUÇÃO

Fibras ópticas poliméricas (FOP) tem um grande potencial de aplicações em redes de trabalhos locais (LAN), sensores, iluminadores, guias de luz e displays. FOP são leves, flexíveis, baixo custo de fabricação e transmitem grande quantidade de luz em grandes diâmetros mantendo sua flexibilidade. São compostas de três partes: núcleo, revestimento e jaqueta protetiva. As FOP para iluminação comercializadas atualmente têm como processo de fabricação a reação de polimerização termicamente iniciada e reticulada diretamente em um tubo de fluoropolímero que servirá como revestimento do núcleo ¹.

Na fabricação de uma FOP para transmissão de dados, que é termoplástica, obtém-se primeiro uma pré-forma do material; geralmente poli (metil metacrilato) – PMMA –, e depois num forno apropriado esta pré-forma é extrudada controlando o diâmetro pela velocidade de extrusão e do embobinamento do fio obtido. No embobinamento o fio extrudado passa por um recipiente contendo um material polimérico que depois de curado por um sistema térmico ou por ultravioleta (UV), servirá como revestimento². Este processo não é aplicado para obter FOP para iluminadores por dois fatores principais; o processo é para núcleos termoplásticos, que no caso do PMMA tem estabilidade térmica até 80°C; para transmissão de dados as FOP tem diâmetros pequenos (< 3 mm).

As guias de ondas utilizadas para iluminação têm que ter estabilidade para temperaturas acima de 100°C, preferencialmente, 150°C e para obter uma grande intensidade de iluminação, os diâmetros devem ser grandes (> 3mm).

Zarian¹ demonstra um processo de fabricação de uma guia de onda de grande diâmetro utilizando uma mistura de monômeros que são polimerizados termicamente diretamente dentro de um tubo de etileno-propileno fluorado – FEP – obtendo um núcleo termofixo. Este processo é complexo e altamente dispendioso, porém, as FOP assim obtidas são de excelente qualidade preenchendo todos os requisitos básicos para um iluminador (baixa perda óptica, flexibilidade, estabilidade ao calor).

Trabalhos publicados^{3,4} demonstraram um processo alternativo de obtenção de guia de onda com núcleo termofixo de grande diâmetro, porém, nenhum conseguiu um núcleo com as mesmas características apresentadas pelo processo da Luminyte¹, principalmente no que se refere às propriedades ópticas.

Estudos foram apresentados relacionando o efeito da estrutura molecular sobre as propriedades ópticas, mostrando a importância da vibração das ligações moleculares na absorção de energia eletromagnética (luz) e efeito da heterogeneidade estrutural no espalhamento de luz. Esses trabalhos explicavam os defeitos ocorridos numa FOP para transmissão de dados com núcleos de homopolímeros⁵. Chen e Chang³ procuraram explicar as perdas de propriedades ópticas e mecânicas numa FOP para iluminação comparando núcleos termoplásticos (homopolímero) e termofixos (copolímero) em relação à estrutura molecular. A partir de 2002, no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN, estudamos o processo de copolimerização de acrilatos e metacrilatos por fotocatalise^{6,7}.

O presente trabalho apresenta dados do processo de copolimerização da mistura de três monômeros, metil metacrilato (MMA), usado como agente controlador da propriedade óptica, butil acrilato (BA), responsável pela flexibilização da estrutura. Etileno glicol dimetacrilato (EGDMA) foi utilizado como agente reticulante responsável pelo aumento da resistência térmica. 1-Hidroxíciclohexilfenilcetona (Chivacure 184®) e n-Butil mercaptana (1 butenotiol) foram usados como fotoiniciador e agente de transferência de cadeia respectivamente. A mistura foi fotocatalisada por UV realizado diretamente em tubo de FEP – utilizado como reator estático. Variações de pressurização no processo foram realizadas para verificar sua influência nas propriedades térmicas e ópticas no copolímero obtido. Foram realizadas nas amostras, análises térmicas por DMA para medição da transição vítrea (Tg) e espectroscopia no infravermelho para verificação das variações da polimerização na cadeia do copolímero. Os resultados obtidos indicam que pequenas mudanças no processo acarretam variação da composição do copolímero ao longo da FOP acarretando separação das fases que no final interferem nas propriedades ópticas do material sendo um fator do aumento da atenuação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Material e Equipamentos

Metacrilato de metila (MMA), acrilato de butila (BA) foram fornecidos pela empresa Rudnik Comercio e Import. Ltda e 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 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. Dimetacrilato de etilenoglicol (EGDM) foi fornecido pela empresa importadora Bandeirante Química, proveniente do fabricante Sartomer Co e utilizado como adquirido. 1-Hidroxíciclohexilfenilcetona (Chivacure 184®) obtido junto à empresa Ipiranga Química – Divisão de Especialidades, utilizado como fotoiniciador que tem região de absorção do espectro eletromagnético entre 255 e 350 nm. n-Butil mercaptana (1 butenotiol) obtido junto à empresa Bandeirante Química e utilizado como agente de transferência de cadeia, esta substância não sofreu processo de purificação para o trabalho sendo utilizada como fornecida. Tubos de poli(etilenopropilenofluorado) FEP, com 20 cm de comprimento e 12 mm de diâmetro fornecidos pela empresa 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 análise térmica - dinâmico mecânica – DMA 242/NETZSCH. Espectrofotômetro por infravermelho - modelo FTIR-8201 PC/SHIMATZU.

Preparação das amostras

Purificados, os monômeros foram misturados num Becker, manualmente na proporção de 1:1 de MMA e BA respectivamente e depois foram acrescentados os demais componentes da formulação na seguinte ordem: mercaptana, fotoiniciador e 2,5%, da mistura de monômeros, de agente reticulante quando se fez necessário. As misturas foram colocadas nos tubos de FEP alguns fechados nas extremidades e outros fechados apenas na extremidade inferior deixando a extremidade superior aberta, sendo 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.

Nos ensaios para DMA, as amostras foram preparadas com 1,0 mm de espessura e 24,0 mm de diâmetro. A taxa de aquecimento foi de 2 K/min e a temperatura varrida foi de –20 °C até 150 °C.

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 triturados e prensados formando uma pastilha.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 01 corresponde ao espectro no infravermelho da mistura de monômeros com agente reticulante sem irradiação. Observam-se as bandas entre 2962 – 2875 cm^{-1} características de estiramento de CH, em 1728 cm^{-1} observamos a banda de estiramento da carbonila C=O e em 1620 cm^{-1} a banda de estiramento de C=C^{8,9}. A Figura 02 refere-se ao espectro no infravermelho do núcleo polimérico obtido após 48 hs de irradiação da mistura no tubo FEP.

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

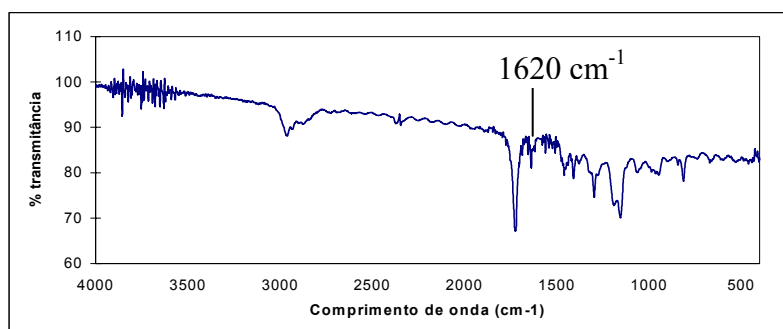


FIGURA 01 – Espectro no Infravermelho da mistura sem irradiar.

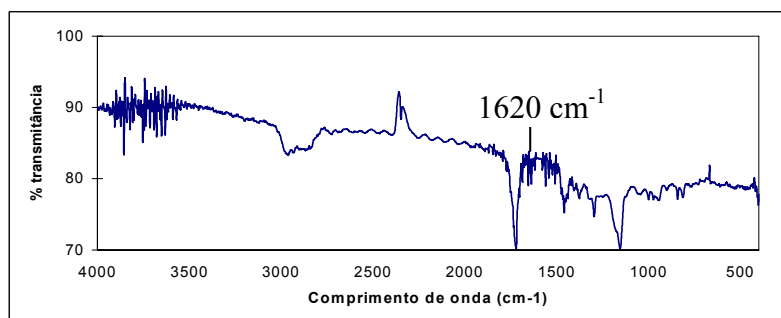


FIGURA 02– Espectro no infravermelho da mistura irradiada.

Pressurização da mistura monomérica nos tubos de FEP.

Polimerizações realizadas com a extremidade superior aberta dos tubos de FEP onde se encontravam as misturas 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 a tampa encostava-se à superfície do líquido da mistura, com a saída de todo o ar, em relação àquelas amostras onde sobrava um espaço entre a tampa e a superfície da mistura. Nos polímeros obtidos nos tubos tampados e ausentes de espaços, a contração do polímero obtido era pequena e quase imperceptível.

Zarian¹, 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.

Composição do copolímero em relação à mistura.

Nos tubos onde havia a existência de espaço entre a mistura e a tampa do tubo, após a polimerização, nas paredes internas do tubo entre o polímero formado e a tampa 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 poliméricos de baixa massa molecular, eram obtidos. 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; propriedade bem distinta em relação ao polímero do 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 02 com a banda de estiramento da dupla (C=C) em 1620 cm^{-1} proveniente dos monômeros. Outro fator a considerar é que o tubo de FEP atua como um reator não agitado que, de acordo com a ciência da engenharia no estudo de reatores térmicos, numa copolimerização obtenha-se uma mistura de copolímeros com uma grande dispersão de composições, podendo os copolímeros separar-se em várias 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.

As FIGURAS 03 e 04 referem-se à curvas de DMA para uma mistura de metacrilato/acrilato na proporção de 1:1 irradiadas por 36 hs. A FIGURA 03 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 04, a amostra foi obtida com a extremidade do tubo fechada e sem a existência de espaço entre a tampa do tubo 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.

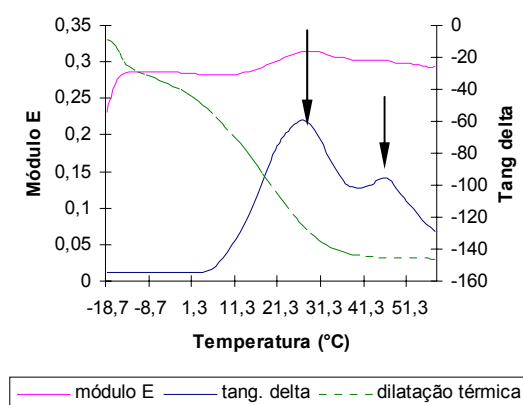


FIGURA 03 – Curvas de DMA do copolímero PMMA-co-BA (1:1) obtido em tubo aberto. Observam-se dois valores de Tg.

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 05 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 reação¹⁰.

se inicia de fora para o centro do sistema tubo/mistura. Assim sendo, as primeiras porções de polímero formam-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 em 10 segundos, 20 segundos e 60 segundos; FIGURA 06.

A cada espectro obtido foi desenvolvendo, cada vez mais acentuadamente, uma banda na região dos 2300 cm^{-1} característico de grupos CO.

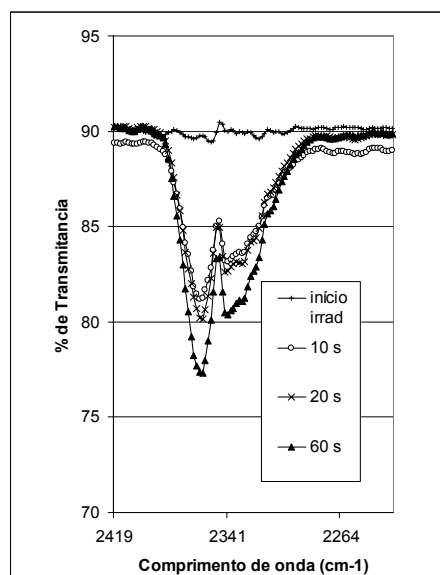


FIGURA 06 – Espectros no Infravermelho da amostra irradiada com U.V. em contato com ar, demonstrando o aparecimento de grupos CO.

CONCLUSÕES

Em relação aos espectros no infravermelho das Figuras 1 e 2, conclui-se a princípio que o tempo de irradiação não foi suficiente para completar a reação, porém o fato de ter duplas ligações sem reagir pode evidenciar que houve formação de grupos funcionais que absorvem o comprimento de onda no ultravioleta não permitindo uma total polimerização da mistura que fica na região central do tubo. Em trabalhos posteriores, submeteremos amostras obtidas desta forma a uma pós cura em estufa para verificarmos se assim se consegue uma reação total, o

aumento do tempo de irradiação pode ocasionar uma degradação superficial da amostra do polímero.

Com relação a pressurização da amostra e os cuidados com o oxigênio durante o processo ficam evidentes na análise de DMA, Figuras 04 e 05, onde observamos a formação de dois valores de Tg na amostra e na obtenção do espectro no infravermelho, Figura 6, onde observamos a provável reação do oxigênio com os componentes da mistura promovendo a formação de grupos CO.

Todos esses fatores contribuem para uma heterogeneidade na FOP obtida contribuindo para a atenuação do sinal luminoso.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a realização deste trabalho ao Dr. Ademar B. Lugão, coordenador do CQMA pela oportunidade de utilização dos laboratórios e equipamentos, além de orientar tecnicamente no desenvolvimento do trabalho.

Ao Dr. Leonardo G. de A. e Silva pelo empréstimo da fonte de ultravioleta.

À Dra. Maria Helena Sampaes, pela autorização do uso dos equipamentos sob sua responsabilidade no CTR e ao MSc. Hiroshi pelo manuseio e informações sobre o aparelho de infravermelho.

À empresa LighTech pelo apoio logístico fornecendo alguns materiais necessários à pesquisa.

Ao Prof. Dr. Luís Filipe de Carvalho pelas análises de DMA.

E a FAPESP pelo apoio financeiro inicial.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. LUMINITE Co., Zarian J.J.; Robbins J.A., **High temperature plastic light conduit and composition of matter therefor**, US Patent: 5,298,327, 1989.
2. EMSLIE, C., Review polymer optical fibers, **Journal of Materials Science**, v 23, p.2281-2293, 1988.
3. CHEN, W.C.; CHANG, C.C.; Synthesis and characterization of large diameter acrylic polymer light conduits – **J. Mater. Chem.**, 1999, 9, p 2307 – 2312.
4. 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. > Acesso em ago. 2004.
5. ZUBIA, J.; ARRUE, J., Plastic optical fibers: an introduction to their technological processes and applications, **Optical Fiber Technology**, v 7, 2001.
6. CAVALCANTE, J.S.; MIRAGLIA, J.; Estudo do processo de co-polimerização de acrilatos e metacrilatos induzidos por radiação gama, In: Anais do 6th ENAN, 2002.
7. GERALDES, A.N.; MIRAGLIA, J.; PARRA, D.F.; LUGÃO, A.B.; Influencia da pós cura na irradiação por ultravioleta em FOP; Anais do 7th Congresso Brasileiro de

Polimeros, 2003.

8. 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.

9. KAINO, T.; FUJIKI M.; OIKAWA, S.; NARA, S.; Low-loss plastic optical fibers, **Applied Optics**, v 17, n 20, p.2887, 1981.

10. DECKER, C., **Photoinitiated crosslinking polymerization**, **prog. polym. sci.**, v 21, p. 604-608, Elsevier Science Ltd., printed in Great Britain, 1996.

PRESSURE CHANGE INFLUENCE IN THE METHYL METHACRYLATE AND BUTYL ACRYLATE CROSSLINKED PHOTOPOLYMERIZATION PROCESS IN THE MANUFACTURE POLYMERIC OPTICAL FIBER

ABSTRACT

In the present work the influence of pressure change has been evaluated in the polymeric optical fibers manufacture process. The samples were evaluated by dimensional mechanic analysis (DMA) and infrared spectroscopy. The effect results demonstrated that small alteration in process exchange modified the copolymer composition caused phase separation and affected the optical fiber performance. The process used is sensitive to some peculiarity, that in conclusion affects directly the waveguide performance, however, this manufacturing process shows a practicable way for producing waveguide.

Key words: Polymeric Optical fiber, copolymerization, methacrylate.