

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS

**ESTUDO DA VIABILIDADE PARA FABRICAÇÃO DE
FIBRA ÓPTICA POLIMÉRICA (FOP) POR EXTRUSÃO VERTICAL**

Autor: Denise Furigo de Melo

Orientador: Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Agosto/2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

M491e Melo, Denise Furigo de
Estudo da viabilidade para fabricação de fibra
óptica polimérica (FOP) por extrusão vertical /
Denise Furigo de Melo. --Campinas, SP: [s.n.],
2011.

Orientador: Julio Roberto Bartoli.
Dissertação de Mestrado - Universidade
Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia
Química.

1. PMMA. 2. Fibras óticas. 3. Extrusão. I.
Bartoli, Julio Roberto. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
Título.

Título em Inglês: Study of the feasibility on manufacturing polymeric
optical fiber (POF) by vertical extrusion

Palavras-chave em Inglês: PMMA, Optical fiber, Extrusion

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

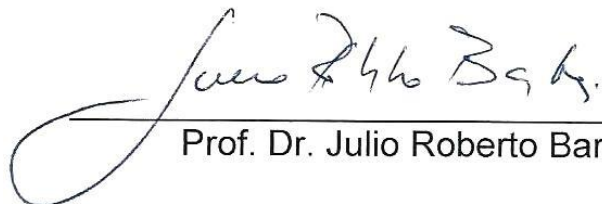
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Virgínia Mansanares Giacon, Elizabeth Grillo
Fernandes

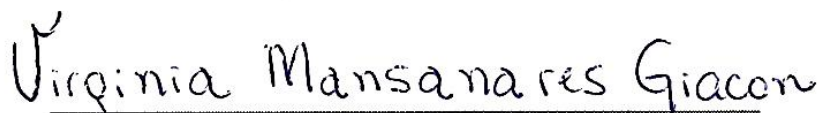
Data da defesa: 15-08-2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de mestrado defendida por Denise Furigo de Melo e aprovada em 15 de agosto de 2011 pela banca examinadora constituída por:



Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

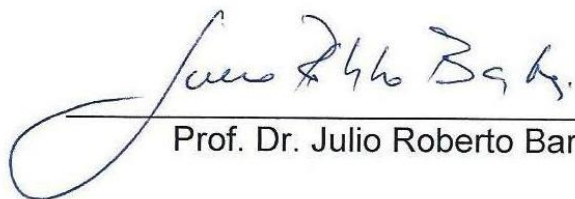


Profa. Dra. Virginia Mansanares Giaccon



Profa. Dra. Elizabeth Grillo Fernandes

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

Ao meu pai, Ednaldo João de Melo (em memória).
Saudades, respeito e admiração.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela proteção divina e bênçãos recebidas.

Ao orientador Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli pela oportunidade e tempo despendido para me orientar.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos meus pais, por todo amor, carinho, educação e por priorizarem investir em minha formação acadêmica.

Ao meu marido, Rafael Bruno, pelo amor, apoio e ajuda na execução do trabalho.

Ao meu irmão, Henrique, pela compreensão e incentivo.

Às minhas avós pelas orações de todas as noites e a todos meus familiares pelo carinho e união fortalecidos ao longo do tempo.

A todos colaboradores da FEQ/Unicamp, em especial Maria Teresa e Márcia.

Ao Adilson e Kelly, do LRAC, pelas análises de MEV.

Aos colegas que conheci na Unicamp e que fizeram parte dessa minha trajetória.

Aos amigos Allan, Ângela, Giovana e Virginia pela amizade e companheirismo.

Ao Roddy pela disponibilidade, paciência e ajuda nas medidas de atenuações.

Ao pesquisador e colega Enver por todo apoio e ajuda prestada.

Ao Dr. José Luiz pelas sugestões de trabalho e auxílio.

A Dra. Elizabeth pela colaboração referente às análises de TGA.

Ao Sr. Pedro Lourenço, da empresa Domane, pelo fornecimento de informações e amostras de fibra óptica polimérica.

Ao Fábio Paganini, da empresa Arkema, pelo fornecimento dos polímeros e atenção prestada.

Ao Eng. Bruno Alvarez, da empresa AX Plásticos, pelas informações técnicas.

A todos, meus sinceros agradecimentos.

“Você pode encarar um erro como uma besteira a ser esquecida, ou como um resultado que aponta uma nova direção”

Steve Jobs

RESUMO

As fibras ópticas poliméricas (FOP) apresentam vantagens em relação às fibras ópticas de sílica (FOS) devido à flexibilidade, maior abertura numérica (AN), maiores diâmetros, que facilitam as conexões, menor custo de fabricação e instalação. Entretanto, as FOP possuem alta atenuação do sinal transmitido quando comparadas às FOS. Por isso, suas principais aplicações estão limitadas a curtas distâncias, tais como: redes locais, eletrônica de veículos, automação industrial, sensores, guias de luz e *displays*. O PMMA – poli (metacrilato de metila) é o material mais comum usado no núcleo de dispositivos ópticos, pois apresenta melhores propriedades ópticas dentre os outros polímeros ópticos, como o: PS (poliestireno) e PC (policarbonato).

Neste trabalho, foi estudado um novo método para fabricação das FOP pelo processo de extrusão vertical do tipo pistão, utilizando para o núcleo o PMMA e para a casca o PVDF – poli (fluoreto de vinilideno), ambos na forma granulada. Os polímeros são extrusados simultaneamente, por única matriz para formar o núcleo e casca da FOP, com a vantagem de existir compatibilidade entre eles e similaridade nos parâmetros do processamento. As FOP produzidas foram caracterizadas quanto à morfologia e composição da secção transversal; núcleo e casca, por análises de Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Detector de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX ou EDS), e quanto às suas propriedades ópticas através de medidas de atenuação óptica em função do comprimento de onda. A menor atenuação medida dentre as FOP produzidas foi de 10,70 dB/m em 840 nm.

As atenuações medidas tiveram uma significativa contribuição da clivagem e das perdas por acoplamento da fibra. Além do que, nas FOP produzidas verificou-se que a espessura da camada fluorada da casca não é uniforme. O método de extrusão simultânea dos polímeros de PMMA e PVDF para fabricação do núcleo e casca da FOP se mostra viável e promissor, ainda que melhorias devam ser realizadas para obtenção de FOP com diâmetros de núcleo e casca constantes que proporcionem potencial aplicação em comprimentos reduzidos, como por exemplo, em sensores ópticos e sinais.

Palavras-chave: fibra óptica polimérica, PMMA, extrusão vertical.

ABSTRACT

Polymeric optical fibers (POF) presents some advantages compared to the glass optical fibers as flexibility, higher numerical aperture (NA), ease in handling and connecting due to their larger diameter and lower cost manufacturing and installation. However, due to their larger transmission losses compared to the main applications of glass fibers, POF are limited to short distances, such as local area networks (LAN), vehicle electronics, industrial automation, sensors, guides lighting and displays. PMMA - poly (methyl methacrylate) is the most common material used in the core of optical devices, since it has better optical properties in comparison with other optical polymers such as PS (polystyrene) and PC (polycarbonate).

In this study, it is proposed a new method to manufacture POF by vertical extrusion using PMMA and PVDF – poly (vinylidene fluoride) as core and cladding materials, respectively. The polymers are simultaneously extruded using the same die, taking advantage of their compatibility and similar processing parameters. The POF produced were characterized for core and cladding morphology and composition, by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX or EDS) and optical properties measurements of loss attenuation as a function of wavelength. The lowest spectral attenuation measured of the produced POF was 10,70 dB/m at 840 nm. Likely, lower losses could be expected if a more appropriated cleaving method for POF would be used and improvements on fiber coupling for loss attenuation measurements. In addition, the losses measured are also due to the irregular thickness of the fluorinated layer (cladding) around the core of the POF produced. Although, improvements are needed to get a FOP with regular diameters of cores and cladding, the one-step process developed for POF manufacturing by simultaneous extrusion of PMMA (core) and PVDF (cladding) showed to be feasible and could be a potential process for ease production of POF for short length applications.

Keywords: Polymeric Optical Fiber, PMMA, vertical extrusion.

TRABALHOS APRESENTADOS

MELO, D.F., BARTOLI, J.R., CHILLCCE, E.F., GONZÁLES, Estudo da Viabilidade para Fabricação de Fibra Óptica Polimérica (FOP) por Extrusão Vertical. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol, 16 a 20 de outubro 2011, Campos de Jordão, SP, Brasil.

SUMÁRIO

NOMENCLATURA E ABREVIações	15
CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVO	17
CAPITULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Histórico	20
2.2 Mecanismo Básico da FOP	22
2.3 Classificação	24
2.3.1 Multimodo	24
2.3.2 Monomodo	25
2.3.3 Perfil do Índice de Refração	25
2.3.3.1 FOP Fluorada IG – Lucina™	26
2.4 Atenuação ou Perda Óptica	27
2.5 Considerações Reológicas no Processamento de Polímeros	32
2.5.1 Massa Molar e Distribuição da Massa Molar	36
2.5.2 Orientação das Moléculas Poliméricas	38
2.5.3 Índice de Fluidez (IF)	38
2.5.4 Inchamento do Extrudado	39
2.5.5 Fratura do Fundido	40
2.5.6 Pele de Cação ou Tubarão	41
2.6 Técnicas de Fabricação	42
2.6.1 Estiramento de Preforma	43
2.6.2 Polimerização Interfacial de Gel	44
2.6.3 Processamento por Extrusão e Coextrusão	45
2.7 Técnicas de Caracterização	49
2.7.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	49
2.7.2 Microscopia Óptica	49
2.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
2.7.4 Atenuação do Sinal Óptico	51
2.8 Características Gerais dos Polímeros Utilizados	52
2.8.1 Poli (Metacrilato de Metila) – PMMA	52
2.8.2 Poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF	53

CAPITULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1 Materiais	55
3.1.1 Poli (Metacrilato de Metila) – PMMA	55
3.1.2 Poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF	55
3.1.3 FOP Comerciais	56
3.2 Métodos	57
3.2.1 Secagem do PMMA e PVDF	57
3.2.2 Processo de Extrusão por Pistão	57
3.2.2.1 Fibra de PMMA	58
3.2.2.2 FOP – Núcleo de PMMA e Casca de PVDF	59
3.2.3 Clivagem e Polimento das Fibras	63
3.2.3.1 Clivagem	63
3.2.3.2 Polimento	64
3.2.4 Métodos de Caracterização	65
3.2.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	65
3.2.4.2 Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	66
3.2.4.3 Espessura da Camada Fluorada das FOP produzidas	66
3.2.4.4 Medidas de Atenuação do Sinal	67
3.2.4.4.1 Método <i>Cut-Back</i>	68
3.2.4.4.2 Método <i>Cut-Back</i> em função do comprimento da FOP	69
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.1 Processamento: FOP por Extrusão a Pistão	71
4.2 Clivagem	73
4.3 Caracterização das FOP	73
4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	73
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	76
4.3.2.1 Fibras de PMMA	76
4.3.2.2 FOP produzidas, Eska CK40 e Lucina™	77
4.3.3 Espessura da Camada Fluorada na FOP Produzida	88
4.3.4 Atenuação Espectral das FOP	90
4.3.4.1 Medidas Conforme Método <i>cut-back</i>	90
4.3.4.2 Medidas Método <i>cut-back</i> em Função do Comprimento da FOP	94

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	97
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
ANEXO I	104
ANEXO II	105
ANEXO III	106
APÊNDICE I	108
APÊNDICE II	110
APÊNDICE III	111
APÊNDICE IV	113

NOMENCLATURA E ABREVIações

Símbolo	Descrição
θ	ângulo de incidência
λ	comprimento de onda
μm	micrometro
Al	alumínio
AN	abertura numérica
Au	ouro
Be	inchamento do extrudado
C	carbono
CF ₄	tetrafluoreto de carbono
CHF ₃	trifluorometano
cm	centímetro
Cu	cobre
Cytop	<i>cyclic transparent optical polymer</i>
dB	decibel
DMM	distribuição de massa molecular
EDS ou EDX	espectrometria de energia dispersiva de raios-X (<i>energy dispersive x-ray detector</i>)
F	flúor
FOP	fibra óptica polimérica
FOS	fibra óptica de sílica
g	grama
Gbp	gigabit
GHz	giga hertz
GI	índice gradual (<i>graded index</i>)
GPa	giga Pascal
H ₂	hidrogênio
ID	índice degrau
km	kilômetro
L	comprimento

LAN	redes locais (<i>Local Area Networks</i>)
LED	diodo emissor de luz (<i>light emitter diode</i>)
m	metro
MEV	microscopia eletrônica de varredura
min	minuto
Mm	milímetro
MMA	monômero de metil metacrilato (<i>methyl methacrylate</i>)
MPa	megaPascal
<i>n</i>	índice de refração
nm	nanômetro
O	oxigênio
PC	poli(carbonato)
PF	fluorpolímero
PMMA	poli(metacrilato de metila)
POF	<i>polymeric optical fiber</i>
PS	poli(estireno)
PTFPMA	poli(tetrafluorpropilmetacrilato)
PVDF	poli(fluoreto de vinilideno)
RIE	corrosão por íon reativo (<i>reactive ion etching</i>)
s	segundo
SI	<i>step index</i> (índice degrau)
Si	silício
Te	telúrio
Tg	temperatura de transição vítrea
Tm	temperatura de fusão
UV	ultravioleta
V	volt
W	watt
Zn	zinco

CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVO

Com o aumento da demanda ao acesso residencial, escritórios e estabelecimentos à rede mundial mais popular - a internet, altas velocidades de comunicação de dados tem tido grande importância (KOIKE,1996) aumentando interesse na pesquisa e desenvolvimento de sistemas optoeletrônicos computacionais e guias. Há décadas as fibras ópticas de sílica (FOS) são usadas nas telecomunicações e transmissão de dados de longa distância, permitindo altas taxas de transmissão, com ótima qualidade e livre de interferências eletromagnéticas. Por outro lado, polímeros são pesquisados como materiais alternativos para núcleo e casca de fibras ópticas. Embora, as fibras ópticas poliméricas (CALVANCANTE, 2006) conhecidas também como POF (*Polymeric Optical Fiber*) (SUKEGAWA, 1994), apresentem perdas por atenuação de sinal transmitido muito maior do que as FOS são extremamente úteis em aplicações cujas distâncias chegam a 100 m (POLISHUK, 2006).

Fatores como menores custos de fabricação, instalação e manutenção fazem com que as FOP levem vantagem sobre as FOS nas aplicações de curtas distâncias, tais como: redes locais, eletrônica de veículos, automação industrial, sensores, iluminadores, guias de luz e displays (PETERS, 2010; MUNISAMI, 2006; POLISHUK 2006; BERMAN 1994; THEIS 1992; CAMBELL, 1989; SHOLL, 1988). As vantagens são devido à facilidade das conexões e emendas com fibras de maior diâmetro, uso de conectores mais simples, flexibilidade, e também, maior abertura numérica (AN) (EMSLIE,1988).

As FOS possuem núcleo pequeno (8 a 10 μm do tipo monomodo, e 50 ou 62,5 μm do multimodo) (KOIKE, 1996) o que exige conectores de alta precisão, causando alto custo em residências, escritórios e prédios onde se requer muitos pontos de conexões (MUNISAMI, 2006). As FOP, por sua vez, podem ter dimensões de núcleos bem maiores: os mais comuns são de 500 e 1000 μm . Assim como nas FOS, o material de núcleo deve ter um índice de refração maior do que o material da casca da fibra, para que possa ocorrer o fenômeno de reflexão interna total e propagação da luz pelo núcleo. Polímeros fluorados

apresentam os menores índices de refração e, em geral, são usados como materiais de casca.

Os materiais poliméricos utilizados para fabricação das FOP são o poli (metacrilato de metila) (PMMA), poliestireno (PS), policarbonato (PC) (POLISHUK, 2006), polímeros fluorados e derivados de poliolefinas (OLIVEIRA, 2004). Comercialmente, dos polímeros transparentes, o PMMA é o mais utilizado em diversos dispositivos ópticos por apresentar as melhores propriedades ópticas devido a sua alta transparência (LEVIN, 1993); atinge 92% (limite teórico) de transmissão da luz para incidência normal na região do visível, (HSU, 1999) sendo um fator muito importante em sistemas luminosos. Além disso, pode resistir a deformações elásticas de até 13% (OLIVEIRA, 2004).

A atenuação é em torno de 150 dB/km no comprimento de onda de 650 nm para uma FOP de índice gradual com núcleo de PMMA (POLISHUK, 2006; MONROY, 2003). Essa atenuação está relacionada a fenômenos intrínsecos do material, tal como espalhamento *Rayleigh* (flutuações microscópicas de densidade do material) e fatores extrínsecos, como impurezas, espalhamento devido a superfícies ásperas, falta de homogeneidade do material, imperfeições estruturais no polímero, e defeitos na interface do núcleo com a casca (POLISHUK, 2006). Além do espalhamento, curvaturas ou torções na fibra podem refratar a luz para fora do núcleo. Os mecanismos para essas perdas podem ser bastante complexos. Há estimativas que as perdas teóricas em FOP, determinadas apenas pela absorção intrínseca do material do qual a fibra é feita, limitam-se a 20 dB/Km (MUNISAMI, 2006; BERMAN, 1994).

No âmbito das curtíssimas distâncias, as FOP índice degrau estão aptas a atender ao mercado dos dispositivos digitais domésticos (interfaces de vídeo e áudio), aplicações médicas (transmissão de imagens) e interconexão de sistemas - dentro do próprio equipamento (intrasistema) ou entre equipamentos (extrasistemas) – pois, devido à sua grande flexibilidade, adequam-se perfeitamente ao pequeno espaço disponível. Estas FOP vêm sendo estudadas também para aplicações de interconexão de processadores (microchips eletrônicos e multichips) (RAJBENBACH, 2001).

O PMMA (da marca Plexiglas) escolhido para a fabricação do núcleo da FOP por extrusão é o mesmo material que foi utilizado em trabalhos anteriores para desenvolvimento e caracterização de guias de ondas planares, realizados neste grupo de pesquisas (LMDON/DTP/FEQ/Unicamp). Bartoli e colaboradores (1998) modificaram o índice de refração na superfície do PMMA de 1,49 para 1,42 após a polimerização por plasma utilizando CF_4 e H_2 , depositando um polímero parcialmente fluorado sobre o PMMA. A partir de filmes fluorados por plasma é possível produzir camadas com baixo índice de refração e que podem ser considerados como material de casca em dispositivos ópticos. Na continuação desse trabalho Giacon (2004) verificou a viabilidade de modificar superfícies de PMMA através da polimerização por plasma usando o gás CHF_3 , com melhor rendimento que a mistura CF_4+H_2 na deposição do polímero parcialmente fluorado. Os estudos prosseguiram no trabalho de Padilha (2006) no qual foi estudada a otimização dos parâmetros de pressão e tempo de exposição no plasma de CHF_3 com objetivo de aumentar a espessura dos filmes ópticos fluorados na superfície do PMMA, obtendo-se uma camada fluorada de 1,5 μm . Em 2007 Giacon produziu guias de ondas a partir de filmes ópticos poliméricos em substrato de silício. O núcleo de PMMA foi feito por *spin coating* e a através da polimerização por plasma com CHF_3 produziu-se a casca, inferior e superior, de polímero fluorado com aproximadamente 0,6 μm de espessura. Foram construídos guias de onda poliméricos via fotolitografia seguida por RIE, obtendo-se guias de 100 μm de largura e em torno de 15 μm de espessura total. A atenuação do sinal da luz transmitida deste guia foi de 3,6 dB/cm a 632,8 nm. Esses guias de ondas poliméricos planares têm grande potencial de aplicação em dispositivos ópticos poliméricos.

OBJETIVO: O objetivo deste trabalho é obter uma Fibra Óptica Polimérica (FOP) através do processo de extrusão vertical a pistão, produzindo o núcleo de PMMA, e casca de PVDF, simultaneamente em única etapa. A caracterização das propriedades ópticas da FOP é feita em função das medidas de atenuação do sinal de luz transmitida e análises por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV com EDS).

CAPITULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRICO

A teoria de guia de ondas foi desenvolvida em 1910 por Hondros e Debye e experimentalmente investigada por Schriever em 1920. Naquela época sabia-se que um filamento longo e fino poderia ser usado para guiar luz através do mecanismo de reflexão interna total (KUZYK, 2007).

Em 1950 as fibras começaram a serem feitas em vidro, quartzo, nylon e poliestireno. No momento o vidro era considerado o melhor material devido sua resistência a tração e transparência (KUZYK, 2007).

As FOP do tipo monomodo foram produzidas pela primeira vez em 1991 usando PMMA dopado (KOIKE,1991). As FOP têm sido desenvolvidas comercialmente por empresas de grande porte como a Mitsubishi Rayon, Asahi Glass, Fuji e Sumitono, entre outras (MARYANNE, 2006). Em sua história, a FOP apresentou três momentos mais significativos no desenvolvimento de sua tecnologia:

- Em 1968, a primeira FOP de índice degrau, feita de PMMA, foi fabricada pela Dupont (ZUBIA, 2001). A atenuação situava-se nos 1000 dB/km (BILRO, 2011). Em 1978 a Mitsubishi Rayon comprou as patentes de FOP da Dupont (EMSLIE, 1988) e atualmente fornece uma variedade de FOP; marca registrada Eska™.

- Em 1982, a Universidade de Keio (Japão) reportou a primeira FOP com índice gradual (FOP IG). O perfil refrativo foi adaptado para variar gradualmente de forma a melhorar as condições de confinamento da energia luminosa no núcleo e diminuir a dispersão modal que era muito grande nas fibras índice degrau (ID). Isto resultou em significativo aumento na capacidade de transmissão (ZUBIA, 2001).

- Em 1996, o Prof. Koike, da Universidade de Keio, em conjunto com a empresa Asahi Glass (ambas japonesas) desenvolveram a primeira fibra perfluorada índice gradual (FOP PF IG) apresentando significativa redução da

absorção de luz no guia de onda. Em Junho de 2000, a fibra FOP PF IG foi oficialmente comercializada (KOIKE, 2001) sendo denominada de Lucina™ e tendo como base o polímero chamado de Cytop™ (*Cyclic Transparent Optical Polymer*) que é um polímero amorfo fluorado da Asahi Glass.

Os países líderes no desenvolvimento e aplicação das FOP são o Japão (produção) e a Alemanha (instalação em automóveis). Na indústria automotiva a rede FOP cumpre funções de controle do funcionamento do carro além de possibilitar aplicações de multimídia, navegação, rádio, GPS/GSM, segurança, etc. (OLIVEIRA, 2004). A primeira utilização das FOP em veículos foi no Mercedes-Benz série S em 1998, utilizando uma central óptica de dados chamada D2B. Em 2004 já era mais de 10 milhões de módulos instalados em um grande número de veículos: Mercedes Classe E, BMW série 7, Porsche Cayenne, Saab 9.3, Audi A8, Volvo XC-90, etc (KIBLER, 2004).

O constante desenvolvimento e aprimoramento da tecnologia para obtenção de FOP cada vez melhores permitiram com que fossem consideradas como boas alternativas em diferentes aplicações. Controles industriais e aplicações médicas continuam a ser o alicerce da indústria, e eles também apresentam crescimento. As FOP abrangem muitos setores que não são tão vulneráveis a crise, ao contrário do setor de telecomunicações, e vêm ganhando espaço no mercado global, conforme verificado na Tabela 2.1 (BILRO 2011; IGIGROUP, 2010).

Tabela 2.1 Mercado global (em milhões de dólares) para sistemas baseados em FOP.

	Sector automóvel	Electrónica de consumo	Controlo industrial	Casa	Inter- ligações	Medicina	Total
2002	119	90	133	25	42	42	451
2003	163	103	155	35	46	53	555
2004	201	126	194	45	54	64	684
2005	254	151	235	60	73	70	843
2006	297	173	232	75	90	84	1001
2007	357	198	310	83	99	100	1147
2008	427	228	341	91	109	120	1316
2009	512	250	375	100	119	144	1500
2010	614	300	412	110	130	162	1723

(Bilro, 2011; IGIgroup 2010).

2.2 MECANISMO BÁSICO DA FOP

A estrutura básica de uma FOP cilíndrica é formada por uma região central, denominada núcleo (*core*), envolta por uma camada conhecida como casca (*cladding*) (GIOZZA, 2001). Para que ocorra a propagação da luz no núcleo da fibra é necessário que a casca possua índice de refração (n) menor que o n do núcleo.

O índice de refração de um meio transparente é definido como sendo a razão entre a velocidade da luz no vácuo (c) e a velocidade da luz nesse meio (v_{meio}). O n varia conforme o tipo de luz que está se propagando e é expresso pela equação 2.1.

$$n = \frac{c}{v_{\text{meio}}} \quad \text{Equação 2.1}$$

A Figura 2.1 (a) mostra que o raio ao incidir no meio mais denso para um menos denso, o ângulo do raio refratado (θ_2) é maior que o ângulo do raio incidente (θ_1), ocorrendo a refração. À medida que o ângulo de incidência aumenta o ângulo de refração também aumenta. Existe uma situação limite a qual o raio refratado é paralelo à interface. Nessa situação, o ângulo de incidência θ_1 ($< 90^\circ$) é chamado de ângulo crítico (Figura 2.1 (b)). A luz que incide a qualquer ângulo inferior ou igual ao ângulo crítico não será totalmente refletida. A luz que incidir a qualquer ângulo superior ao ângulo crítico será totalmente refletida (Figura 2.1 (c)).

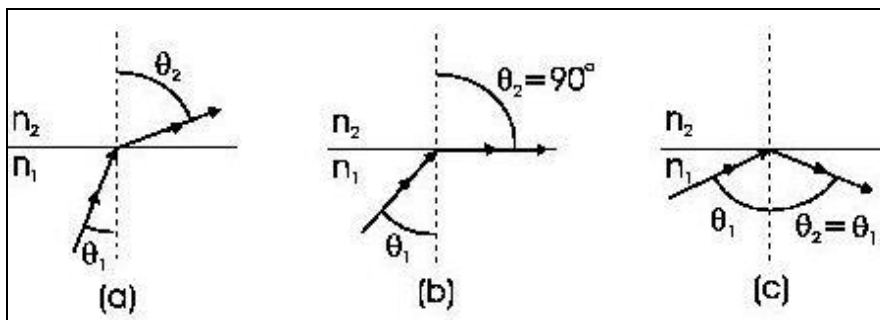


Figura 2.1 Reflexão e refração na interface de dois meios com diferentes n : (a) refração; (b) ângulo crítico; (c) reflexão interna total refração; (b) ângulo crítico; (c) reflexão interna total.

O mecanismo básico de propagação da luz em fibras ópticas é através da reflexão interna total que ocorre na interface entre o núcleo e o material da casca (RAMASWAMI,1998) onde o índice de refração do núcleo (n_1) é maior que o índice de refração da casca (n_2) (Figura 2.2). Em geral, a diferença de índice de refração entre núcleo e casca para as fibras com materiais a base de sílica apresentam valores entre 0,001 a 0,02 (ou 0,1 % a 2 %) (POWERS, 1999). As FOP podem apresentar diferenças de índice de refração em torno de 0,05 (5%), podendo chegar a 0,1 (10%). Isto é, a versatilidade da estrutura molecular dos polímeros oferece índices de refração bem distintos para uso como núcleo e casca, o que resulta em uma maior abertura numérica (AN) ou ângulo máximo de aceitação, ou seja, maior capacidade desta fibra em captar luz. A AN (ou ângulo máximo de aceitação) pode ser calculada pela equação 2.2: (MICHAELI, 1992)

$$AN = \text{sen} \theta_a = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} = n_1 \sqrt{2\Delta} \quad \text{Equação 2.2}$$

Onde Δ representa a diferença relativa do índice de refração entre núcleo (n_1) e (n_2) definida pela equação 2.3:

$$\Delta = \frac{(n_1^2 - n_2^2)}{2n_1^2} \quad \text{Equação 2.3}$$

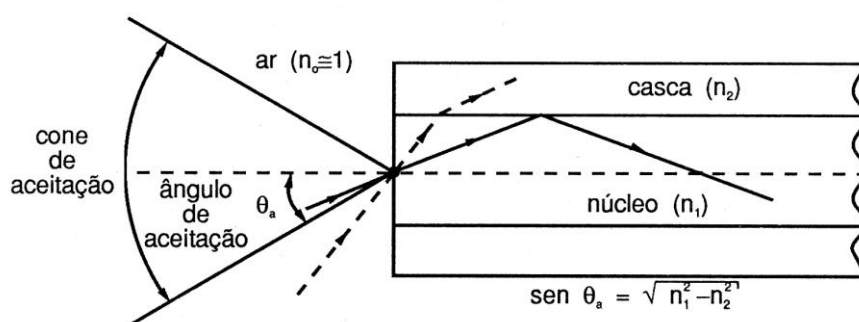


Figura 2.2 Propagação de raios de luz na fibra por reflexão interna total (Michaeli, 1992).

A AN típica de uma FOP (em geral é em torno de 0,5) é muito grande quando comparada às das fibras de sílica com AN 0,14 (KOIKE, 1995). Entretanto,

uma elevada AN traz consigo a desvantagem de possibilitar um grande número de modos de propagação, causando aumento na dispersão intermodal.¹

2.3. CLASSIFICAÇÃO

2.3.1 Multimodo

Na fibra multimodo qualquer luz incidente na região de guiamento pertence ao ângulo crítico e permanecerá em reflexão interna total. A fibra multimodo não é utilizada para transmissão de dados de alta velocidade, pois como mostra a Figura 2.3 os raios viajam em diferentes distâncias, portanto um chegará ao final da fibra defasado do outro. O pulso da corrente de dados enviado ao longo da fibra é formado de vários raios que se espalharão conforme se propagam (KUZYK, 2007).

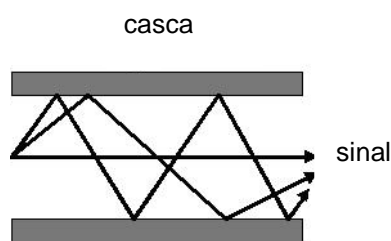


Figura 2.3 Propagação dos raios em uma fibra óptica multimodo (FOPac,2010).

No entanto para aplicações de curtas distâncias, como por exemplo, em rede de computadores em um escritório, a largura de banda² da fibra multimodo é suficiente para a transmissão de dados necessária (KUZYK, 2007).

¹ Dispersão causada devido aos diferentes modos (caminhos) de propagação em uma fibra óptica multimodo.

² Largura de banda é a quantidade de informação que flui em um determinado meio. É medida em bits por unidade de tempo. Em alguns casos também é relacionada à faixa de frequências, por exemplo, na medida de largura de banda para sinais analógicos.

2.3.2 Monomodo

O estudo das fibras monomodos foi iniciado por Snitzer no começo dos anos 60 com a teoria dos modos em um guia de onda cilindro e experimentos focados para fabricação das fibras por estiramento de uma preforma. Sendo um processo similar ao utilizado atualmente.

A quantidade de modos de propagação na fibra aumenta conforme seu diâmetro. Cada modo se propaga em uma velocidade chamada de modo de velocidade. A fibra óptica monomodo de sílica possui um diâmetro tão pequeno (8 μm) que somente um modo de propagação é possível (Figura 2.4). Portanto não há dispersão no modo, ou seja, desde que haja somente um raio (através do meio da fibra) o sinal não é alterado (KUZYK, 2007), podendo atingir taxas de transmissão na ordem de 100 GHz.km, com atenuação entre 0,2 dB/km e 0,7 dB/km. Contudo, o equipamento como um todo é mais caro que o dos sistemas multimodo. Essa fibra possui grande aplicação em sistemas telefônicos.

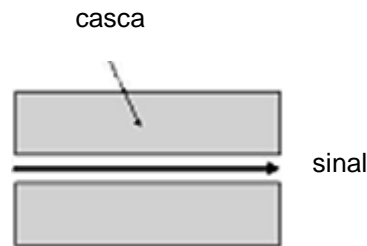


Figura 2.4 Propagação monomodal em fibra óptica (FOPac,2010).

2.3.3 Perfil do Índice de Refração

Os perfis de índice de refração das FOP são classificados conforme a Figura 2.5 em índice degrau (ID ou SI – *Step Index*), índice Multidegrau, índice gradual IG (ou GI – *Graded Index*) e Multinúcleos.

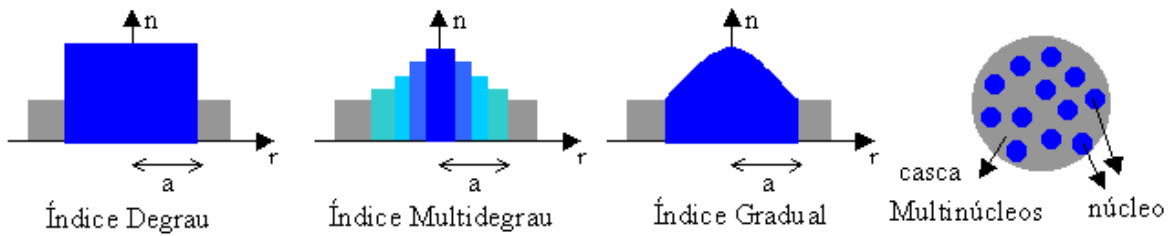


Figura 2.5 Perfis de índices de refração das FOP (raio do núcleo = a).

Em telecomunicações, as FOP com maior disponibilidade comercial são as de perfil ID e IG. O tipo de perfil é fortemente responsável pelo alargamento sofrido pelos pulsos luminosos ao longo da fibra. Tanto para as fibras de vidro quanto para as FOP é fundamental o conhecimento sobre o perfil refrativo (ZUBIA, 2001).

Em geral as FOP ID são aplicadas para transmissão de dados, guia de imagem e iluminação.

Devido à alta dispersão presente nas FOP ID, foi desenvolvida a fibra FOP IG cuja distribuição de índices no núcleo apresenta um perfil parabólico, compensando os efeitos da dispersão. Este fator é o que torna as fibras plásticas IG a solução mais apropriada para a comunicação de dados entre computadores e redes locais *LANs* (*Local Area Network*) (OLIVEIRA, 2004).

2.3.3.1 FOP Fluorada IG - Lucina™

Dentre as FOP desenvolvidas se destaca a FOP perfluorada índice gradual (FOP PF IG) denominada de Lucina™, marca registrada a *Asahi Glass*. É feita a partir de um polímero perfluorado, marca *Cytop™* (*Cyclic Transparent Optical Polymer*). O *Cytop* foi uma inovação no campo dos polímeros fluorados. Possui morfologia amorfa proporcionando uma notável alta transparência óptica de 95%, baixo índice de refração; 1,34, alta estabilidade térmica; Tg de 108° e temperatura de decomposição acima de 400°C, além de possuir excelentes propriedades químicas, elétricas e de superfície, típicas dos polímeros fluorados

convencionais. A estrutura molecular é apresentada na Figura 2.6 (AGC Co, 2011; MUROFUSHI, 1996).

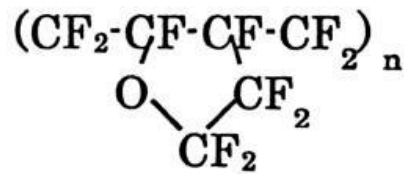


Figura 2.6 Estrutura molecular do polímero amorfo perfluorado (PF) – Cytop (AGC Co, 2011).

A FOP Lucina™ utiliza perfil de índice de refração gradual parabólico, ou seja, os raios transmitidos alcançam a extremidade final da fibra ao mesmo tempo, sendo que as diferenças de tempo de transmissão são praticamente eliminadas. Comparada com as perdas por atenuação espectral do PMMA, as FOP de polímeros perfluorados possuem duas características marcantes. Primeiro que o espectro óptico vai de 650 a 1300 nm, isto é, as perdas próximas a região do infravermelho são bem inferiores às do PMMA ou outros polímeros não fluorados. A perda óptica por absorção devido à vibração carbono-hidrogênio, como é comum no PMMA, não ocorre no polímero perfluorado (KOIKE, 2000). Segundo que a atenuação pode chegar a menos de 50 dB/km, permitindo distâncias de até 1 km para velocidades de transmissão de 1,2 Gbps. Exemplos de aplicações são FOP Lucina™ instaladas em prédios no Japão, principalmente para FTTH (*fiber-to-the-home*) em novos condomínios, aumentando seu uso em escritórios e centro de dados devido à facilidade de manuseio e instalação (NARITOMI, 2006).

Na Figura 2.7 é mostrada a estrutura da FOP Lucina™ com 500 µm de diâmetro total sobre a proteção externa, sendo 120 µm do núcleo composto pelo Cytop e dopante.

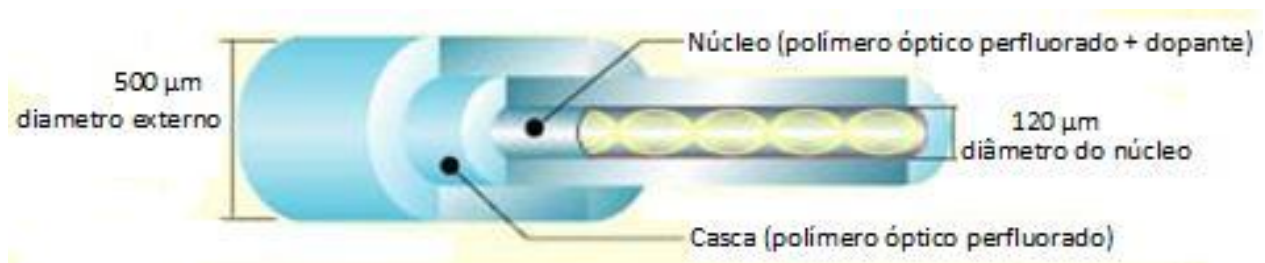


Figura 2.7 Estrutura da FOP Lucina™. Núcleo com perfil de índice de refração parabólico. (AGC Co, 2011).

2.4 ATENUAÇÃO OU PERDA ÓPTICA

No contexto das comunicações ópticas, a atenuação ou perda óptica representa a perda de potência enquanto o sinal luminoso trafega ao longo de uma fibra óptica, sendo o resultado dos fenômenos de absorção, espalhamento e irradiação presentes no guia de onda. Além desses fatores, a atenuação está relacionada às perdas causadas pela contaminação por impurezas que o material da fibra experimenta durante o processo de fabricação (POWERS, 1999). Entre elas, estão a absorção causada por contaminantes metálicos e orgânicos (presença do grupo hidroxila OH-) e a absorção provocada por partículas de poeira, micro fraturas, bolhas, falta de homogeneidade do material, e outras imperfeições estruturais. Curvas ou torções na fibra podem ocasionar refração da luz para fora do núcleo. Os mecanismos para essas perdas podem ser bastante complexos. Por exemplo, quando uma fibra é dobrada, há alterações de geometria, além disso, as tensões induzem a uma birrefringência³ (KUZYK, 2007).

Cada mecanismo de perda ou atenuação contribui de forma independente para o montante total da atenuação na fibra. Esta atenuação total varia com o comprimento de onda e, portanto, sua medida é feita em função deste. Para fibras ópticas, é interessante a avaliação em termos de atenuação ou perdas de transmissão por comprimento de fibra, usualmente dada em dB/km (OLIVEIRA, 2004).

A Tabela 2.2 apresenta os valores de perdas ou atenuação mínima, a título de comparação, para as fibras de diferentes materiais de núcleo (POWERS, 1999).

³ Birrefringência ou birrefração é um fenômeno que consiste na formação de dois raios refratados a partir de um único raio inicial incidente. Observado principalmente nos cristais (Roditi, 2005).

Tabela 2.2 Atenuação em fibras com diferentes composições de núcleo (POWERS, 1999).

	Material	Atenuação	n_1/n_2	NA
Fibras poliméricas	PMMA	55 dB/km @ 538nm	1,492/1,417	0,47
	PS	330 dB/km @ 570nm	1,592/1,416	0,73
	PC	600 dB/km @ 670nm	1,582/1,305	0,78
	CYTOP	16 dB/km @ 1310nm	1,353/1,34	---
Fibra de vidro	Sílica	0,5 dB/km @ 1310nm		

A Figura 2.8 mostra a atenuação espectral para diferentes materiais usados para o núcleo de FOP de: PMMA, PMMA deuterado (PD-PMMA), CYTOP e Policarbonato (PC) e a Figura 2.9 apresenta a atenuação espectral da FOP Lucina™.

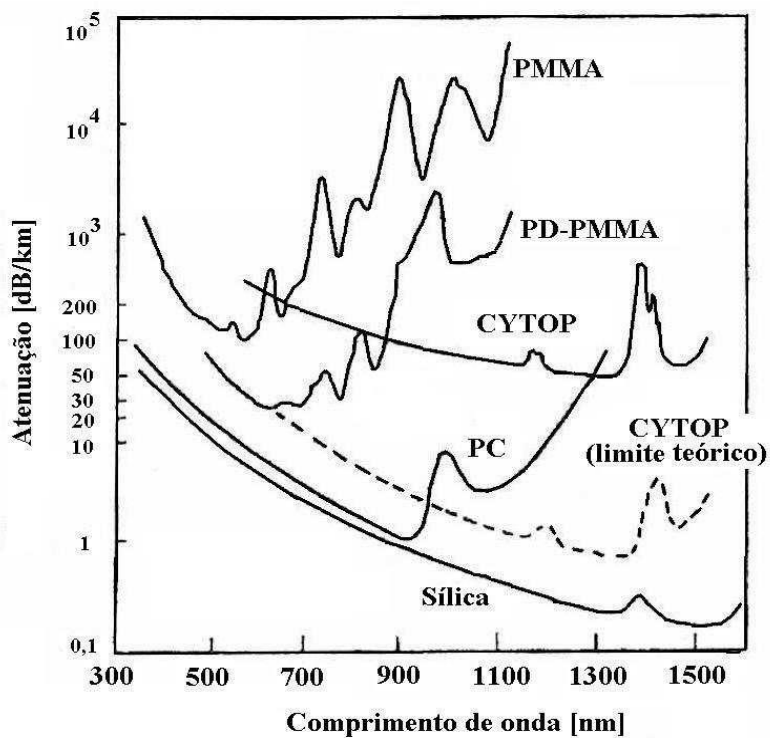


Figura 2.8 Atenuação espectral de fibras ópticas feitas de diferentes tipos de materiais (MUNISAMI 2006).

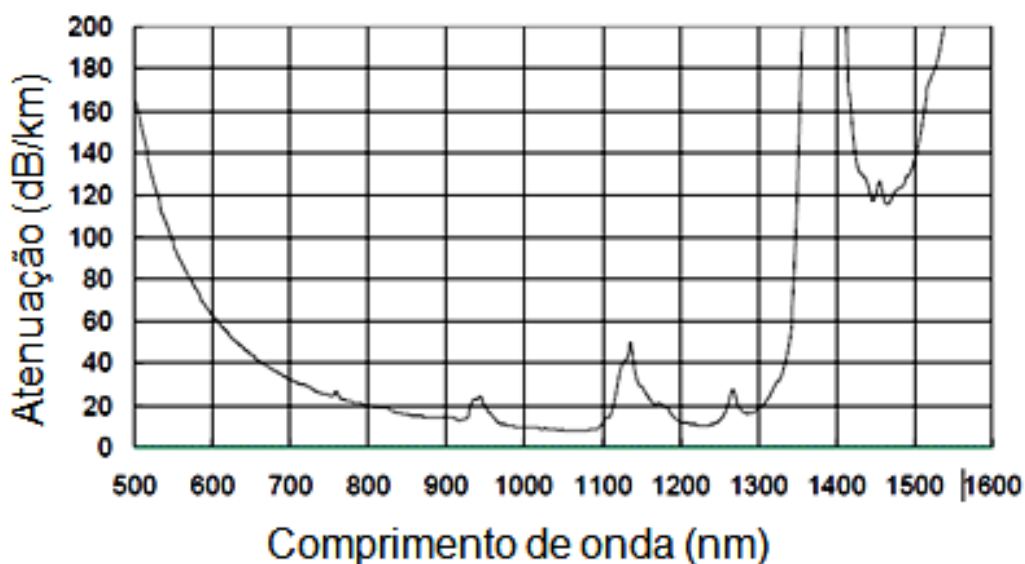


Figura 2.9 Atenuação espectral da FOP Lucina™.

O PMMA apresenta sua menor atenuação na região do visível, no comprimento de onda de 550 a 650 e aumenta bruscamente perto da região do infravermelho. Isso é devido à perda por absorção intrínseca da vibração do estiramento da ligação carbono-hidrogênio (C-H). Contudo o limite de atenuação teórica do PMMA, como material de FOP, está em torno de 100 dB/km no comprimento de onda de 650 nm. Trabalhos com núcleo de PMMA deuterado mostraram redução das perdas para 20 dB/km no comprimento de onda em 680 nm; isto é, a substituição do átomo de H por deutério, reduz a intensidade da vibração da ligação C-H na região do espectro visível e desloca a atenuação da luz para a região do infravermelho. No caso do Cytop, como não há ligação C-H, a perda por absorção intrínseca diminui significativamente, sendo de 10 dB/Km na faixa de 800 a 1300 nm, verificado, também, pelo gráfico de atenuação espectral da FOP Lucina™. As baixas perdas das FOP feitas de Cytop verificadas na região do infravermelho permitem que estas fibras usem fontes de luz (LED, LASER) no mesmo comprimento de onda (1310 nm) usado nas fibras de sílica, facilitando o uso destas fibras em sistemas que usem ambos os tipos de fibras. Entretanto a implantação das FOP deuteradas e fluoradas é limitada devido ao custo dos materiais da fibra (YU, 2006).

A Tabela 2.3 mostra os limites teóricos para os diferentes fatores de perdas e os limites de atenuação total para as FOP fabricadas com PMMA, PS e CYTOP para os comprimentos de onda de 568, 672 e 1300 nm, respectivamente.

Tabela 2.3 Fatores de perdas e limites de atenuação teóricos para FOP (ZUBIA, 2001).

Fator de perda [dB/km]	PMMA (568 nm)	PS (672 nm)	CYTOP ² (1300 nm)
Absorção	17	26	10
Espalhamento Rayleigh	18	43	2
Imperfeições estruturais	20	45	4
Perda total	55	114	16
Atenuação limite teórica	35	69	12

A atenuação da luz injetada na fibra óptica em função do comprimento de onda é representada graficamente pelo espectro óptico, extremamente útil para identificar as regiões nas quais o material do qual a fibra óptica é feita apresenta atenuação mínima. Estas regiões são denominadas de “janelas ópticas” e auxiliam na escolha do melhor comprimento de onda a ser utilizado (KUZYK, 2007).

Geralmente, a faixa de comprimentos de onda de interesse para as FOP compreende região de ondas de luz visível, de 400 nm a 700 nm. As fibras de sílica não são boas transmissoras na região visível porque atenuam muito as ondas, embora a atenuação é muito menor do que nas FOP. No entanto, na região de infravermelho existem faixas de frequências onde a sílica é bastante eficiente para a transmissão.

A Figura 2.10 identifica as janelas de mínima atenuação na transmissão em diferentes comprimentos de ondas na FOP ID com casca de 10 µm de polímero fluorado. Os menores valores de atenuação para FOP ID com núcleo de PMMA e casca fluorada ocorrem em 520 nm (verde), 560 nm (amarelo), e 650 nm (vermelho).

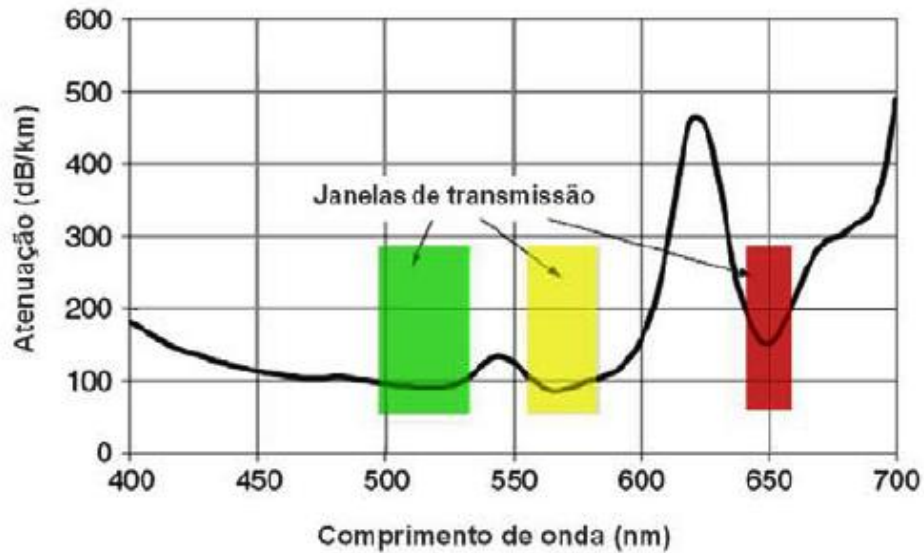


Figura 2.10 Atenuação espectral da FOP ID de núcleo de PMMA e casca de (10 μ) de polímero fluorado (MENDEZ, 2007).

Nas aplicações em comunicações ópticas, o objetivo principal é obter alcances cada vez maiores, o que implica em atenuações mais baixas possíveis. A tecnologia das FOP vem se desenvolvendo no sentido de reduzir continuamente as perdas de transmissão até o chamado limite fundamental (ou limite de atenuação teórico), determinado pela absorção intrínseca do material do qual a fibra é feita (OLIVEIRA, 2004).

2.5 CONSIDERAÇÕES REOLÓGICAS NO PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

A reologia de polímeros é a ciência que estuda o fluxo e a deformação de materiais poliméricos (BRETAS, 2005). Relaciona as causas e efeitos ligados à tensão, deformação e tempo. A tensão é definida como força atuando em uma área, enquanto a deformação é o deslocamento relativo entre dois pontos (alteração da distância entre pontos) em qualquer direção (x,y,z). O tempo determina com qual frequência ocorre a deformação. Existem 3 tipos de deformações:

1. Por cisalhamento simples – ocorre deformação pela mudança de forma, sem alterar o volume;
2. Por compressão ou dilatação – ocorre variação do volume e não da forma;

3. Combinação dos anteriores – há alteração da forma e mudança no volume quando são aplicadas tensões tangenciais e normais em uma área do corpo.

Em fluidos, como os polímeros fundidos, ocorre deformação cisalhante quando estes escoam em canais de matrizes, moldes e roscas (MANRICH, 2005).

O processamento é um fator determinante na qualidade do produto fabricado. Por isso para se obter um bom processamento é necessário o entendimento do comportamento reológico do polímero (BRETAS, 2005; MANRICH, 2005). Teorias são utilizadas para interpretar os resultados experimentais do comportamento reológico de diferentes materiais poliméricos. A maioria desses materiais exibe características viscoelásticas (dissipam e armazenam todo o trabalho externo aplicado) apresentando comportamento reológico tanto de sólidos elásticos como de líquidos viscoso. Contudo, durante o processamento, muitas vezes há predominância da característica viscosa, portanto os efeitos de elasticidade na solução do campo de escoamento podem ser ignorados e utilizam-se apenas equações constitutivas simplificadas que descrevem somente o comportamento viscoso do polímero.

Experimentalmente, a maioria dos polímeros fundidos apresenta comportamento Newtoniano (viscosidade constante independente da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$) quando as taxas de cisalhamento a ele impostas são muito baixas ou quando são muito elevadas. A taxas de cisalhamento intermediárias a viscosidade é não-Newtoniana. Tanto a viscosidade Newtoniana como a não-Newtoniana quantifica a resistência ao fluxo do material. Tipicamente a viscosidade (η) dos polímeros fundidos diminui em função da taxa de cisalhamento, conforme observado na Figura 2.11.

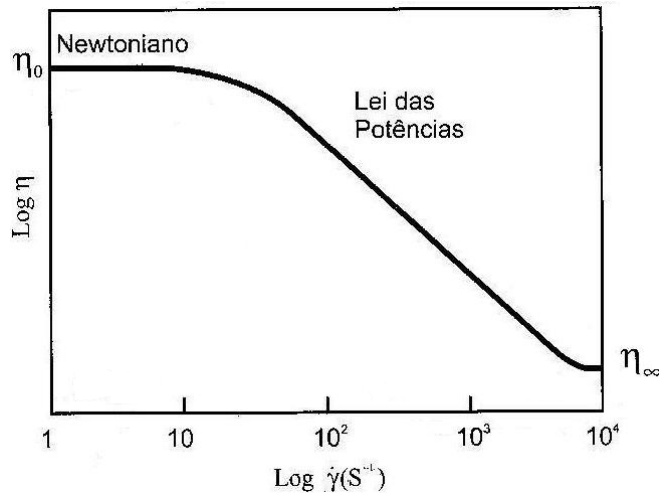


Figura 2.11 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento em polímeros (BRETAS, 2005).

Na região entre η_0 e η_∞ determinada região a viscosidade pode ser representada pela chamada Lei das Potências, expressa por:

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{Equação 2.4}$$

Onde:

m = índice de consistência

n = índice da Lei das Potências

O valor de n representa a “pseudoplasticidade” do polímero. Quando $n=1$, a equação fica equivalente a do fluido Newtoniano, já que a viscosidade torna-se constante. Quando $n < 1$, o polímero possui comportamento pseudoplástico, ou seja, a viscosidade diminui com o aumento do cisalhamento. Se $n > 1$ a viscosidade aumenta com a taxa de cisalhamento e o polímero apresenta comportamento dilatante. A Figura 2.12 apresenta as relações entre η e $\dot{\gamma}$ observadas em materiais poliméricos:

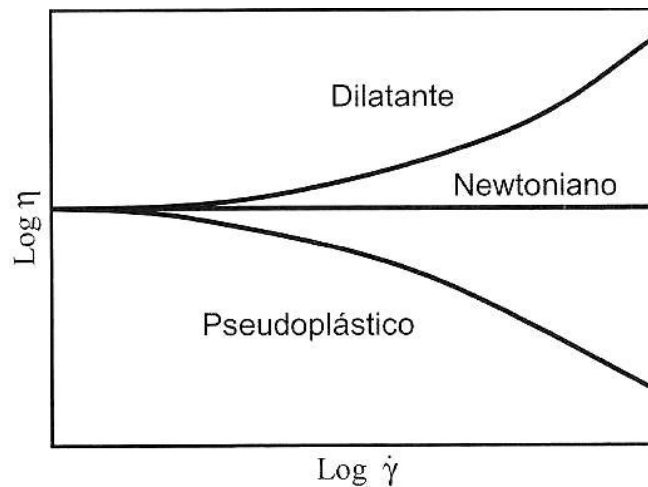


Figura 2.12: Relações entre η e $\dot{\gamma}$ observadas polímeros (intervalo entre η_0 e η_∞) (BRETAS, 2005).

Para determinação da taxa de cisalhamento na parede de um tubo, como por exemplo, em canais de alimentação de injeção, no capilar do reômetro capilar e em matrizes tubulares, para fluidos não-Newtonianos é aplicada a Equação 2.5, considerando que o polímero fundido se comporta como um fluido da Lei das Potências (BRETAS, 2005):

$$\dot{\gamma}_R = \left(\frac{1+3n}{4n} \right) \cdot \frac{U}{R} \quad \text{Equação 2.5}$$

Onde:

$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento

n = índice da Lei das Potências

U = velocidade média do polímero extrudado

R = raio do capilar

Para fluido Newtoniano o valor absoluto da taxa de cisalhamento na parede do capilar pode ser calculado através da Equação 2.6:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R_c^3} \quad \text{Equação 2.6}$$

Onde:

$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento

Q = vazão

R_c = raio do capilar

2.5.1 Massa Molar e Distribuição da Massa Molar

As propriedades reológicas dos polímeros variam com o efeito do peso molecular ou massa molar (equações 2.7, 2.8 e 2.9) e a distribuição das massas moleculares (DMM). As massas moleculares e a DMM irão influenciar na quantidade de novelos (ou nós) que as macromoléculas formam entre si. O polímero no estado fundido é um conjunto de macromoléculas, cada uma com uma dada massa molar e comprimento diferente, com conformação aleatória, que pode ser considerado movimentando-se na forma de nós ou enovelando-se a outras macromoléculas. Quanto maior a massa molecular, maior a possibilidade desses nós e quanto maior a DMM, menor essa probabilidade (BRETAS, 2005).

$$Mn = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\text{massa total do sistema polimérico}}{\text{número total de moléculas do sistema}} \quad \text{Equação 2.7}$$

Onde:

Mn é a massa molar de todas as cadeias, dividida pelo número total de cadeias.

N_i representa o número de moléculas “i” de massa molar M_i .

A Mw é outra maneira de se calcular a massa molar média, considerando a massa das cadeias poliméricas o mais importante. Assim, a massa molar de cada fração contribui de modo ponderado para o cálculo da média (CANEVAROLO, 2006).

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad \text{Equação 2.8}$$

A M_z (equação 2.3) é mais sensível às frações de mais alta massa molar do que às demais médias de potência inferior. Cada molécula contribui em proporção ao cubo de sua massa (CANEVAROLO, 2006).

A razão (M_w/M_n) é definida como polidispersão ou polidispersividade. Quando $M_w=M_n$ tem-se um polímero monodisperso, ou seja, todas as cadeias têm o mesmo comprimento (BRETAS, 2005).

A massa molar Z- média (M_z) é expressa por:

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad \text{Equação 2.9}$$

A Figura 2.13 apresenta uma curva típica de DMM.

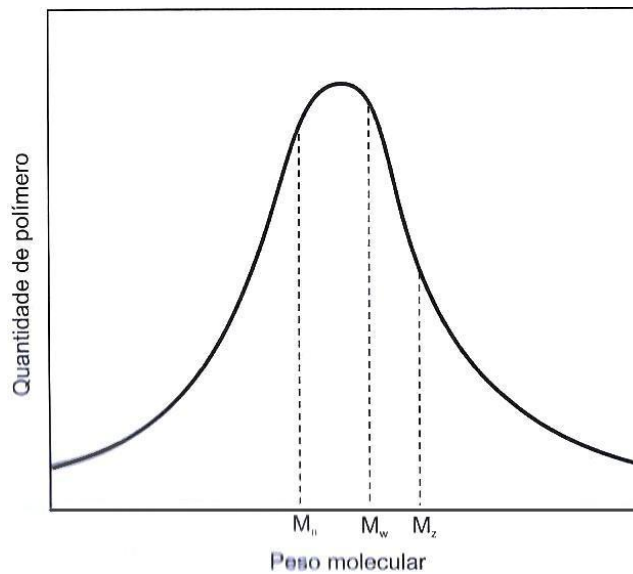


Figura 2.13: Curva típica de distribuição de peso molecular de um polímero, indicando os pesos moleculares médios M_n , M_w e M_z (BRETAS, 2005).

2.5.2 Orientação das Moléculas Poliméricas

No estado amorfo as moléculas da massa polimérica tendem a se configurarem de maneira enovelada com formato elíptico e se enroscam umas as outras, gerando várias interações intermoleculares. Se forem afetadas por forças ou tensões externas ocorre o desequilíbrio dessa configuração. As moléculas, sob tensão cisalhante, deslizam umas sobre as outras no sentido da tensão e se orientam. Assim orientadas elas estão instáveis e permanecem em movimento. Se a tensão for removida, as moléculas voltam ao estado desorientado em um tempo que depende do grau de mobilidade da massa conhecido como tempo de relaxação ou recuperação (MANRICH, 2005). A Figura 2.14 apresenta o estado em equilíbrio e o orientado das moléculas.

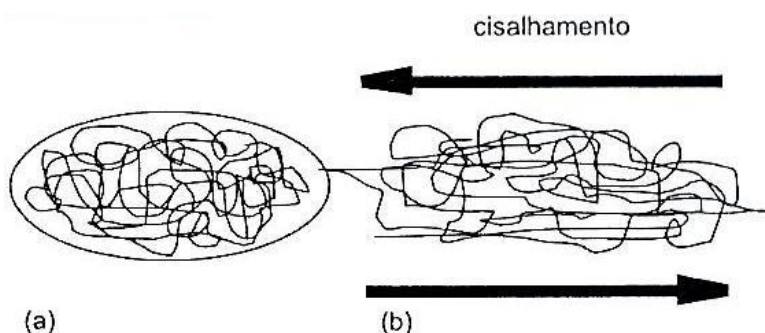


Figura 2.14: Configuração das moléculas no estado (a) desorientado e (b) orientado (MANRICH, 2005).

A orientação molecular modifica as propriedades mecânicas, ópticas e até mesmo a resistência química a produtos e à irradiação UV. O processamento dos polímeros (por exemplo, moldagem por injeção, extrusão, calandragem) gera orientação molecular que comanda a maioria das propriedades do produto final (MANRICH, 2005). Para filmes e fibras ocorre melhoria nas propriedades na direção do estiramento.

2.5.3 Índice de Fluidez (IF)

O valor do IF é o peso que flui pelo capilar durante 10 minutos (g/10min). O equipamento para medida do IF consiste de um barril aquecido com um pistão

acionado por um peso padrão. O polímero flui por um capilar também padronizado.

O IF serve como padrão para classificação de resinas quanto ao processamento e aplicação. Baixos valores de IF estão relacionados a altos valores de viscosidades do polímero naquela temperatura e taxa de cisalhamento. Por isso, o IF é uma medida isolada do comportamento reológico de uma resina e pode ser interpretada de maneira inadequada, ainda mais porque o teste é realizado a baixas velocidades e os processos ocorrem a taxas de cisalhamento que podem ser até 10^3 vezes maiores (MANRICH, 2005). O método do IF é determinado pela norma ASTM D1238 e o ISO 1133.

2.5.4 Inchamento do Extrudado

É um efeito viscoelástico caracterizado pelo aumento do diâmetro do extrudado em relação ao diâmetro da matriz ou capilar (Figura 2.15). O polímero, ao ser deformado por cisalhamento entre as paredes da matriz, tem suas cadeias orientadas na direção do fluxo ao mesmo tempo em que tenta recuperar essa deformação elástica ainda dentro da matriz. Quando o fundido sai da matriz, o movimento *browniano*, o qual provoca emaranhamento e reemaranhamento, faz com que as macromoléculas tendam a voltar às suas conformações aleatórias de equilíbrio, causando encolhimento longitudinal e expansão lateral (MANRICH, 2005; BRETAS, 2005).

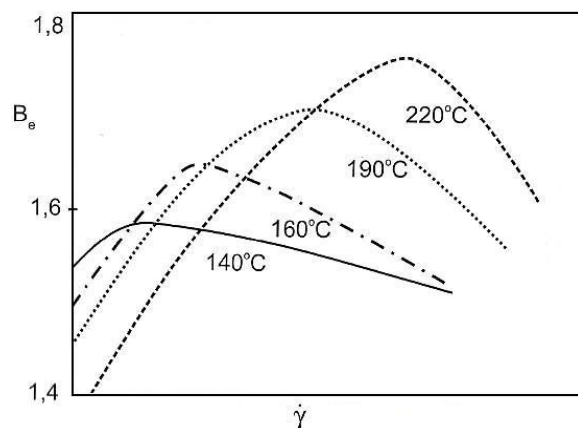


Figura 2.15: Inchamento do extrudado B_e em função da taxa de cisalhamento a diferentes temperaturas (BRETAS, 2005).

O inchamento do extrudado (Equação 2.10) aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento até um limite próximo a taxa de cisalhamento crítica, se for superior a esse limite, o inchamento do extrudado diminui (BRETAS, 2005).

$$Be = \frac{De}{Dc} \quad \text{Equação 2.10}$$

Onde:

Be = inchamento do extrudado

De = diâmetro do extrudado

Dc = diâmetro do capilar ou matriz

A uma taxa fixa de cisalhamento o inchamento do extrudado:

- decresce com a temperatura, mas a razão de inchamento Be aumenta com a temperatura;
- diminui com o aumento do comprimento da matriz (L).

Quanto maior for o tempo de residência do polímero dentro da matriz menor o inchamento do extrudado (BRETAS, 2005).

2.5.5 Fratura do Fundido

A fratura do fundido é caracterizada pelo surgimento de extrudados irregulares, com diferentes formatos (Figura 2.16). Ocorre acima de uma taxa de cisalhamento crítica. O valor da tensão crítica é em torno de 0,1 e 1 MN/m² para a maioria dos polímeros. A taxa de cisalhamento crítica aumenta:

- com a temperatura;
- com o aumento da razão entre o comprimento da matriz e seu diâmetro (L/D) (BRETAS, 2005).

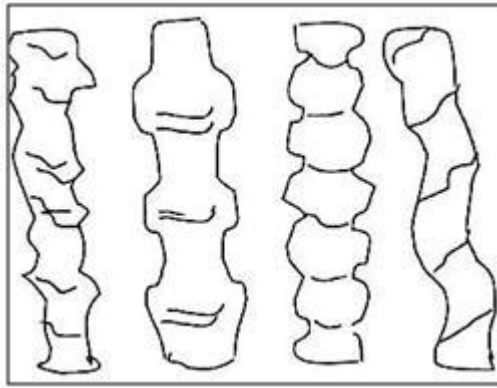


Figura 2.16: Exemplos de fraturas do fundido (MANRICH, 2005).

Muitas vezes a fratura do fundido ocorre, mas não é bem visível porque a massa polimérica em contato com as paredes lisas da matriz pode ser extrudada com um perfil de aparência não irregular. Nesse caso pode existir solda (junção do fluxo polimérico) mal formada no local da fratura do fundido, que futuramente irá comprometer o desempenho do produto final através da propagação de trincas (MANRICH, 2005).

Em altas velocidades de processamento a fratura pode não ocorrer devido ao escorregamento acentuado da massa polimérica pela matriz, diminuindo significativamente o valor da taxa de cisalhamento. Isso permite a produção de fios e monofilamentos, assim como recobrir fios e cabos. Aditivos, como deslizantes ou lubrificantes, em geral fluorados, fazem diminuir a fratura do fundido (MANRICH, 2005).

2.5.6 Pele de Cação ou Tubarão

Esse defeito se apresenta pela irregularidade superficial que se forma perpendicular à direção do fluxo e pela falta de lisura em um perfil extrudado. O grau de rugosidade depende de fatores como temperatura, grau de escorregamento do polímero na matriz ou polimento da matriz (MANRICH, 2005).

Sugere-se que a pele de cação aconteça devido à falta de adesão do fundido nas paredes da matriz, principalmente na saída, aonde a pressão hidrostática chega a ser nula. A boa adesão e adição de aditivos ajudam a diminuir

ou prevenir o defeito. Assim como o arredondamento dos lábios da matriz, lábios lubrificados com PTFE e polímeros aditivados (LLDPE com lubrificantes do tipo fluoropolímeros). A Figura 2.17 mostra a saída da massa polimérica da matriz e a região que provoca a rugosidade na superfície do extrudado (MANRICH, 2005).

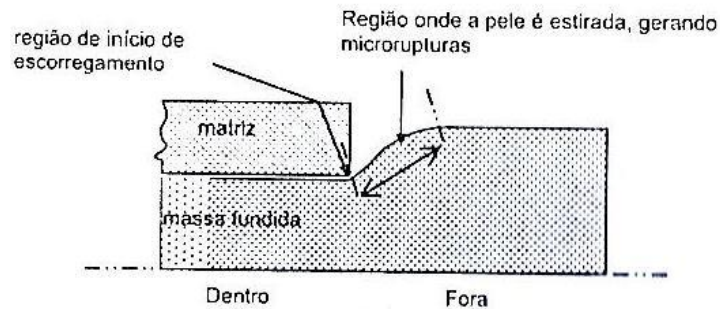


Figura 2.17: Pele de cação: aspereza gerada pela ruptura da pele externa na saída da matriz (MANRICH, 2005).

O perfil de velocidades se altera na saída da matriz, ocorrendo aceleração das camadas mais próximas à parede da matriz; a componente elástica do fundido permite o aparecimento de forças de tensão perto da superfície podendo causar a pele de cação. Ainda que não seja consenso entre os pesquisadores a influência do material com o qual a matriz é construída afeta significativamente o aparecimento da pele de cação. A pele de cação aumenta com o decréscimo da distribuição de massas moleculares (BRETAS, 2005; MANRICH, 2005).

2.6 TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO

Na fabricação das FOP as principais técnicas consideradas são: o processo de coextrusão do núcleo e casca da fibra e o processo de estiramento (puxamento) de uma preforma já contendo núcleo/casca (EMSLIE, 1988; KOIKE, 1991; THEIS, 1992; LEVIN, 1993; BARTOLI, 1996).

Ao contrário da FOP IG, a FOP ID é produzida por coextrusão de dois componentes de diferentes índices de refração sendo esse o método mais utilizado na preparação comercial. PMMA e PS são normalmente usados como

núcleo. O índice de refração do material da casca deve ser menor do que o do núcleo em torno de 2-5%. Polímeros a base de flúor, poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF e copolímeros fluorados possuem baixo índice de refração e boa processabilidade por isso têm sido usados como casca (CHOI, 2004).

2.6.1 Estiramento de Preforma

A principal vantagem desse processo é a possibilidade de se obter fibras com diferentes perfis de índices de refração que são reproduzidos pelo estiramento da preforma já contendo a estrutura núcleo/casca. Permite a produção de estruturas de guias mais complexas do que as convencionais FOP ID comumente produzidas por esse método (KUZYK, 2007).

O tarugo do polímero (ou preforma), o qual foi polimerizado em massa, em condições limpas, é gradualmente aquecido por um forno cilíndrico (EMSLIE, 1988) amolecendo o polímero para permitir seu estiramento. A temperatura de processamento é de 200 a 250°C. A Figura 2.18 ilustra o esquema de uma torre de puxamento de preforma. A casca pode ser previamente incorporada na preforma ou aplicada durante o processo (KUZYK, 2007).

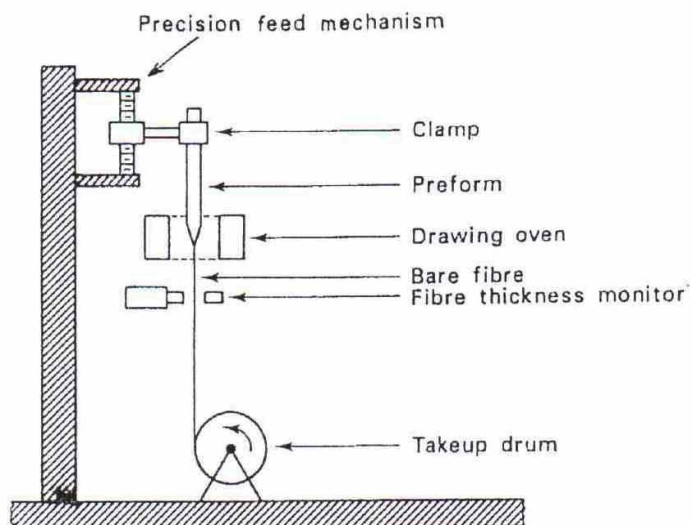


Figura 2.18 Representação do processo de estiramento de uma preforma (EMSLIE, 1988).

O forno é o elemento chave no sistema de puxamento da fibra óptica, pois o aquecimento precisa ser o mais uniforme possível. Se a preforma é muito larga, ou o aquecimento ineficiente, é necessário suprir o forno com uma secção de pré-aquecimento (MARYANNE, 2006).

Baixas atenuações podem ser obtidas desde que o polímero não fique prolongadamente exposto a altas temperaturas, ou a tensões mecânicas, que induzam a degradação (KUZYK, 2007).

O processo de estiramento requer materiais livres de resíduos de voláteis da síntese da preforma e de impurezas. Uma importante característica do polímero é a massa molecular. Se a massa molecular é muito baixa, o polímero se torna “líquido” durante o processo de estiramento, devido à tensão superficial, quebrando-se em partes. Se a massa molecular é muito alta, as cadeias são muito longas para fluírem. O resultado é que o polímero fica borrachoso mesmo que a temperatura seja suficiente para causar a decomposição do material. A massa molecular ideal permite que o material flua sem gotejar. Na fabricação do polímero um agente modificador de cadeias é utilizado para controlar a massa molecular (KUZYK, 2007).

2.6.2 Polimerização Interfacial de Gel

A técnica de polimerização interfacial de gel foi desenvolvida por Koike, da Universidade de Keio. Para fabricação da POF IG, primeiro é produzido um tubo de PMMA. Esse tubo é preenchido com uma mistura de monômero de MMA e dopante (bromobenzeno - BB). A parede interna do tubo de PMMA é ligeiramente aquecida, em torno de 80°C, resultando em uma camada de gel e na aceleração da polimerização. O processo de polimerização para o núcleo ocorre a uma velocidade de 50 min⁻¹ e a temperatura de 95 °C por 24 horas. O processo com dopante envolve a inserção de pequenas moléculas entre as longas cadeias do material do núcleo, o que aumenta o índice de refração. As moléculas menores do monômero conseguem mais facilmente se difundirem para essa camada de gel, de modo que a concentração aumente gradualmente para o meio do tubo. Portanto o perfil do índice de refração é formado de acordo com o gradiente de

concentração (KOIKE, 1991). O processo da polimerização interfacial de gel está ilustrado na Figura 2.19.

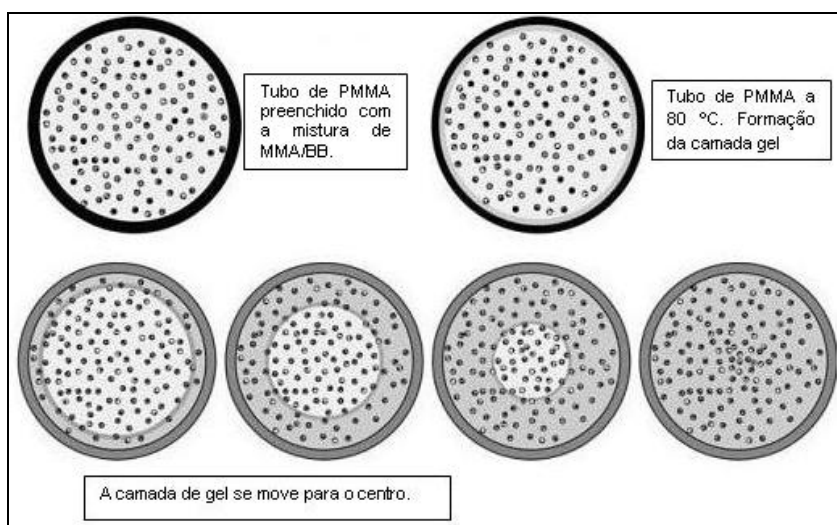


Figura 2.19: Formação do perfil IG pela técnica de polimerização interfacial de gel. (MÉNDEZ 2007).

No caso do vidro de sílica, a variação do índice pode ser facilmente obtida substituindo os átomos de silício por germânio, porque esses dois elementos se comportam de forma idêntica dentro da estrutura de vidro. No entanto, os componentes utilizados para FOP não permitem tal substituição simples de átomos individuais. Com a obtenção da preforma de 15 a 22 mm de espessura é possível produzir FOP de 0,2 a 1,5 mm de diâmetro através do estiramento da preforma a temperatura de 190 a 280 °C (KOIKE, 1991; MENDEZ, 2007).

2.6.3 Processamento por Extrusão e Coextrusão

No processo de extrusão são obtidos produtos conformados a partir de materiais fundidos que passam através de uma matriz a uma dada vazão, pressão e temperatura (BRETAS, 2005).

A técnica de extrusão é bastante comum para a produção de FOP do tipo multimodo ID. Fibras de alta qualidade podem ser produzidas em processos de extrusão (EMSLIE 1988; KUZYK, 2007).

A coextrusão é um processo especial de extrusão onde o produto final apresenta mais de uma camada de diferentes tipos de polímeros. É utilizada para

extrusar simultaneamente, com duas extrusoras, o núcleo e a casca da FOP (LEVIN, 1993).

O processo de coextrusão contínua simultaneamente com a polimerização do monômero (Figura 2.20) é empregado na produção da fibra *Eska*TM pela *Mitsubishi Rayon*. A característica essencial desse processo é que o monômero, contendo traços do iniciador de polimerização e agente de transferência de cadeia (modificador de massa molecular), deve ser continuamente alimentado para o reator (1) e o material da casca fluir constantemente da matriz (4). Em geral, a temperatura do reator é em torno de 150°C. Essa solução concentrada flui facilmente e é bombeada do reator para a extrusora (3) através da bomba de engrenagem (2). O polímero que chega a matriz (4) contém menos de 1% do monômero. Esse polímero do núcleo é revestido imediatamente pelo polímero produzido na outra extrusora (5) (EMSLIE, 1988).

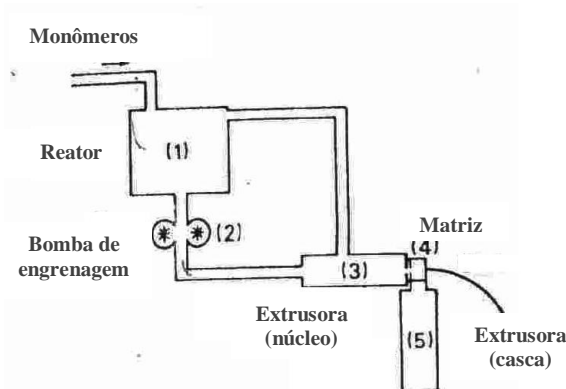


Figura 2.20 Representação esquemática do processo de coextrusão, a partir de monômeros. (EMSLIE, 1988).

Esse é um processo comercial em que se alcançam altas taxas de produção. Contudo, a principal desvantagem desse processo, fora a complexidade, é o constante contato do polímero com o metal e conseqüentemente o cisalhamento do fundido. Isso pode causar a degradação do polímero e limita o comprimento da fibra na produção. Além do que, no início do processo, monômero e polímero podem ser contaminados com impurezas ao passarem pelos equipamentos. A fibra de melhor qualidade é obtida no meio do

processo, antes de eventualmente ocorrer uma degradação dos produtos ao final do processo (EMSLIE, 1988).

No *IKV-Institut für Kunststoffverarbeitung*, também se investigou a técnica de coextrusão para produzir FOP a partir da extrusão vertical a pistão de um tarugo de PMMA de alta pureza com diâmetro de 35 mm, para obtenção do núcleo da FOP. A casca de PMMA fluorado foi obtida com uma extrusora de rosca simples, posicionada na horizontal do cabeçote da matriz de coextrusão. Na extrusão do núcleo da fibra o tarugo de PMMA é empurrado lentamente, através do cilindro aquecido com resistências elétricas, e assim vai sendo fundido. Este fundido forma o núcleo da fibra e ao entrar em um estampo ou matriz convergente de coextrusão é revestido com o material de casca (Figura 2.21). A FOP obtida foi de diâmetro de 1 mm e a espessura da camada da casca em torno de 25 a 30 μm (MICHAELI,1992).

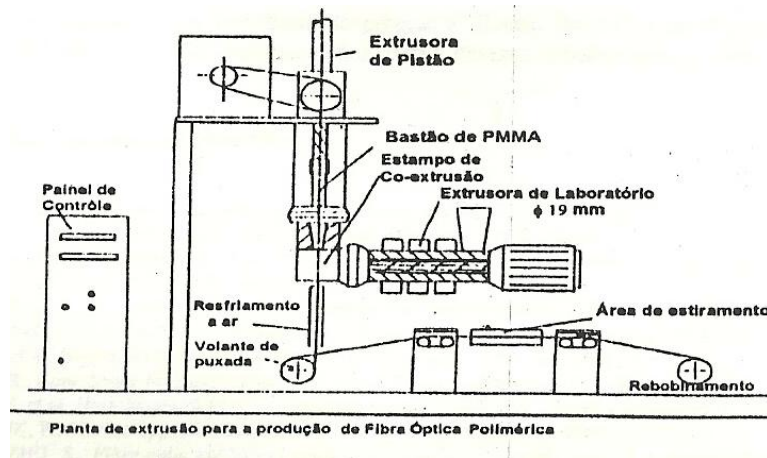


Figura 2.21: Processo de coextrusão para produção de FOP a partir de extrusão vertical, do tipo pistão, de tarugo de PMMA (MICHAELI,1992).

O diâmetro constante da fibra e a interface do núcleo com a casca são fatores importantes quanto a qualidade óptica da FOP. Irregularidade na espessura ocasiona aumento na atenuação. Essa variação de espessura pode ocorrer como resultado da geometria desfavorável do canal do fluxo da matriz e outras condições do processo. A coextrusão também está propensa a instabilidade do fluxo do polímero de revestimento (casca) em uma região de alta taxa de cisalhamento; nas paredes da matriz (MICHAELI,1992).

O processo de puxamento que sucede a extrusão também afeta as propriedades da FOP devido a orientação molecular atribuída. A elongação depende do material e dos parâmetros do processo, como por exemplo, a temperatura do fundido e a velocidade de puxamento do polímero que sai da matriz até o seu enrolamento na primeira polia (MICHAELI,1992).

Michaeli estudou o efeito da contração e tensão sob tração nas FOP em função das variáveis de processamento: temperatura do fundido entre 180° e 260°C e relação geométrica L/D das matrizes, comprimento (L) 3 e 10 mm com diâmetros (D) de 2 mm. O gráfico da figura 2.22 apresenta a contração e a Figura 2.23 a tensão sob tração, verificadas na fibra durante o puxamento.

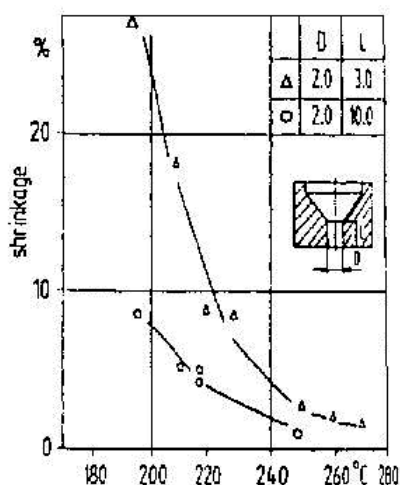


Figura 2.22: Contração relativa da FOP em função da temperatura e L da matriz.

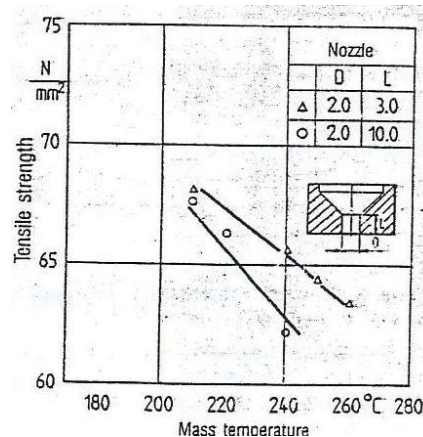


Figura 2.23 Resistência a tração da FOP em função da temperatura e L da matriz.

Verifica-se que na matriz de maior comprimento (10 mm) as FOP sofrem menor contração, resultante de um maior relaxamento das cadeias poliméricas. Os valores de tensão a tração também diminuem quando se utiliza a matriz de maior comprimento.

2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO:

2.7.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma determinada amostra em função da temperatura (varredura de temperatura) ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico) (LUCAS, 2001).

A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade programada, ou mantida a uma temperatura fixa. O mais comum para análises de polímeros é por aquecimento a velocidades na faixa de 5 a 10 °C/min. O resultado da análise é mostrado sob a forma de gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada, o percentual em massa perdido ou ganho (LUCAS, 2001).

As aplicações específicas da termogravimétrica podem ser resumidas em:

- decomposição térmica de substâncias inorgânicas, orgânicas de baixa massa molar e de polímeros: determinação da temperatura de decomposição.
- pirólise de diversas substâncias.
- determinação de umidade, teor de voláteis e de cinzas.
- estudos de degradação e higroscopicidade.
- oxidação térmica degradativa de substâncias poliméricas.
- estudos cinéticos de reações.
- curvas de adsorção e dessorção.

2.7.2 Microscopia Óptica

O microscópio óptico é um instrumento usado para ampliar e regular, com uma série de lentes capazes de distinguir através da luz, estruturas pequenas.

Dois tipos de microscópio óptico são utilizados na análise de materiais: de reflexão e de transmissão. O microscópio óptico de transmissão é bastante

utilizado na análise de materiais cerâmicos e poliméricos. Nos metais e semicondutores a penetração da luz, devido sua interação com os elétrons de condução, é muito pequena, por isso utiliza-se exclusivamente o microscópio óptico de luz refletida (PADILHA, 2004).

A resolução do microscópio óptico é determinada pelo comprimento de onda da luz visível (4000-8000 Å), que é relativamente alta. Por microscopia pode-se observar grande parte dos defeitos cristalinos e constituintes maiores que 0,5 µm (PADILHA, 2004).

2.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) ou *Scanning Electron Microscope (SEM)* permite a obtenção de informações estruturais e químicas com alta ampliação e resolução, podendo apresentar detalhes menores que 1 nm. As imagens têm alta profundidade de foco. Para análise de materiais não condutores, como os poliméricos, é depositada uma fina camada de um elemento condutor (ouro, liga de ouro-paládio, platina, alumínio ou carbono), sobre o material, para estabelecer a necessária condutividade superficial imprescindível para visualização no monitor (CANEVAROLO, 2004).

O equipamento de MEV consiste de um canhão de elétrons, o qual possui um filamento de tungstênio, um conjunto de lentes magnéticas, detectores de sinais e um sistema de processamento de imagens, operando sob vácuo. Entre a lente eletromagnética e a amostra, é interposta uma bobina de varredura que provoca um desvio do feixe de elétrons, de forma que o mesmo vai incidir sobre o objeto ponto a ponto, numa sequência determinada. Desse modo, a irradiação da amostra com elétrons provoca emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e de raios-X (CANEVAROLO, 2004).

Os detectores dos elétrons secundários e retroespalhados normalmente são utilizados para obtenção de imagens. Conforme o feixe de elétrons primário percorrem a superfície, os sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações contidas na amostra. Os elétrons secundários fornecem imagens de topografia da superfície da amostra e são responsáveis pela obtenção de alta

resolução. Já os elétrons retroespalhados fornecem imagens características de variação de composição (CANEVAROLO, 2004).

Através do acessório de espectrometria dispersiva de raios-X (EDS) é possível realizar análises químicas das amostras. No EDS, quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, os elétrons mais externos dos átomos e íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro dos raios-X. A energia associada a esse elétron é medida por um detector instalado no equipamento. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no local de incidência do feixe, determinar os elementos químicos presentes na amostra (CANEVAROLO, 2004).

2.7.4 Atenuação do Sinal Óptico

O método denominado de *cut-back*, definido pela norma NBR 13491 (da ABNT), é comumente utilizado para medidas de atenuação do sinal de luz transmitida pelas fibras ópticas. Consiste em medir a potência de entrada inserida na fibra (P_1), em um comprimento inicial de fibra, e a intensidade dessa potência que sai da fibra (P_2). São feitas duas medições, mantendo inalterados os parâmetros de medidas como a intensidade do sinal e acoplamento, altera-se somente a extensão da fibra. Primeiro, a potência transmitida, P_1 , é medida para uma fibra de comprimento L . A partir da extremidade de saída é cortada uma extensão da fibra, enquanto a de entrada permanece fixa. Então, para este comprimento menor da fibra, é medida a potência da saída, P_2 . Deste modo, é possível considerar os efeitos da potência transmitida e absorvida para ambos os tipos de perdas; intrínseco e extrínseco. A atenuação é determinada conforme Equação 2.11.

$$\alpha = \frac{10}{L_1 - L_2} \log \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \quad \text{Equação 2.11}$$

2.8 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS POLÍMEROS UTILIZADOS

2.8.1 Poli(Metacrilato de Metila) – PMMA

O PMMA é um polímero termoplástico, amorfo, rígido e vítreo à temperatura ambiente. É muito utilizado em substituição ao vidro devido a sua alta transparência; atinge 92% de transmissão da luz na faixa de comprimento de onda na região do visível. Possui índice de refração de 1,49 e densidade de 1,17 - 1,20 g/cm³. Peso molecular de 10⁵ – 10⁶ (HSU, 1999; MANO, 1999).

A Figura 2.24 mostra a estrutura repetitiva, e a Figura 2.25 apresenta o gráfico de transmitância do PMMA (da marca Plexiglas V052), em função do comprimento de onda.

O PMMA, quando submetido à elevada temperatura, sofre despolimerização, produzindo o monômero MMA (CANEVAROLO, 2006).

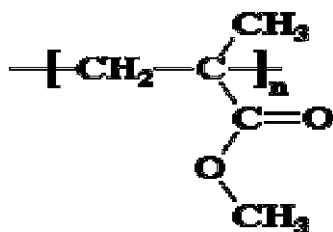


Figura 2.24: Estrutura repetitiva do PMMA.

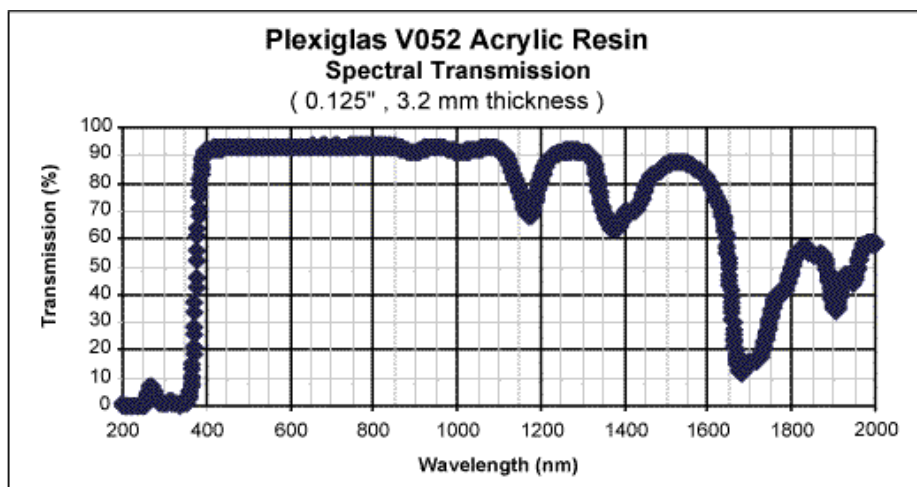


Figura 2.25: Espectro de transmissão do PMMA com espessura de 3,2 mm (ARKEMA, 2006).

2.8.2 Poli(Fluoreto de Vinilideno) – PVDF

O PVDF é um polímero termoplástico semicristalino fluorado obtido pela polimerização do fluoreto de vinilideno ($\text{CH}=\text{CF}_2$). A Figura 2.26 mostra a sua estrutura.

O PVDF apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de -34 °C e fusão (T_m) na faixa de 165 a 189 °C, dependendo da fase cristalina presente. Esta fase pode variar de 45 a 60% , de acordo com o método de preparação da amostra. Quanto a sua estrutura molecular, o PVDF é um polímero linear que apresenta dipolos elétricos permanentes (HORSFALL, 2002). A piezoelectricidade é uma de suas principais características. O efeito piezoelético consiste na produção de uma polarização elétrica em um material por meio da aplicação de uma deformação mecânica (FREIRE, 2007).

É um dos poucos polímeros semicristalinos com boa compatibilidade com outros polímeros amorfos, como o PMMA, e peculiar pela possibilidade de ser fundido no processamento. Blendas de PMMA com PVDF têm sido estudadas devido à alta compatibilidade desses materiais, custo do PMMA, propriedades ópticas e vantagens no desempenho. O PVDF e PMMA são molecularmente miscível no estado amorfo e as propriedades da mistura são altamente dependentes da quantidade do PMMA. Aumentando o teor de PMMA resulta num aumento da temperatura de transição vítrea e diminuição na temperatura de fusão do PVDF. Propriedades mecânicas do PVDF, tais como resistência ao impacto e resistência a tração diminuem drasticamente com a adição do PMMA (LI, 2009). É um fluoropolímero que pode também ser utilizado como agente de processo, efeito deslizante em processamento de polímeros por extrusão para diminuir irregularidades no produto final, como por exemplo a fratura do fundido.

Algumas características marcantes do PVDF são: resistência química, propriedades de barreira, alta pureza e boas propriedades mecânicas. Suas principais aplicações são de proteção contra a corrosão na indústria química, revestimento (coextrusão, pintura), fios e cabos (CAMPUS 5.0, ARKEMA, 2011).

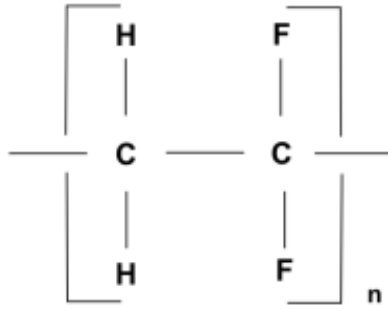


Figura 2.26: Estrutura repetitiva do PVDF.

CAPITULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

3.1.1 Poli (Metacrilato de Metila) – PMMA

O polímero utilizado para fabricação do núcleo das fibras foi o PMMA, da marca Plexiglas V052 (incolor) e o V825 (vermelho) fornecidos pela empresa Arkema Química Ltda (fichas técnica dos produtos nos Anexos I e II), usados tal como recebidos, apenas feito a secagem antes do processamento por extrusão.

As principais propriedades físico-químicas estão representadas na Tabela 3.1:

Tabela. 3.1: Características físico-químicas do PMMA.

Índice de Refração	1,49
Transmitância luminosa	92%
Massa específica	1,19 g/cm ³
Índice de Fluidez (230°C / 3.8 kg) V052	2,8g/ 10 min
Índice de Fluidez (230°C / 3.8 kg) V825	3,7g/ 10 min
Temperatura de Transição Vítreia (Tg)	105 °C

3.1.2 Poli (Fluoreto de Vinilideno) – PVDF

O PVDF fornecido, pela empresa Arkema marca Kynar 720, é próprio para processos de injeção e extrusão (ficha técnica do produto no Anexo III).

As características principais do Kynar 720 encontram-se na tabela 3.2.

Tabela. 3.2: Características físico-químicas do PVDF.

Índice de Refração	1,42
Massa específica	1,78 g/cm ³
Índice de Fluidez (230°C / 3.8 kg)	15g/ 10 min
Temperatura de Transição Vítre (10° C/min)	- 40 °C
Ponto de fusão	171 °C

3.1.3 FOP Comerciais

Para efeito de comparação foram utilizadas duas FOP comerciais que serviram como referências:

- **FOP Eska™ CK40** (da *Mitsubishi Rayon*): foram fornecidas pela empresa Domane amostras de FOP como sendo do tipo Eska CK40, que são utilizadas por essa empresa em cabos de fibra óptica conectados a um projetor de luz em projetos de decorações arquitetônicas, como em piscinas. É uma FOP do tipo índice degrau, possui o diâmetro externo de 1000 µm, núcleo de PMMA e camada fluorada de 20 µm. A abertura numérica é de 0,5. A atenuação mínima é de 200 dB/km no comprimento de onda de 650 nm. O custo atual é de U\$ 0,62 por metro ou U\$317,57 o carretel contendo 1500 m (MITSUBISHI RAYON Co., 2011).

- **FOP Lucina™** é uma fibra óptica produzida a partir de um polímero totalmente fluorado. Isso faz com que Lucina™ seja extremamente transparente a luz em um amplo espectro de 650 – 1300 nm. Essa habilidade de transmitir luz em todos esses comprimentos de onda, atualmente utilizados para transmissão óptica permite Lucina™ alcançar alta capacidade e velocidade de transmissão. Quanto a dimensões possui diâmetro externo de 500 µm e núcleo de 120 µm (AGC Co, 2011).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Secagem do PMMA e PVDF

Conforme o manual de processo para extrusão disponibilizado pelo fabricante a umidade residual do PMMA deve ser menor ou igual 0,05% para eventual eliminação de água absorvida durante o período de estocagem, evitando prováveis defeitos no produto final após o processamento. Para isso deve ser feita secagem em estufa a 88°C por 4 horas. O mesmo método foi adotado para a secagem do PVDF.

Realizou-se um estudo de umidade residual em 3 amostras de PMMA V052 e 3 amostras de V825, as quais foram pesadas antes de serem colocadas na estufa e depois a cada uma hora de secagem até a permanência total de 5 horas. Calculou-se a umidade residual de cada amostra. A equação e gráficos são apresentados no Apêndice I.

3.2.2 Processo de Extrusão por Pistão

Para fabricação da fibra de PMMA e FOP com casca de PVDF foi usada a extrusora vertical (Figura 3.1) da *Chemmat Technology inc.*, modelo 0002001, 220V, 60Hz, motor redutor modelo 4Z381A/ V:90, torque 8,7 N/m, 92 RPM, pistão de 120 mm de comprimento e 25,4 mm de diâmetro, matriz com 1 orifício de 4 mm de diâmetro e 16 mm de altura do Laboratório de Materiais Vítreos do Instituto de Física (IFGW) da Unicamp.

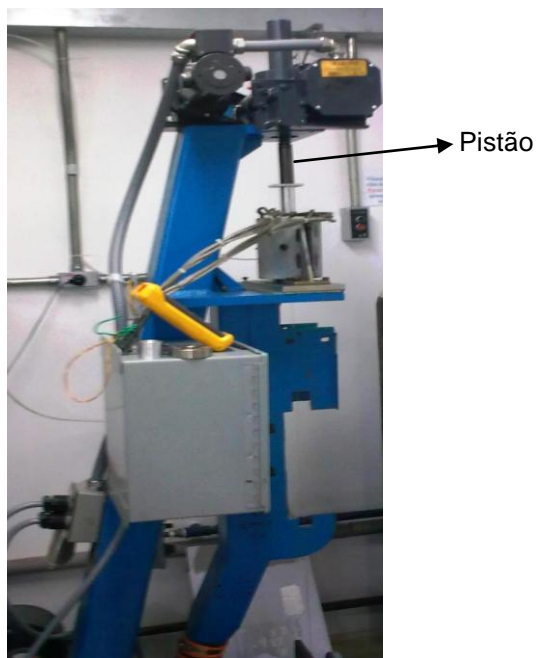


Figura 3.1: Vista lateral da extrusora vertical a pistão.

3.2.2.1 Fibra de PMMA

Primeiramente foi montado o conjunto cilindro de aço, filtro de alumínio (para eliminar possíveis bolhas no material fundido antes de passar pela matriz) e matriz. Em seguida foram inseridos, no cilindro, e compactados com auxílio de um bastão de acrílico, os grânulos de PMMA a serem extrusados. A ilustração dessa montagem verifica-se na Figura 3.2.

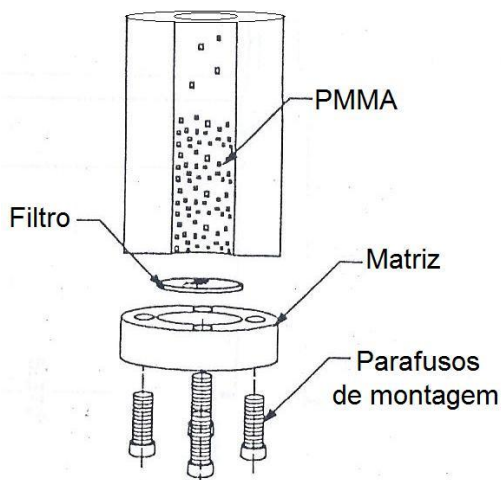


Figura 3.2: Montagem do conjunto: cilindro, filtro, matriz e polímero para o processo de extrusão.

Essa extrusão teve como finalidade o ajuste experimentalmente dos seguintes parâmetros do processo:

I- Temperatura de processamento do PMMA.

II- Velocidade de descida do pistão.

III- Velocidade de puxamento.

Para determinação do III parâmetro os cálculos foram feitos com base nas fibras que alcançaram o diâmetro em torno de 0,7 mm. Foi cronometrado o tempo de 45 segundos para completar uma volta na polia de 16 cm de diâmetro. Através da fórmula de velocidade tangencial foi calculada a velocidade da polia conforme descrito no Apêndice II.

Ajustados os parâmetros foram extrusadas novas fibras de PMMA para caracterização óptica via medidas de atenuação do sinal transmitido.

3.2.2.2 FOP – Núcleo de PMMA e Casca de PVDF

Para fabricação da FOP seguiu-se o procedimento conforme as etapas:

Etapas (I): Os grânulos de PMMA foram guiados no centro do cilindro de aço (\varnothing 25,4 mm), no momento da inserção por um tubo de acrílico (\varnothing 20 mm), Figura 3.3, e os grãos compactados com bastão acrílico (\varnothing 15 mm).

Etapas (II): Os grânulos de PVDF foram inseridos entre a parede do cilindro de aço e os grânulos de PMMA do centro e compactados com auxílio de um tubo acrílico (\varnothing 25 mm). A Figura 3.4 ilustra a disposição dos materiais dentro do cilindro.

Etapas (III): O tubo acrílico (que serviu para guiar os grãos de PMMA) foi cuidadosamente removido para que a mistura dos grânulos de PMMA e PVDF fosse a menor possível dentro do sistema.

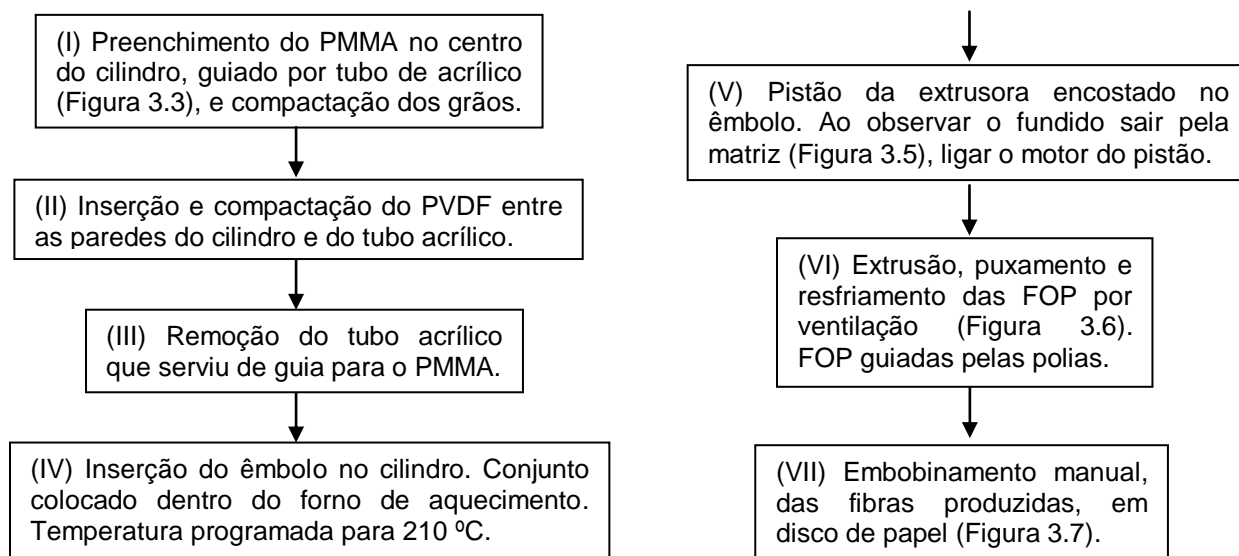
Etapas (IV): O êmbolo metálico foi inserido na parte superior do cilindro e o conjunto colocado dentro do forno de aquecimento da extrusora com a temperatura de processamento programada para 210°C. O pistão da extrusora foi abaixado até encostar-se ao êmbolo metálico.

Etapa (V): Após aproximadamente 50 minutos atingiu-se a temperatura esperada de 210 °C e ao observar o fundido sair pelo orifício da matriz (Figura 3.5) ligou-se o motor do pistão

Etapa (VI): Início do processo de extrusão. Fez-se o puxamento das fibras que foram sendo resfriadas por ventilação (ar) provida pelo equipamento (Figura 3.6). As fibras produzidas foram direcionadas pelas polias.

Etapa (VII): A última etapa foi o embobinamento manual das fibras no disco (Figura 3.7).

O Fluxograma 3.1 apresenta resumidamente as etapas do procedimento descrito da preparação dos componentes do núcleo e casca da FOP e extrusão.



Fluxograma 3.1: Sequência das etapas de processamento da FOP.



Figura 3.3: Detalhe do tubo de acrílico centralizado no cilindro de aço para inserção dos grânulos de PMMA.



Figura 3.5: Matriz com orifício de 4 mm de diâmetro (observa-se a circunferência do orifício danificada).

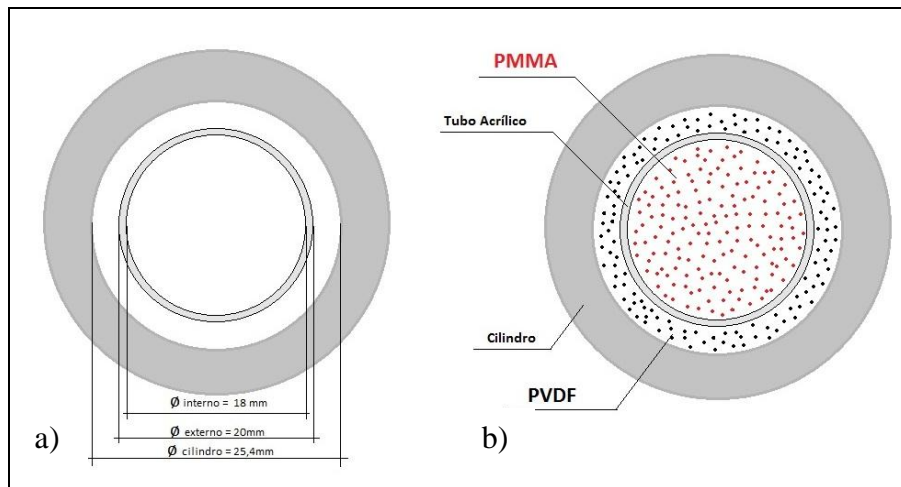


Figura 3. 4 a) Secção Transversal do cilindro de aço (\varnothing de 25,4 mm), e tubo de acrílico (\varnothing externo de 20 mm e interno de 18 mm), b) Ilustração da disposição do PMMA e PVDF no cilindro.

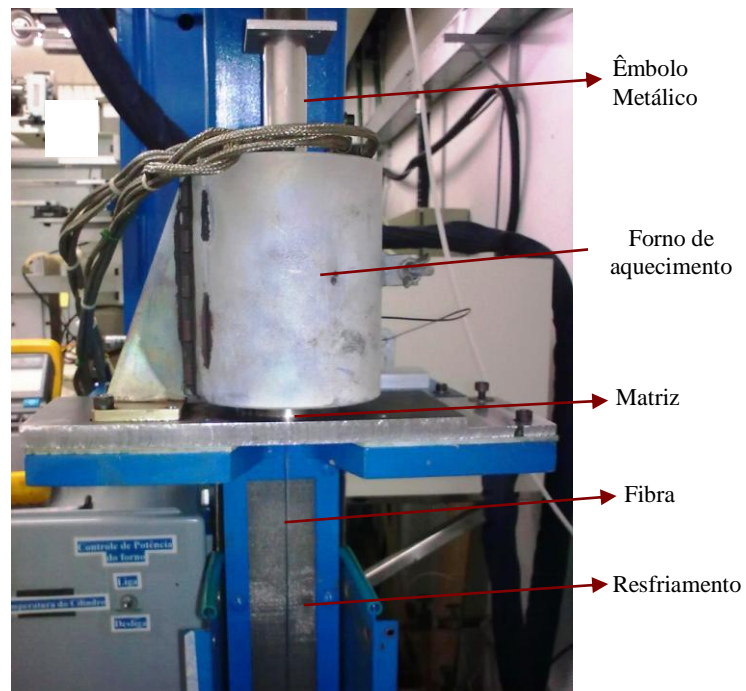


Figura 3.6: Vista frontal da extrusora em processo de extrusão da fibra.



Figura 3.7: Embobinamento da FOP extrusada.

3.2.3 CLIVAGEM E POLIMENTO DAS FIBRAS

3.2.3.1 Clivagem

A clivagem é uma etapa prévia muito importante que influencia significativamente no aumento da medida de atenuação.

Com base no artigo de Abdi et al. (ABDI, 2009), foram realizados alguns testes de clivagem nas FOP para investigar e escolher a melhor técnica. Utilizou-se lâmina de barbear (da marca Gillete) ou bisturi (*Surgical Blade* da empresa Sterile), a temperatura ambiente e a 80 °C. Outra opção de clivagem testada foi de acordo com o método descrito pela empresa Kiriama (KIRIAMA, 2011), no qual se utiliza um dispositivo de clivagem com lâmina de barbear (Figura 3.8). Optamos por substituir a lâmina pelo bisturi devido clivagens anteriores mostrarem melhores resultados quando selecionado o bisturi. As etapas desse método são:

1. Verificar se o bisturi está alinhado com a base do dispositivo de clivagem
2. Colocar o dispositivo de clivagem sob uma placa aquecedora a 70 °C. A temperatura é verificada com auxílio de um termopar (Figura 3.9).
3. Atingida a temperatura programada, inserir a FOP no canal de corte do dispositivo e deixá-la sob aquecimento por 3 minutos.
4. Com uma fita adesiva, colar as extremidades da FOP e esticá-la.
5. Abaixar a parte superior do dispositivo, em um único movimento, para efetuar a clivagem.
6. Remover a FOP do dispositivo de clivagem.
7. Inspeccionar, com auxílio de um microscópio, se há resíduos na superfície clivada da FOP. Caso afirmativo repetir o processo a partir do item 3.

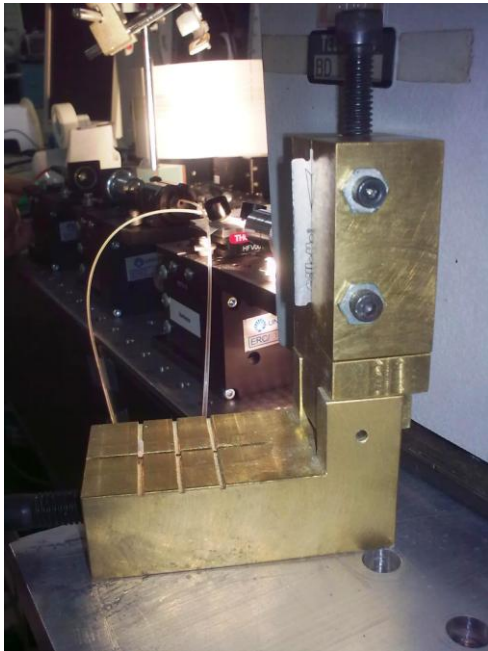


Figura 3.8: Dispositivo de clivagem.

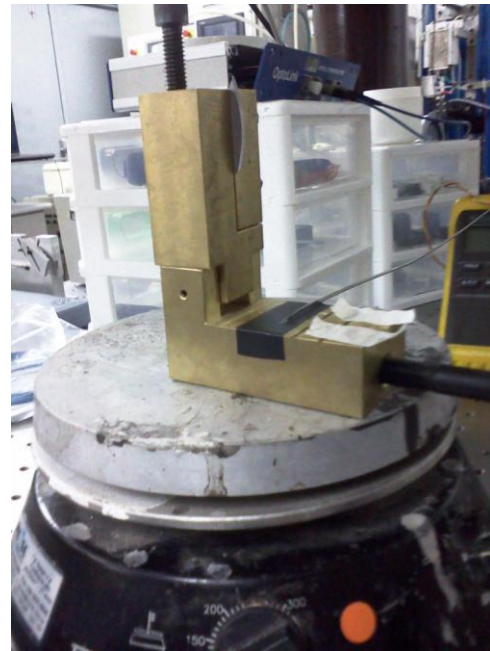


Figura 3.9: Dispositivo de clivagem sob a placa aquecedora a 70 °C.

As superfícies clivadas das amostras de FOP foram observadas no microscópio óptico do Laboratório de Materiais Vítreos, do IFGW da Unicamp.

3.2.3.2 Polimento

Para observar melhor a superfície da secção transversal das fibras e fotografá-las no microscópio eletrônico de varredura foi feito polimento manual, com auxílio de um ferrolho metálico (Figura 3.10) e utilização de lixas d'água; granulometrias de 800, 1200, 2000, 15 μm e por fim uma pasta de diamante de 0-2 μm sobre um feltro aveludado. Executou-se o polimento movimentando a fibra em forma do número "8" para atingir toda a superfície da fibra e suavizar os riscos ocasionados no próprio polimento. A Figura 3.11 mostra uma fibra sendo polida na lixa de 15 μm .



Figura 3.10: Ferrolho com a FOP inserida

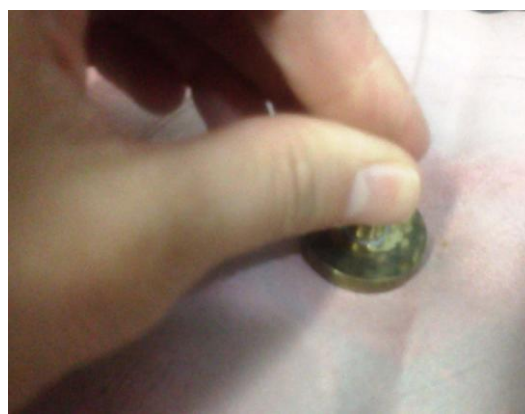


Figura 3.11: Polimento manual da FOP sobre a superfície da lixa 15 µm .

3.2.4 Métodos de Caracterização

Os métodos de caracterização das FOP produzidas e comerciais são descritas a seguir.

3.2.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Foram feitas análises termogravimétrica (TGA), pelo equipamento da *TA Instruments*, modelo 2960, SDT(TGA/DTA), do PMMA V052 (incolor) e do V825 (vermelho), do PVDF (Kynar 720) nas condições e temperaturas baseadas no processo de extrusão do material: atmosfera de ar sintético, fluxo de arraste 15 ml/min, rampa de 10°C/min até 215 °C, isoterma por 40 minutos. Também foram analisadas por TGA em três amostras coletadas em 1 m de FOP produzida após 15 metros de extrusão. As condições de análises foram as mesmas para as três amostras; atmosfera de ar sintético, rampa de 10°C/min até 700 °C.

Todas as análises foram feitas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da faculdade de Eng. Química na Unicamp.

3.2.4.2 Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fibras e FOP foram observadas em Microscópio Óptico da Bioval, modelo L2000C, do Laboratório de Materiais Vítreos e Propriedades Ópticas do Instituto de Física (IFGW), da Unicamp.

A caracterização dimensional, morfológica e composição da camada fluorada da casca das FOP foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), modelo Leo 440i, com Detector de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) modelo 6070, tensão de aceleração de 10 kV, corrente do feixe de 50 pA para imagens. Nas análises EDS foi usada tensão de aceleração de 20 kV e corrente de feixe de 600 pA. O recobrimento metálico das amostras foi feito através do equipamento *Sputter Coater Polaron*, modelo SC7620, marca VG Microtech, obtendo-se a espessura de 92 Å de ouro. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Eng. Química da Unicamp.

3.2.4.3 Espessura da Camada Fluorada nas FOP

Utilizando-se as imagens mapas de pontos geradas nas análises de MEV e que caracterizaram a presença do elemento flúor nas FOP, foi feito um estudo para determinar a espessura média da casca fluorada, e desvio padrão, na amostragem coletada ao longo de 9 metros de FOP produzida, entre os comprimentos de 7 a 16 metros. Para tal, dividiu-se a seção transversal da FOP fotografada em quatro quadrantes onde:

- foram selecionados 12 pontos (ângulos múltiplos de 30°) para medida da espessura da camada fluorada definidos na circunferência da fibra (360°), conforme Figura 3.14. O ângulo 0° da seção da fibra é aleatório, isto é, não foi definido previamente uma referência inicial para esse ângulo 0° da seção da fibra ou associado à matriz de extrusão;
- em cada quadrante foram determinadas a média e desvio-padrão das medidas de espessura da camada fluorada da fibra, para observar a variância da espessura na seção circular da fibra analisada;

Através da escala na imagem, realizada por MEV, foi possível obter os valores aproximados da espessura de cada região escolhida.

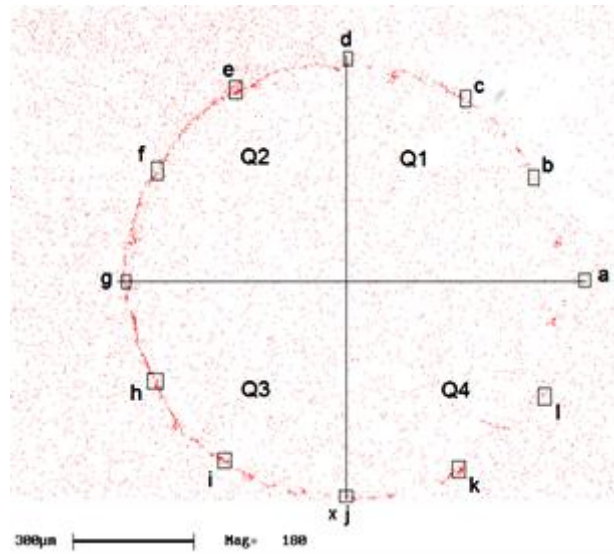


Figura 3.12: Representação dos quadrantes e posição angular para determinação das espessuras da camada fluorada na superfície da secção transversal das FOP.

3.2.4.4 Medidas de Atenuação do Sinal

Após clivagem, a caracterização das perdas por atenuação do sinal de luz transmitida nas FOP produzidas com núcleo de PMMA e casca de PVDF, da fibra de PMMA produzida (sem casca), e das FOP Eska CK40 e Lucina™ foram feitas em bancada óptica (Figuras 3.13 e 3.14) composta por:

- i) fonte de luz branca *Fiber high intensity illuminator series 180*, com lâmpada de 250W/24V, na região espectral da luz de 500 a 1100 nm, e
- ii) analisador de espectros ópticos (OSA), *Optical Spectrum Analyzer AQ6315A Yokogama*, do Laboratório de Fibras Ópticas do IFGW.

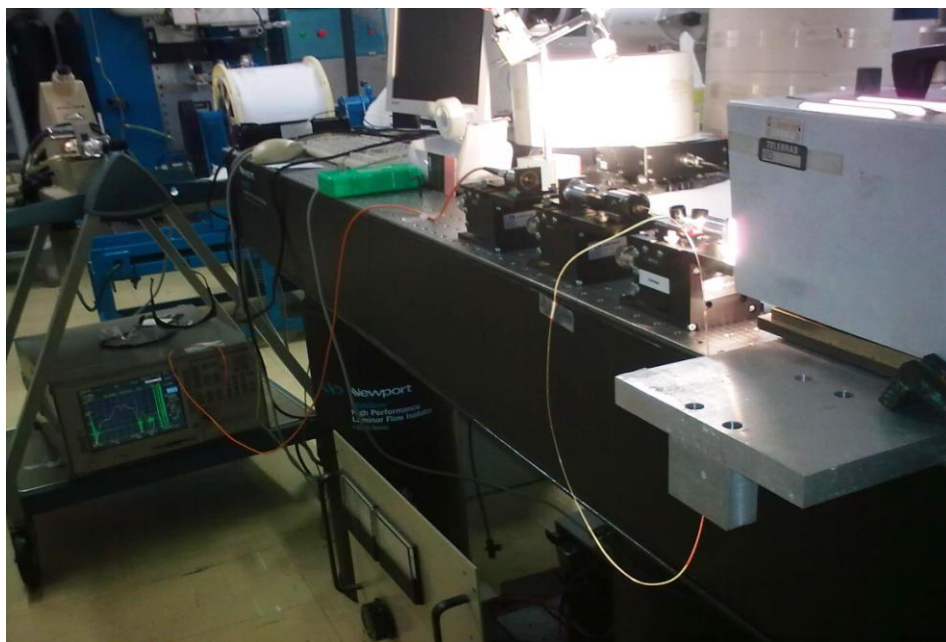


Figura 3.13: Bancada Óptica para Medidas de Atenuação com Fonte e Analisador de Espectros Ópticos.

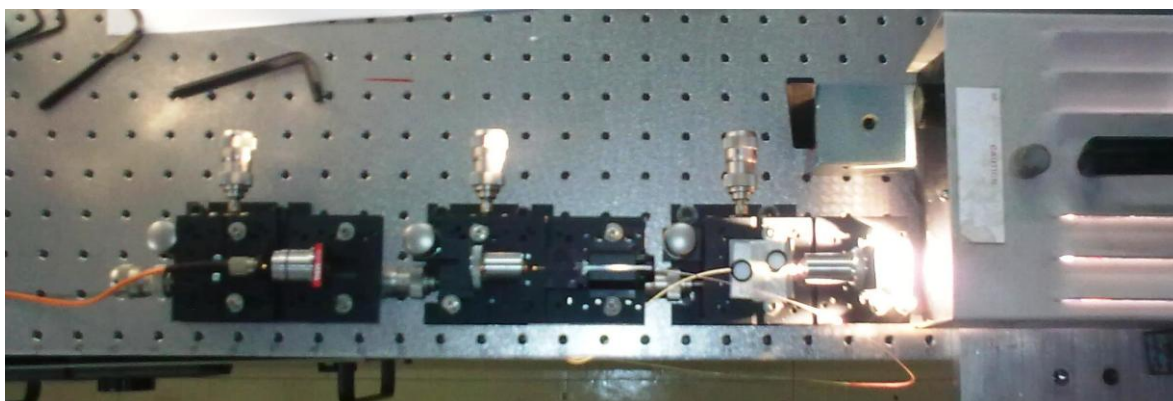


Figura 3.14: Bancada Óptica para Medidas de Atenuação (vista de topo).

3.2.4.4.1 Método *cut-back*

As medições foram realizadas através de uma adaptação do método *cut-back*. No acoplamento da fibra FOP na fonte ajusta-se a posição que proporciona a máxima entrada da potência na FOP para medida da potência da luz transmitida na outra extremidade da fibra. Realizada a medida inicial, a fibra é clivada eliminando-se parte do comprimento inicial e faz-se nova medida da potência do sinal na saída. A variação do comprimento é informada ao equipamento, que

calcula o resultado das atenuações encontradas na faixa de comprimento de ondas solicitado.

3.2.4.4.2 Método *cut-back* em Função do Comprimento da FOP

Como a FOP produzida apresenta variações no diâmetro e na espessura da camada fluorada ao longo do seu comprimento, optou-se por efetuar novas medidas de atenuação (comprimento inicial da FOP de 1m) clivando a FOP a cada 15 cm, obtendo quatro medidas de atenuação em comprimentos distintos da mesma FOP. Os cálculos são feitos em função da potência de entrada e de saída do sinal na fibra. O mesmo método foi adotado para FOP Eska CK40 para comparação dos resultados com as medidas encontradas na FOP produzida. A Figura 3.15 ilustra o comprimento da FOP em que se efetuou a medida de atenuação e as potências de entrada e saída.

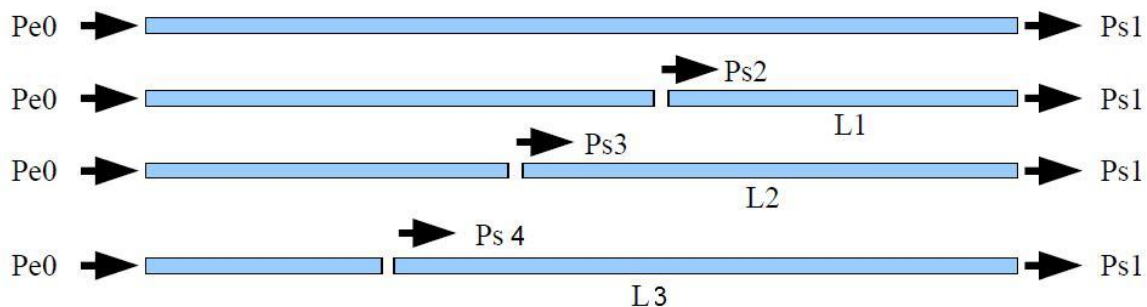


Figura 3.15: Representação dos comprimentos (L) e das potências do sinal medidas nas FOP.

Onde:

L1 = 15 cm

L2 = 30 cm

L3 = 45 cm

Pe = Potência de entrada

Ps = Potência de saída

$$\alpha = -\frac{10}{L} \text{Log}\left(\frac{Ps}{Pe}\right) \quad \text{Equação 3.1}$$

No analisador de espectros ópticos (OSA), as medidas são dadas em:

- 10.Log (Potência)

Portanto:

$P_{s1} = -10 \text{ Log (Pot. na saída 1)}$

$P_{s2} = -10 \text{ Log (Pot. na saída 2)}$

$P_{s3} = -10 \text{ Log (Pot. na saída 3)}$

$P_{s4} = -10 \text{ Log (Pot. na saída 4)}$

A partir da Equação 3.1 tem-se:

$$\alpha L = -10[\text{Log}(P_s) - \text{Log}(P_e)]$$

$$\alpha L = [-10\text{Log}(P_s)] - [-10\text{Log}(P_e)]$$

$$\alpha P_s - P_e$$

$$P_s = P_e + \alpha L$$

Para L1: $P_{s1} = P_{s2} + \alpha.L1$

Para L2: $P_{s1} = P_{s3} + \alpha.L2$

Para L3: $P_{s1} = P_{s4} + \alpha.L3$

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Processamento: FOP por Extrusão a Pistão

Testes preliminares do processo de extrusão do PMMA permitiram definir os parâmetros experimentais, considerados adequados para processar simultaneamente PMMA e PVDF: temperatura de processamento de 210 °C, velocidade de descida do pistão de 14,3 mm/min e velocidade de puxamento 0,67 m/min. Nessas condições foram obtidas fibras de PMMA sem defeitos como a fratura do fundido ou a conhecida pele de cação e com diâmetros constantes em torno de 0,7 mm ao longo de 40 m de fibra. Isso indica que as fibras foram extrusadas com características reológicas adequadas.

Calculou-se a taxa de cisalhamento na parede do capilar (matriz) para o PMMA no processo de extrusão conforme detalhado no Apêndice III. Nessa região da matriz o PMMA apresenta comportamento Newtoniano devido à taxa de cisalhamento ter sido muito baixa; $\dot{\gamma} = 22,34s^{-1}$.

Conforme descrito na metodologia, este processo de extrusão vertical a pistão objetiva produzir, em única etapa, filamento cilíndrico (fibra), com núcleo formado de PMMA, e um revestimento externo (casca) de outro material, para tal utilizou-se o PVDF. Neste trabalho, usou-se um PMMA de cor vermelha (transparente) para permitir a distinção dos trechos de núcleo e casca da fibra extrusada. No total foram produzidos 30 metros de fibra extrusada. Houve irregularidade na geometria, nos diâmetros e nas espessuras da casca fluorada. A geometria se deve a utilização de uma matriz com imperfeições as quais foram reproduzidas nessas fibras.

Do início deste processo de extrusão até o sexto metro de fibra, o material predominante em toda a seção transversal foi o PMMA. À medida que a extrusão avançou foi observado o surgimento do material de revestimento; casca de PVDF, com espessuras crescentes. Após 7 metros de fibra extrusada, verifica-se a formação de estrutura típica de uma FOP, isto é formação de dimensões do núcleo de PMMA e a casca de PVDF. Todavia, os diâmetros externos das fibras,

variaram entre 1,0 e 0,7 mm. Ao final da extrusão, nos últimos 10 metros há o predomínio do PVDF na fibra.

A irregularidade dos diâmetros e espessuras da camada fluorada foram influenciadas pela matriz disponível que apresentava defeitos ocasionados por amassamentos na entrada do capilar, disposição dos grânulos dos polímeros dentro do cilindro de aço, diferença entre o índice de fluidez do PMMA (3,7 g/10min) e do PVDF (10 g/10min) e a DDR (*Draw down ratio*⁴) ou razão de estiramento que foi de aproximadamente 5.

A Figura 4.1 mostra da esquerda para direita os trechos de fibras obtidas do começo ao fim do processo de extrusão. Nota-se que nos trechos finais há predominância do PVDF, constatada pela mudança de tonalidade do vermelho.



Figura 4.1: Comprimentos de fibras extrusadas com núcleo de PMMA e casca de PVDF do início (esquerda) ao fim da extrusão.

⁴ *Draw Down Ratio* ou Razão de Estiramento é a razão entre as seções transversais das áreas da fibra extrusada fundida e da fibra extrusada em sua forma final. DDR grandes favorecem as taxas de produção, enquanto DDR baixos permitem melhor controle do dimensional do produto (fibra). É reportado que $DDR > 4$ podem afetar as propriedades ópticas do material devido a uma possível cristalização (HARLIN, 2002).

4.2 Clivagem

Amostras de FOP foram clivadas e as secções transversais observadas em microscópio óptico. As clivagens com bisturi apresentaram menos imperfeições do que com a lâmina de barbear. Conforme constatado experimentalmente e estudado por Abdi et al. (ABDI, 2009), a 80 °C obtém-se uma melhora na superfície da fibra clivada. Contudo os melhores resultados, ou seja, superfícies mais lisas foram alcançadas seguindo a técnica descrita pela empresa Kiriama na qual a fibra é clivada a 70 °C com o dispositivo de clivagem nessa mesma temperatura. A Figura 4.2 mostra a superfície da FOP Eska Ck40 clivada nessa condição.

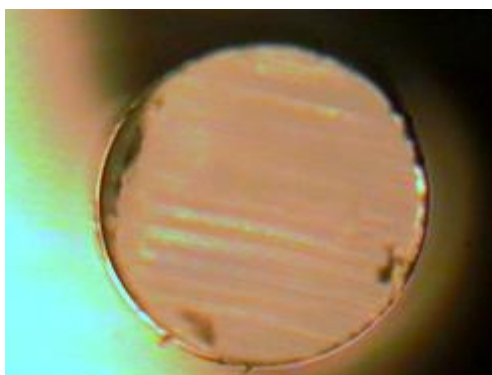


Figura 4.2: Superfície da FOP Eska CK40 clivada a 70 °C com dispositivo de clivagem nessa mesma temperatura.

4.3 Caracterização das FOP

4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam a porcentagem de massa residual no período de isoterma a 215 °C por 40 minutos em atmosfera de ar sintético, simulando as condições do processo de extrusão da FOP. Para melhor visualização, as curvas foram deslocadas do valor real de 100%. Como se pode observar, durante o período isotérmico não há perdas de massa do PMMA V052 (incolor) nem do PVDF. Contudo, quando se trata do PMMA V825 (vermelho) ocorre uma perda de massa de aproximadamente 1% (Figura 4.4).

Provavelmente, o pigmento vermelho tenha um efeito pró-degradante no PMMA com conseqüente diminuição da sua estabilidade térmica.

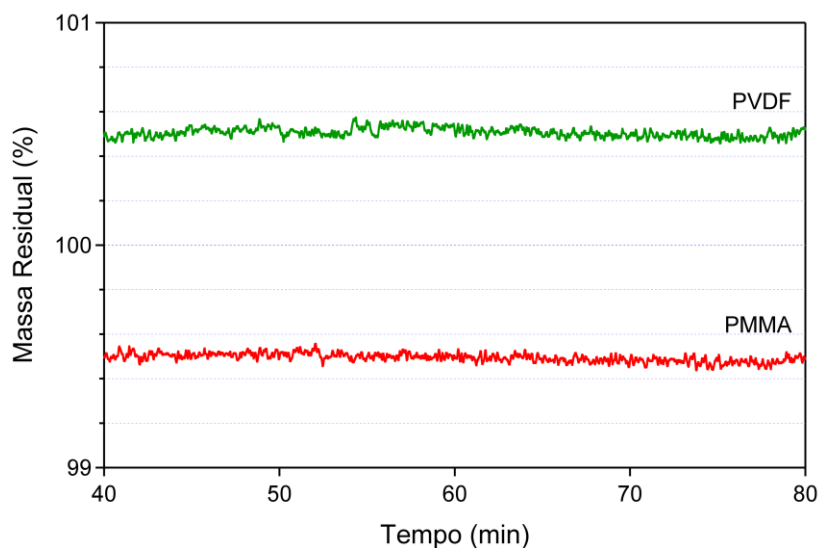


Figura 4.3: Curva isotérmica TGA a temperatura de 215 °C por 40 min. PVDF e PMMA V052 (transparente).

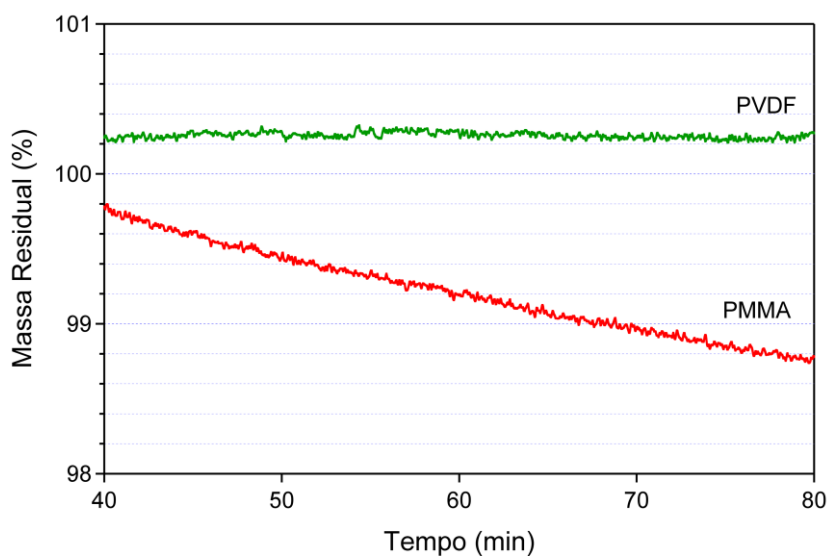


Figura 4.4: Curva isotérmica TGA a temperatura de 215 °C por 40 min. PVDF e PMMA V825 (vermelho).

As análises de TGA da FOP produzida foram realizadas com objetivo de se verificar a estabilidade e a composição da porcentagem de massa do PMMA e

PVDF nessas amostras. Aparentemente, as três amostragens de FOP produzida apresentam perfis semelhantes entre si e com o da curva simulada para uma composição de 83% de PMMA e 17% PVDF (Figura 4.5 (a)). Um leve desvio na decomposição do segundo estágio do PVDF foi observado para a amostra denominada de FOP 15_1. As amostras mostraram-se menos estáveis que o esperado, conforme indicado pela curva simulada de até aproximadamente 340°C. (Figura 4.5 (b)). Este primeiro estágio corresponde a termo-oxidação do PMMA. O resultado sugere que além do efeito do pigmento a diminuir a estabilidade do PMMA existe um efeito de processo, tal como o cisalhamento.

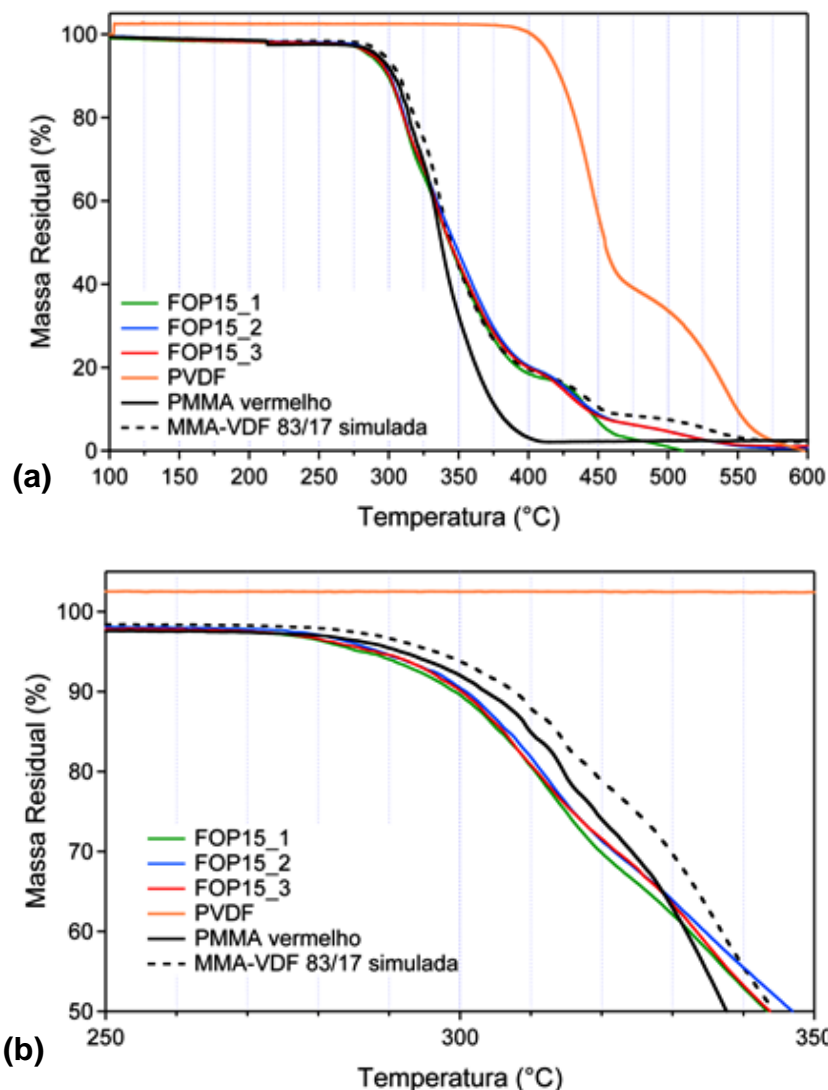


Figura 4.5: Curvas TG dinâmicas em atmosfera de ar sintético. Comparação da curva simulada para uma composição de 83% de PMMA e 17% PVDF com as curvas experimentais de FOP amostrada em três pontos diferentes. **a)** curva integral; **b)** detalhe (temperatura de 250 a 350 °C).

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV e EDS foram realizadas para observar a secção transversal e caracterizar as fibras produzidas de PMMA, FOP de núcleo de PMMA e casca de PVDF e amostras das fibras Eska CK40 e Lucina™.

4.3.2.1 Fibras de PMMA

As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam imagens feitas por MEV da secção transversal das amostras da fibra apenas contendo PMMA, clivada e polida, revelando superfícies lisas e cilíndricas. Uma amostragem de 20 secções de fibras foi analisada e não houve a presença de micro cavidades ou bolhas de ar em nenhuma delas.

Esses filamentos produzidos poderiam servir como núcleo de FOP a serem revestidos por polímeros fluorados aplicado via plasma, solvente ou extrusão no desenvolvimento de outros estudos.

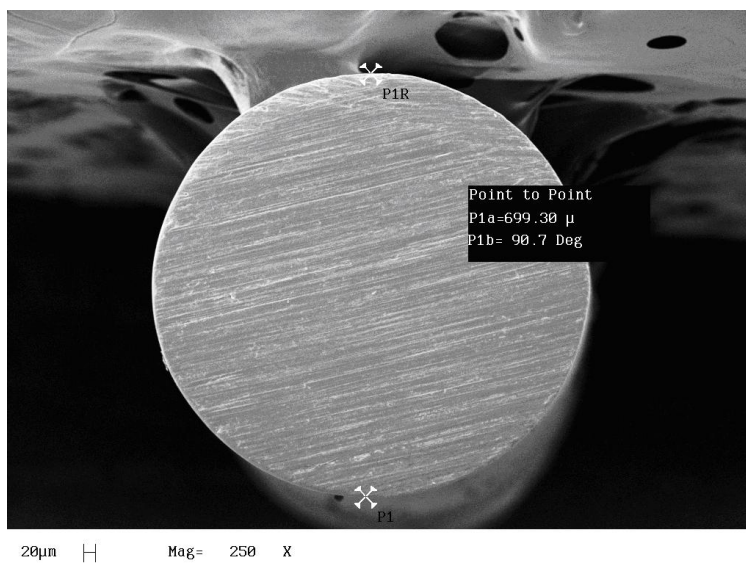


Figura 4.6 Microfotografia da fibra de PMMA. Aumento de 250 x e diâmetro da fibra de 0,7mm.

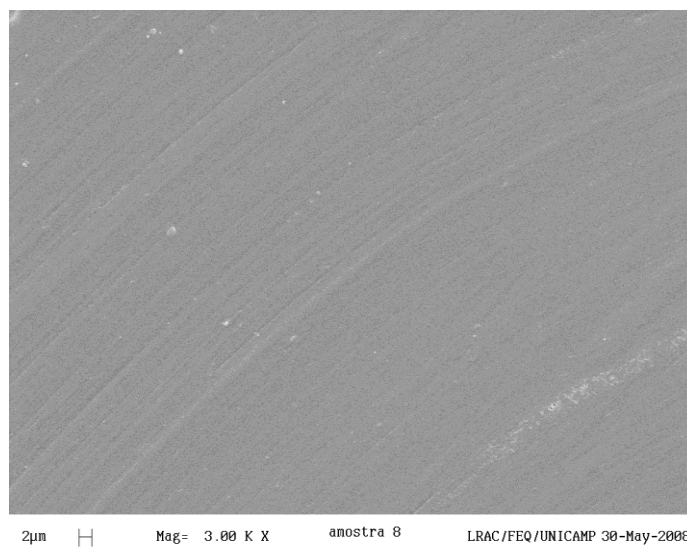


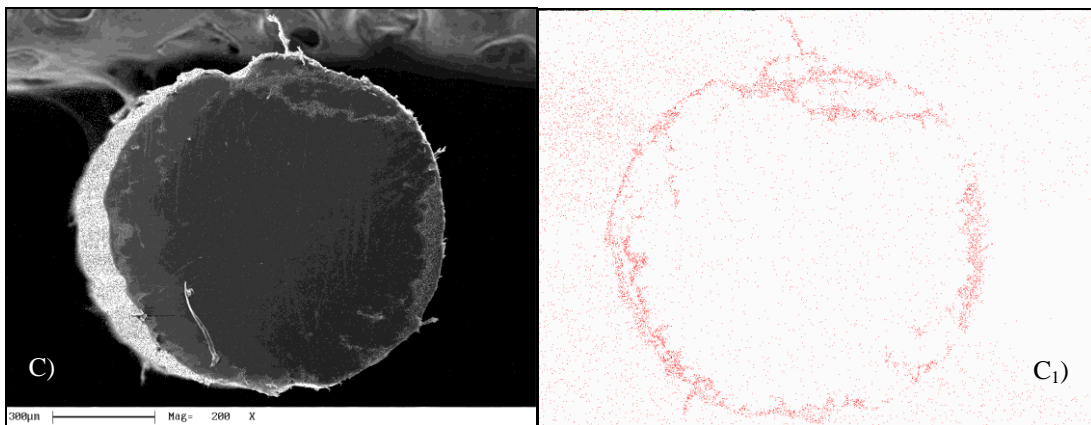
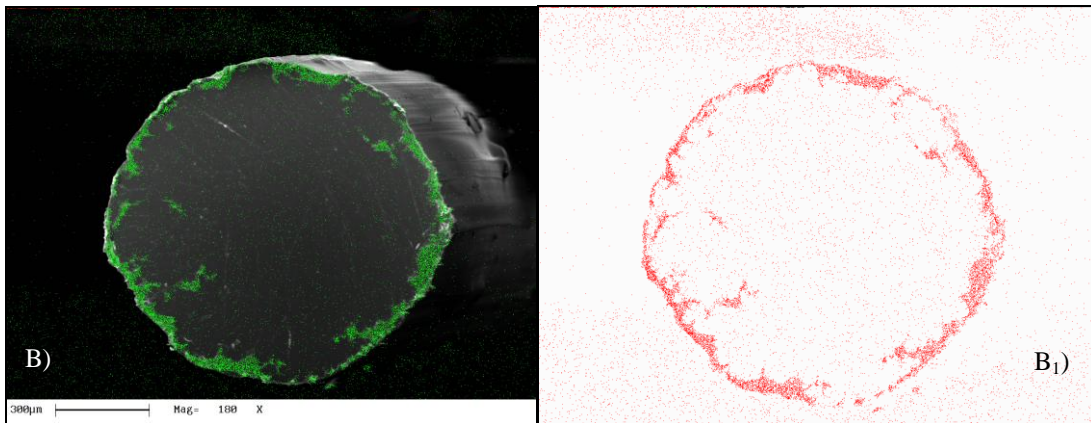
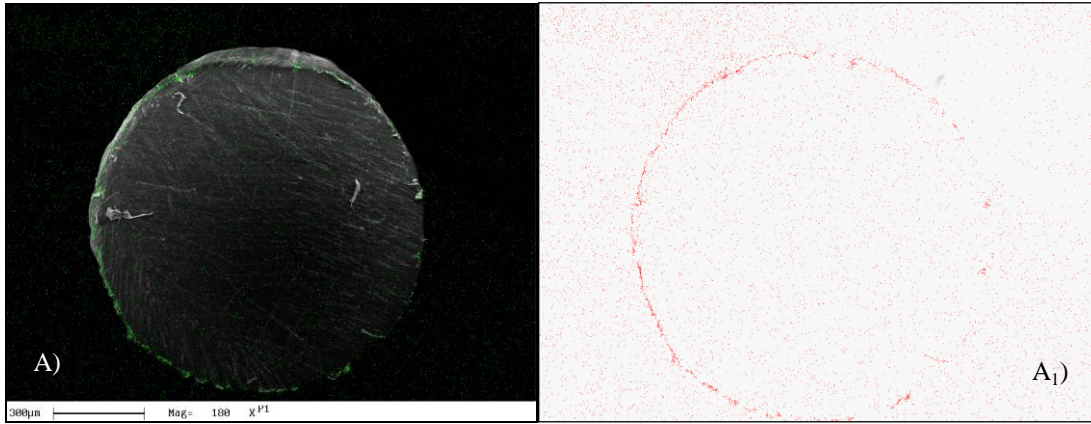
Figura 4.7 Imagem ampliada 3000 X da superfície da fibra de PMMA.

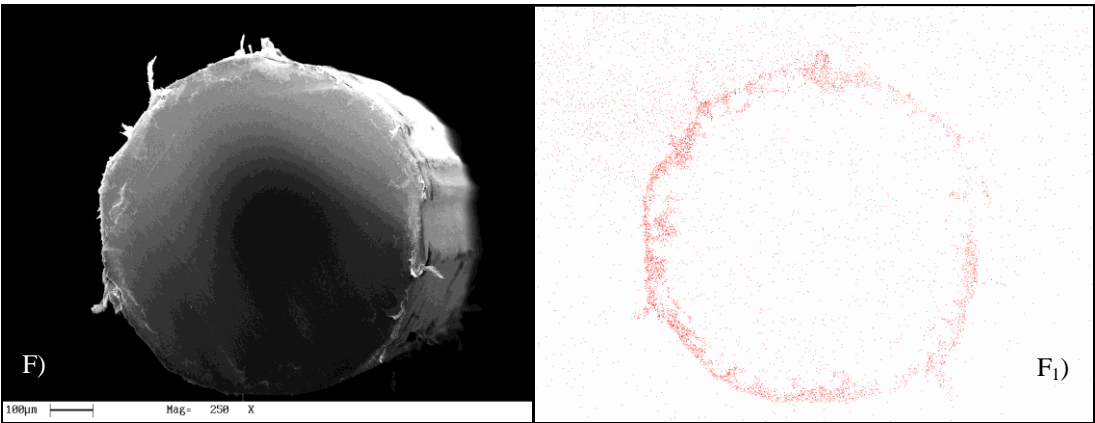
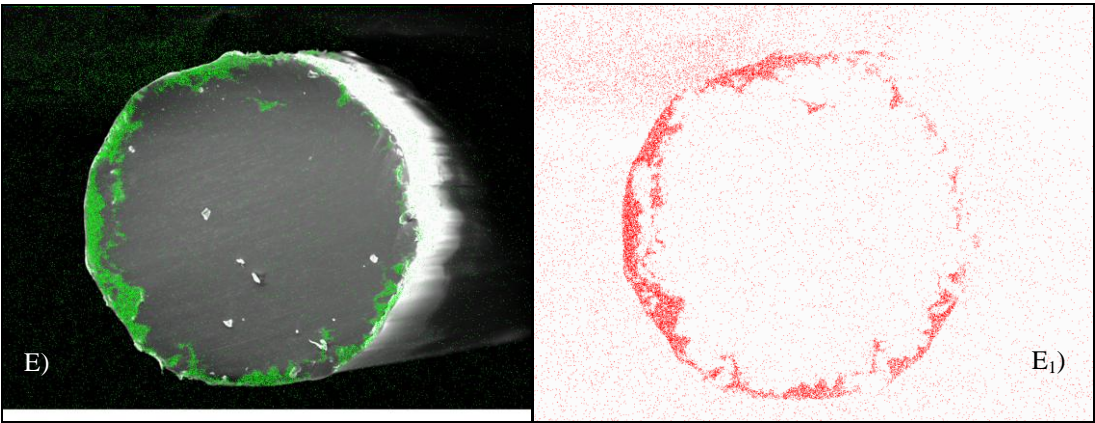
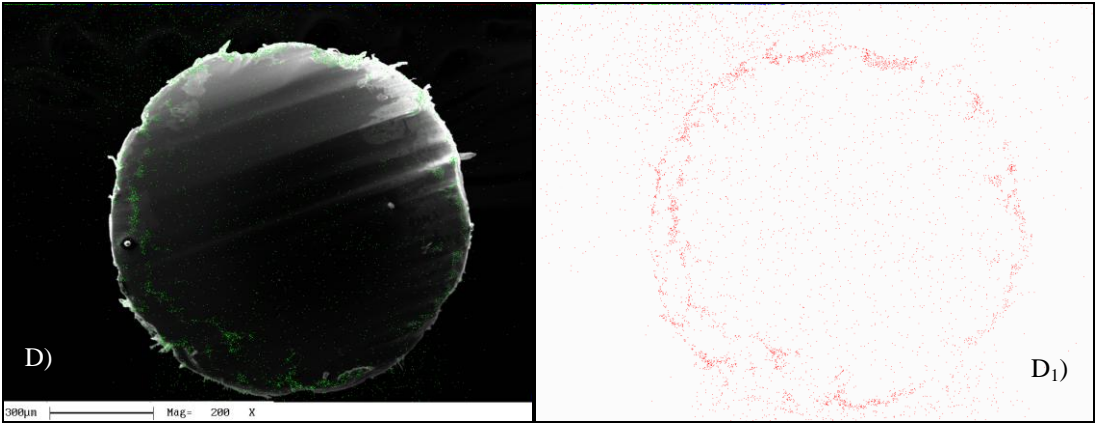
4.3.2.2 FOP produzidas, Eska CK40 e Lucina™

As amostras de FOP produzidas foram analisadas em MEV e são apresentadas na Figura 4.8 mostrando microfotografias identificadas de A até I a partir do sétimo metro de fibra, pois é o trecho onde se constata o início da formação de casca de PVDF. Os pontos coloridos indicam a caracterização qualitativa, via EDS, da presença do elemento flúor na casca da FOP, originário do PVDF, podendo ser melhores visualizados no mapa de pontos apresentados nas figuras A₁, B₁, C₁, D₁, E₁, F₁, G₁, H₁, I₁, bem como na Eska CK40 em J₁ e na Lucina™ em K₁. Os demais pontos coloridos espalhados são devidos a dispersão no decorrer das análises.

Tanto a clivagem como o polimento geraram arrastes ou deixaram resíduos de material polimérico, das próprias fibras, nas superfícies analisadas. Esses arrastes ou resíduos foram reproduzidos nas imagens.

Verifica-se que a quantidade de flúor, em geral, tende a se intensificar e que após 20 m a fibra apresenta-se quase totalmente com PVDF (figura 4.8.I). Nessa última amostra analisada a fibra foi clivada, a temperatura ambiente, com facilidade devido à baixa T_g (-40 °C) do PVDF.





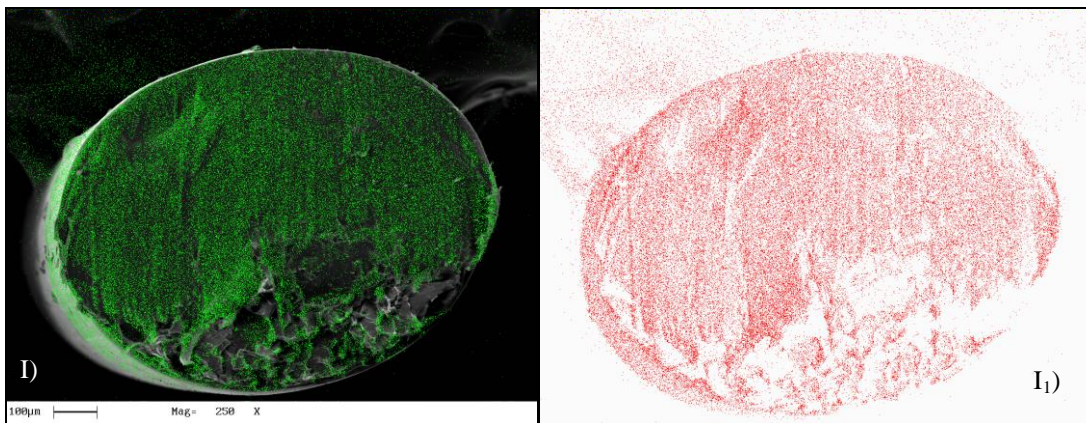
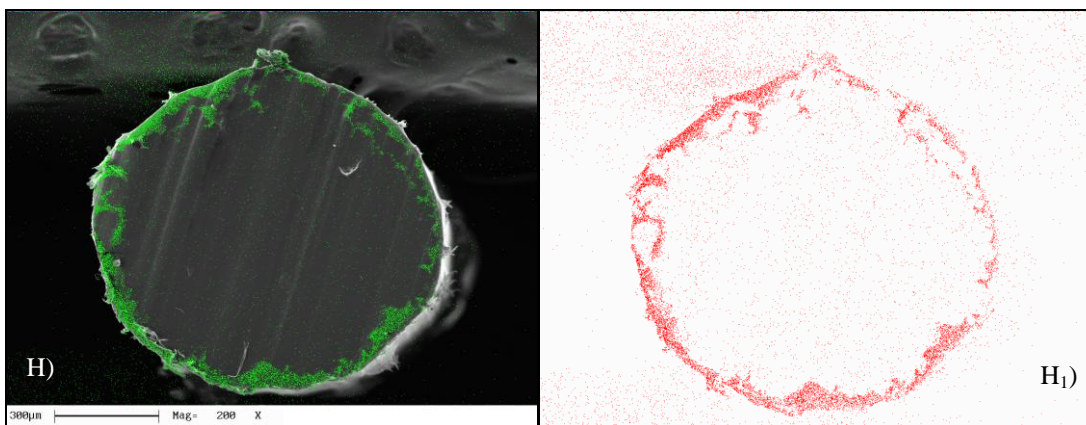
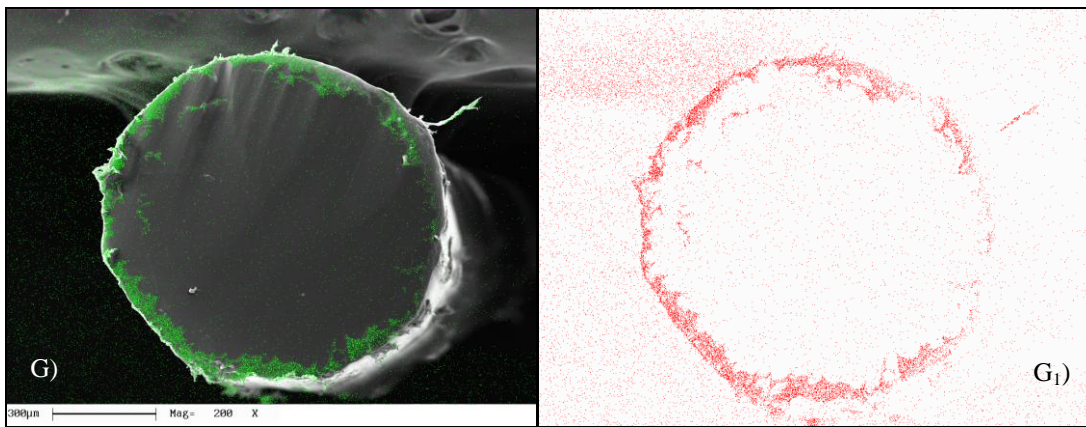


Figura 4.8: Microfotografias da superfície da FOP com identificação do flúor, por contraste, ao longo dos comprimentos: **A)** 7 m, **B)** 8 m, **C)** 9 m, **D)** 11m, **E)** 12 m **F)** 13 m **G)** 15 m e **H)** 16m e **I)** 20 m de fibra obtida.

A caracterização quantitativa via EDS foi feita em determinados pontos selecionados da secção da FOP das Figuras 4.9 e 4.13, produzidas após 7 e 15 metros de extrusão, respectivamente, por apresentarem geometria e regiões de casca com melhor regularidade. Também foram feitas análise de EDS na FOP Eska CK40, utilizada como referência, e na FOP Lucina™ para identificação dos elementos presentes no núcleo e casca.

Os metais ouro e alumínio, que aparecem no gráfico, são oriundos do processo de recobrimento metálico (Au) e do porta-amostra (Al).

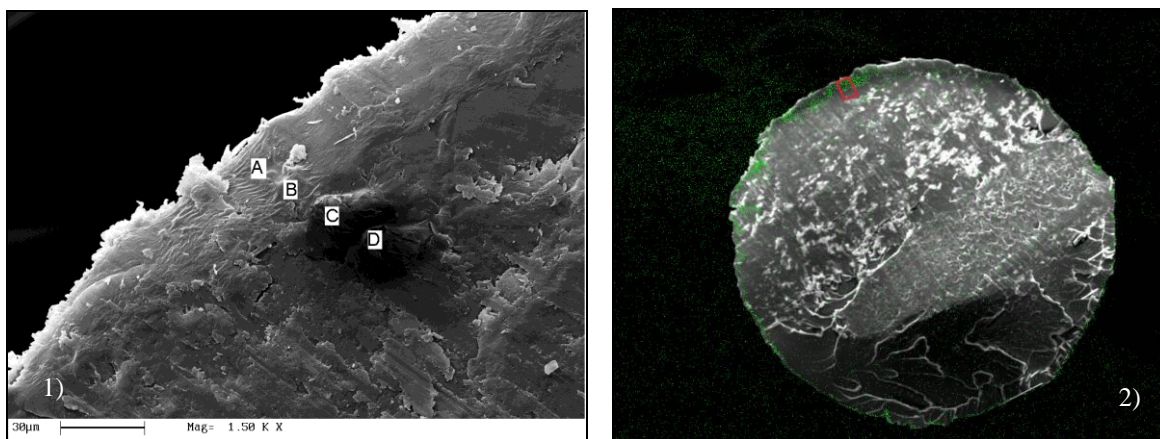


Figura 4.9: Microfotografias da FOP produzida e clivada após 7 m de extrusão. **1)** Aumento de 1500 X e identificação das regiões A, B, C e D na borda superior da fibra. **2)** Aumento de 200 X e indicação (retângulo vermelho) de onde foram feitas análises EDS.

Na caracterização elementar por EDS não houve variação significativa nas alturas dos picos dos elementos químicos nas regiões A e B; C e D (Figura 4.9). Portanto considerou-se o mesmo espectro para A e B (Figuras 4.10) e outro para C e D (Figura 4.11). As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam as porcentagens dos elementos C, O e F encontrados nas análises.

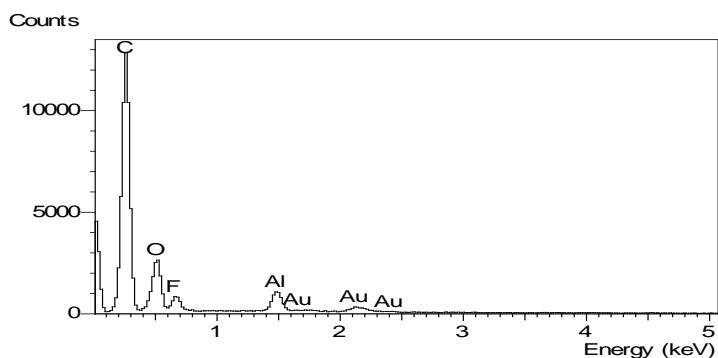


Figura 4.10: Espectro EDS caracterizando os elementos da região A-B da FOP (Figura 4.9).

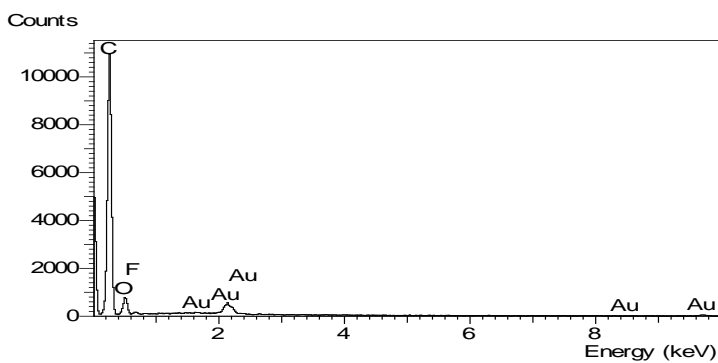


Figura 4.11: Espectro EDS caracterizando os elementos da região C-D da FOP (Figura 4.9).

Tabela 4.1: Porcentagem dos elementos de C, O e F encontrados na região A, B, C e D da FOP produzida (Figura 4.9).

Elemento (%)	Região A	Região B	Região C	Região D
C	50,38	60,03	73,69	72,18
O	26,85	21,75	23,93	27,03
F	22,76	18,22	2,38	0,80

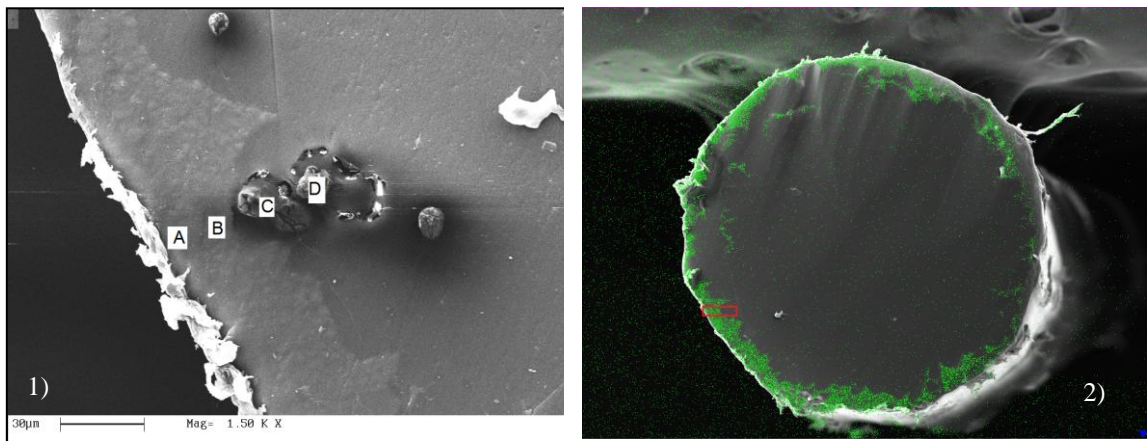


Figura 4.12: FOP produzida após 15 metros de extrusão. **1)** Aumento de 1500 X e seleção das regiões (A, B, C e D) de onde foram feitas as análises de EDS. **2)** Aumento de 200 X da FOP clivada e polida. Identificação (retângulo vermelho) da região de análises casca.

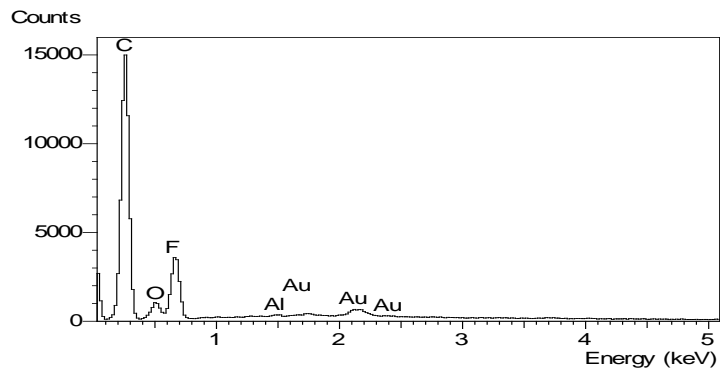


Figura 4.13: Espectro EDS caracterizando os elementos na região A-B da FOP (Figura 4.12).

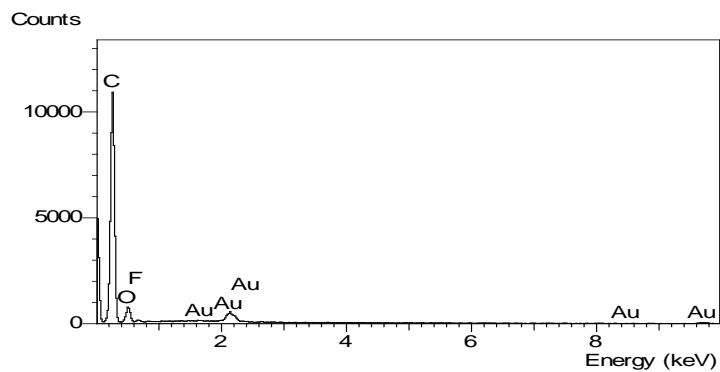


Figura 4.14: Espectro EDS caracterizando os elementos na região C-D da FOP (Figura 4.12).

Tabela 4.2: Quantificação via EDS dos elementos de C, O e F encontrados na região A, B, C e da FOP produzida (Figura 4.12).

Elemento (%)	Região A	Região B	Região C	Região D
C	51,47	49,12	74,34	73,31
O	4,11	4,75	23,52	25,70
F	44,42	46,13	2,14	0,99

Comparando as regiões de análise de EDS nas FOP produzidas verifica-se que a porcentagem de flúor na região A e B em 15 m de fibra é mais que o dobro daquela apresentada no comprimento de 7 m. Já nas regiões C e D mais interna da circunferência a porcentagem de flúor diminui significativamente, por isso pode-se considerar a D como limite da casca de PVDF e o núcleo de PMMA.

Na Figura 4.15 a microfotografias J) mostra a superfície da FOP Eska CK40 com casca fluorada de 20 μm e utilizada como referência nas medidas de atenuação. A J₁) apresenta o mapa de pontos e as micro regiões do núcleo (1) e da casca (2) de onde foram feitas análises de EDS. Os espectros são apresentados nas Figuras 4.16 e 4.17.

A seção transversal apresenta circunferência externa e a região da casca bem definidas.

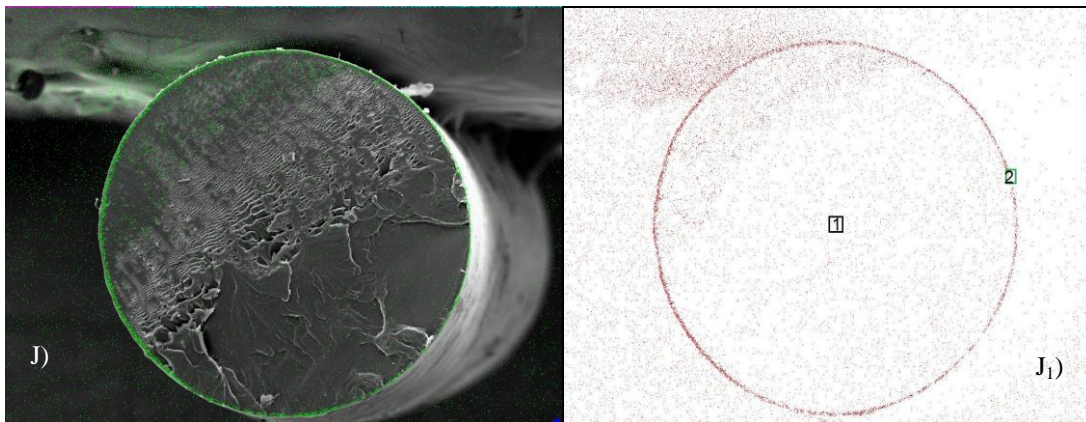


Figura 4.15: J) FOP Eska CK40. J₁) O contorno na periferia da fibra é relativo à casca fluorada. Região de análise de EDS do núcleo identificada como 1 e da casca como 2.

Na FOP Eska CK40 não há presença de flúor no núcleo conforme espectro de EDS apresentado na Figura 4.16. Já na casca foi encontrado 19,52% desse elemento como mostrado o espectro da Figura 4.17.

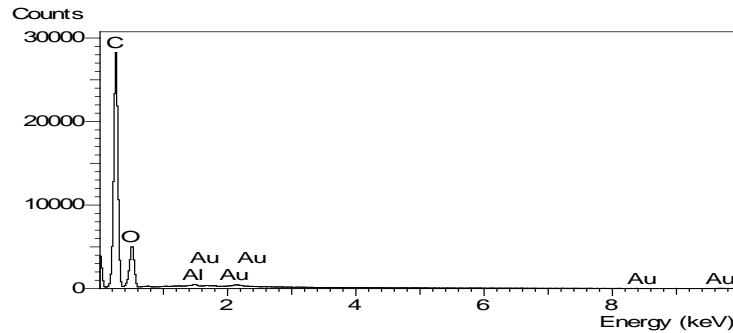


Figura 4.16: Espectro EDS caracterizando os elementos da FOP Eska CK40. Região do núcleo (Figura 4.15 - J₁).

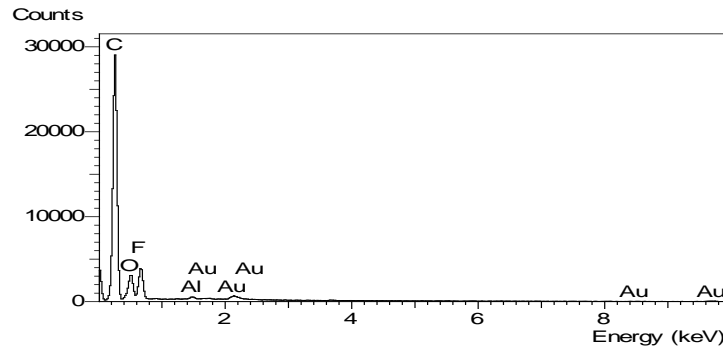


Figura 4.17: Espectro EDS caracterizando os elementos da FOP Eska CK40. Região da casca (Figura 4.15 - J₁).

Na figura 4.18 verifica-se que a FOP Lucina™, fibra tipo índice gradual, possui alta concentração de flúor no núcleo, sabe-se que o material usado nesta fibra é o Cytrop da Asahi Glass, um perfluorpolímero amorfo com estrutura mostrada na seção da Revisão Bibliográfica item 2.3.3.1. A caracterização qualitativa e semi-quantitativa, via análise de EDS, evidencia os elementos presentes nesse tipo de FOP.

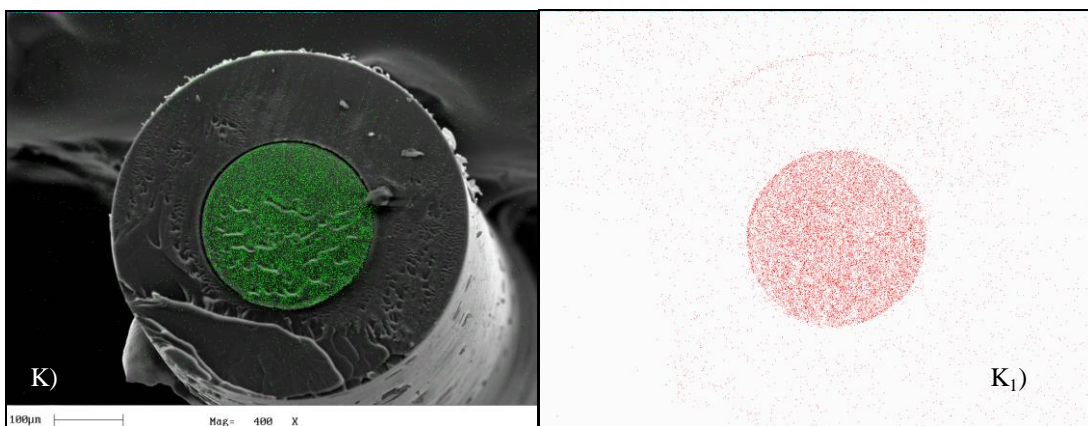


Figura 4.18 FOP Lucina™. Diâmetro de 0,5 mm. Núcleo com alta concentração de flúor.

Ao clivar a FOP Lucina™, com o bisturi, houve a remoção de parte do núcleo, permitindo realizar análise de EDS na parte interna da interface do núcleo e casca, região D, e nas regiões A, B e C conforme indicado na Figura 4.19. As análises de EDS, Figuras 4.20 a 4.23, confirmam que na estrutura da FOP Lucina™ a casca é de polímero perfluorado e o núcleo de polímero fluorado.

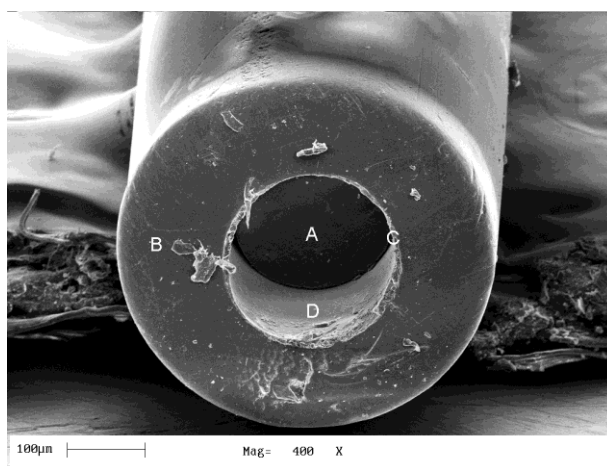


Figura 4.19: FOP Lucina™ analisada por EDS.

- **Região A - núcleo:** C= 28,65% e F= 71,35%
- **Região B - lateral esquerda:** não há presença de flúor, somente C e O.
- **Região C – interface núcleo - casca:** C= 61,74%, O= 12,72% e F= 25,54%
- **Região D - interface interna (núcleo removido):** C= 66,68%, O= 2,73%, F=11,61%, Al= 0,25%, Si= 0,97%, Cu= 8,38%, Zn= 4.53%, Te= 4.85%

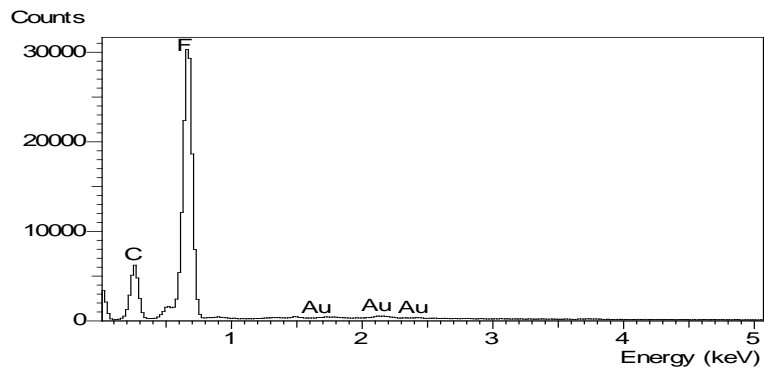


Figura 4.20: Espectro EDS caracterizando os elementos na região A da FOP Lucina™ (Fig.4.19).

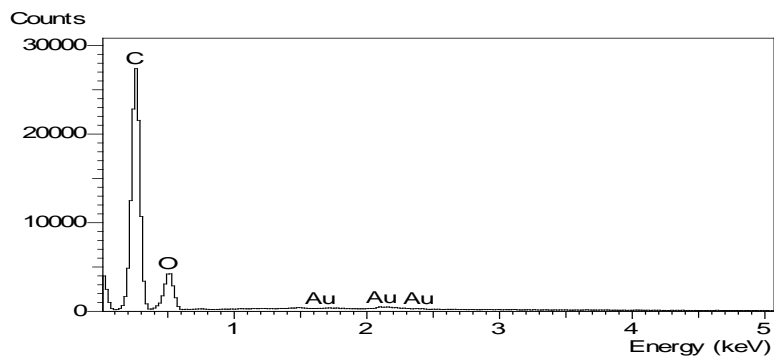


Figura 4.21: Espectro EDS caracterizando os elementos na região B da FOP Lucina™(Fig. 4.19).

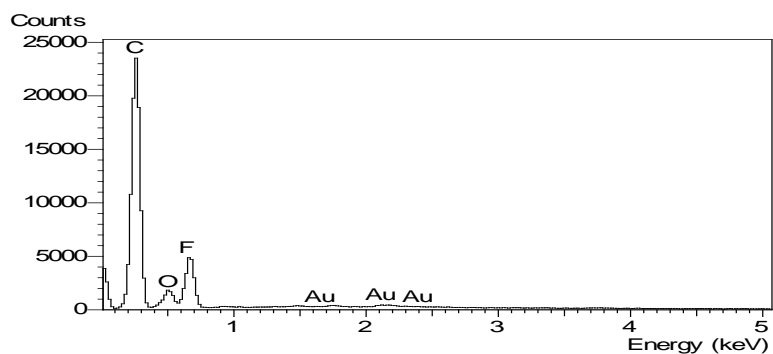


Figura 4.22: Espectro EDS caracterizando os elementos na região C da FOP Lucina™ (Fig. 4.19).

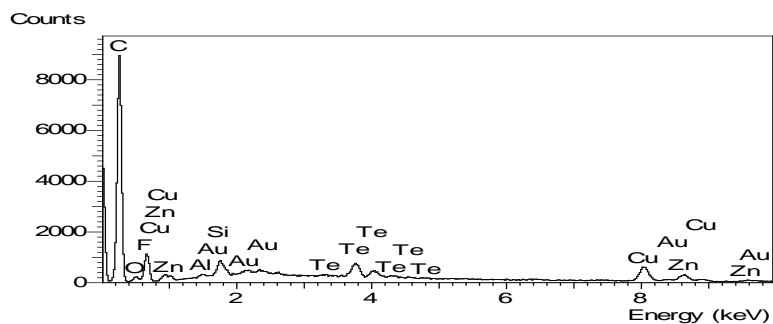


Figura 4.23: Espectro EDS caracterizando os elementos na região D da FOP Lucina™ (Fig.4.19).

4.3.3 Espessura da Camada Fluorada na FOP Produzida

A Figura 4.24 apresenta a média e o desvio padrão das espessuras (medidas em 12 pontos) das regiões fluoradas; presença do PVDF ou mistura deste com PMMA, em função do comprimento de FOP produzida.

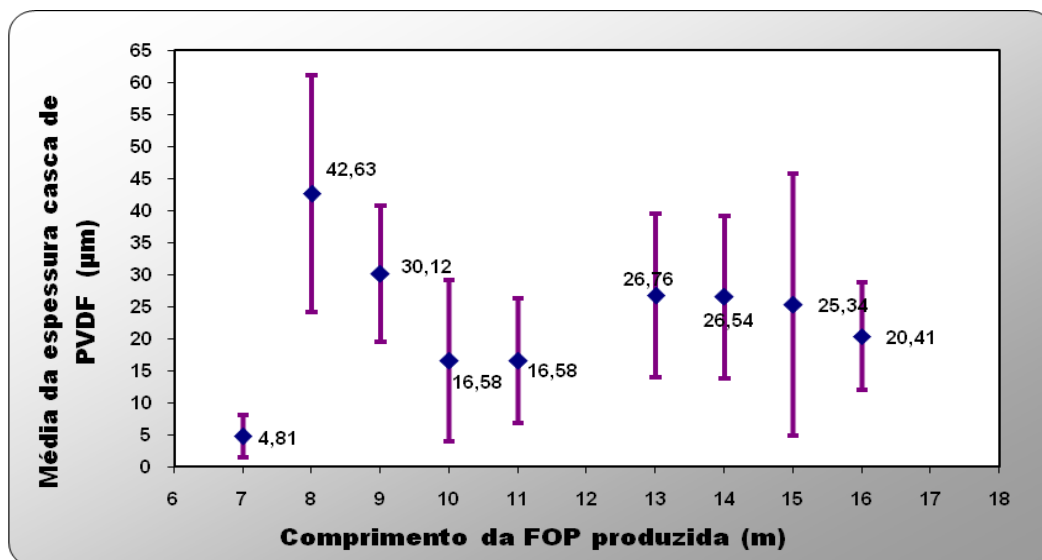


Figura 4.24: Média das espessuras da casca de PVDF em função dos comprimentos de FOP produzidas e desvio padrão.

Através da técnica de medida de espessura da camada fluorada na superfície da seção transversal da fibra a cada 1 m, observando os resultados do gráfico da Figura 4.24 não é possível confirmar uma tendência dessa camada fluorada ao longo de 9 metros devido a falta de homogeneidade nos pontos medidos da seção transversal de cada FOP analisada, resultando em altos valores de desvios, principalmente nos comprimentos de 8 e 15 m nos quais os desvios foram de 18 e 20 µm, respectivamente. Porém em todos os pontos medidos nesses comprimentos houve a presença da casca fluorada. Na Tabela 4.3 são apresentadas a menor e maior espessura medida dentre os 12 pontos selecionados:

Tabela 4.3 Valores mínimo e máximo medidos na camada fluorada em 8 e 15 m de FOP produzida.

Comprimento	Menor Espessura (µm)	Maior Espessura (µm)
8 m	19,23	76,92
15 m	6,12	67,35

Os resultados completos das médias e desvio de cada quadrante da seção da FOP produzida, ao longo de 9 metros, são apresentados no Apêndice IV.

4.3.4 Atenuação Espectral das FOP

4.3.4.1 Medidas Conforme Método *cut-back*:

São apresentados os resultados das medidas de atenuação da fibra de PMMA (produzida), FOP produzida, Eska CK4 e Lucina™.

A Figura 4.25 mostra a atenuação da fibra de PMMA sem casca e FOP produzidas, medidas conforme método *cut back* em 1 metro de fibra. Este segmento de 1 metro de fibra FOP produzida é identificado na Figura 4.8 como sendo o trecho G, correspondente à distância de 15 m após a saída da fibra da matriz de extrusão do total de 30 m de fibra. A clivagem das fibras para estas medidas foi feita somente com o bisturi aquecido a 80°C e fibra à temperatura ambiente. As setas indicam as três possíveis janelas de transmissão em que ocorrem as menores atenuações descritas na Tabela 4.4.

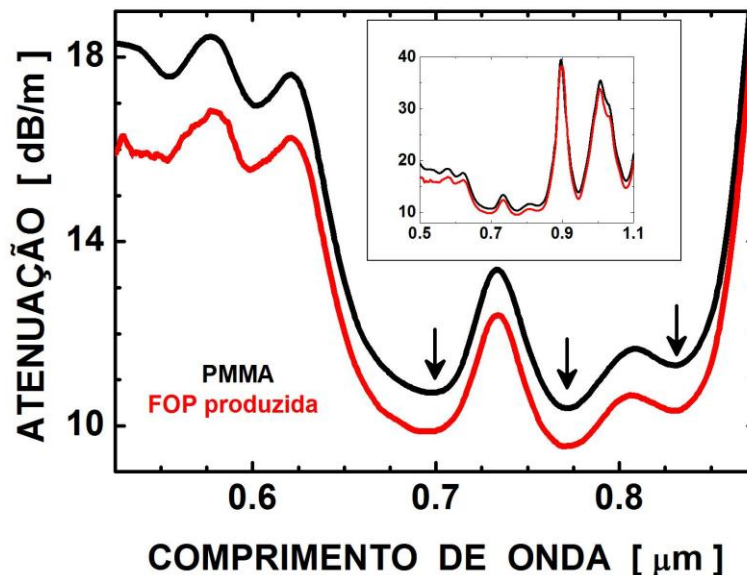


Figura 4.25: Atenuação espectral das fibras de PMMA e da FOP produzidas.

Tabela 4.4: Janelas de atenuação na faixa de comprimento de onda de 0,500 a 0,900 μm para: **a)** fibra de PMMA e **b)** FOP produzida.

	Atenuação (dB/m)	Comp. onda (μm)		Atenuação (dB/m)	Comp. onda (μm)
Fibra de PMMA	10,72	0,699	FOP produzida	9,85	0,695
	10,37	0,772		9,55	0,772
	11,31	0,831		10,29	0,830
a)			b)		

A FOP produzida apresentou atenuação inferior (cerca de 8%) em comparação à fibra de PMMA (produzida), que não tem o revestimento ou casca fluorada de menor índice de refração, não ocorrendo o fenômeno de reflexão interna total.

Na Figura 4.26 verificam-se as janelas de transmissão em que correspondem à menor atenuação da FOP produzida, após 16 m de fibra extrusada, e da FOP Eska CK40. Este segmento de 1 metro de fibra FOP produzida é identificado na Figura 4.8 como sendo o trecho H, correspondente à distância de 16 m após a saída da fibra da matriz de extrusão. A preparação e clivagem das fibras para estas medidas, ao contrário da anterior, foi feita com o bisturi e fibra aquecidos a 70°C. Os valores são apresentados na Tabela 4.5.

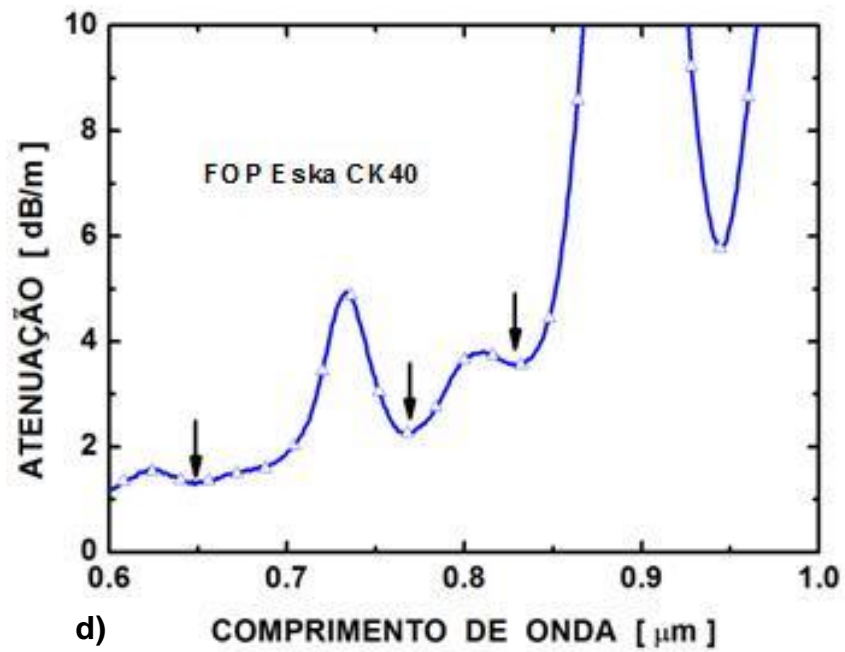
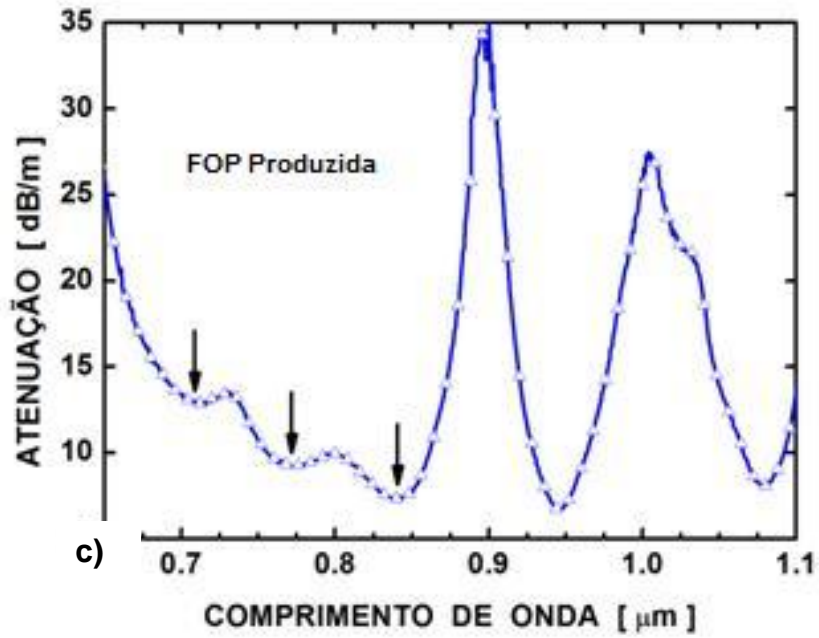


Figura 4.26: Atenuação espectral da c) FOP produzida e d) FOP ESKA CK40.

Tabela 4.5 Valores de atenuação nos comprimentos de ondas correspondentes às janelas de transmissão da **c)** FOP produzida e **d)** Eska CK40.

	Atenuação (dB/m)	Comp. onda (μm)		Atenuação (dB/m)	Comp. onda (μm)
FOP produzida c)	0,709	12,8	FOP Eska CK40 d)	0,650	1,3
	0,771	9,3		0,769	2,3
	0,841	7,3		0,828	3,5

A Figura 4.27 mostra as medidas de atenuação espectral da FOP Lucina™.

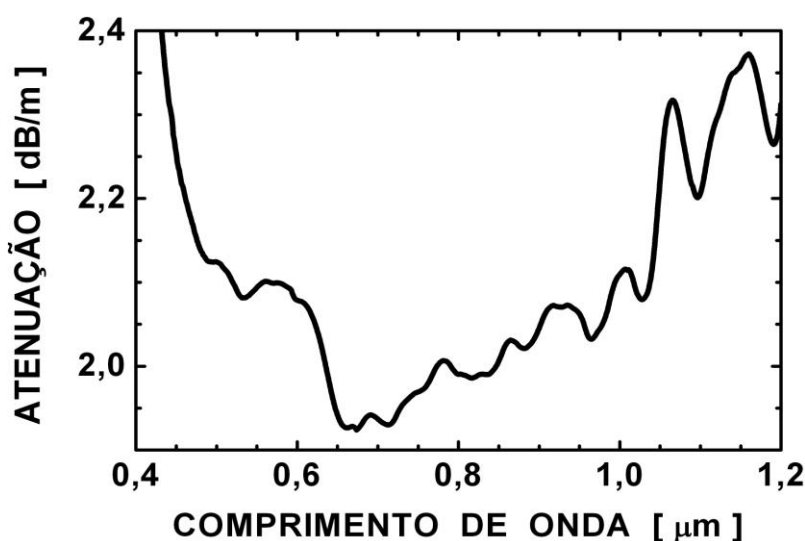


Figura 4.27: Atenuação espectral da FOP Lucina™.

A menor atenuação medida para FOP Lucina™ foi 1,92 dB/m em 0,672 μm . Na literatura a atenuação é em torno de 50 dB/km para o intervalo nos λ de 600 a 1300 nm, e a mínima fica abaixo de 20 dB/km (AGC Co). A diferença do valor que deveria ser medido foi aproximadamente 38 vezes superior (considerando 50 dB/km).

As diferenças entre os valores de atenuação espectral medidos neste trabalho e os reportados pela literatura para as FOP Eska CK40, Lucina™ e de

PMMA, indica em parte, falta de eficiência das medidas aqui realizadas. Esta dificuldade em obter resultados esperados, conforme na literatura, é basicamente devido aos problemas encontrados para o acoplamento fibra-fibra (fonte e detector) e à preparação (clivagem) da seção transversal da fibra; fatores críticos e determinantes para os altos valores de atenuação medidos nas fibras de FOP produzidas e comerciais. A Lucina™ apresentou ainda mais dificuldade para se efetuar as medidas de atenuação por causa do seu pequeno diâmetro do núcleo (120 μm).

4.3.4.2 Medidas Método *cut-back* em Função do Comprimento da FOP

Foram feitas medidas de atenuação para FOP produzida, após 16 metros da matriz de extrusão, e para FOP Eska CK40 conforme método descrito em 3.2.4.4 (Figura 3.15), considerando três diferentes comprimentos clivados da fibra, constituindo quatro segmentos de FOP. Esse método é mais apropriado quando se trata da FOP produzida, pois devido à irregularidade da camada fluorada a atenuação varia em função de pequenos comprimentos da FOP. Dessa forma, é possível considerar mais pontos na curva dos gráficos da potência de saída em função do comprimento da FOP em determinado comprimento de onda. A atenuação é dada pelo coeficiente angular da reta (Figura 4.28 e 4.29). No caso da FOP produzida a menor atenuação medida encontrada foi de 10,70 dB/m e da Eska CK40 foi 2,0 dB/m. A literatura técnica da Mitsubishi Rayon informa que a atenuação da FOP Eska CK40 é de 200 dB/km, isto é neste trabalho foi medida uma atenuação 10 vezes maior, provavelmente devido aos problemas de clivagem e acoplamento da fibra na fonte.

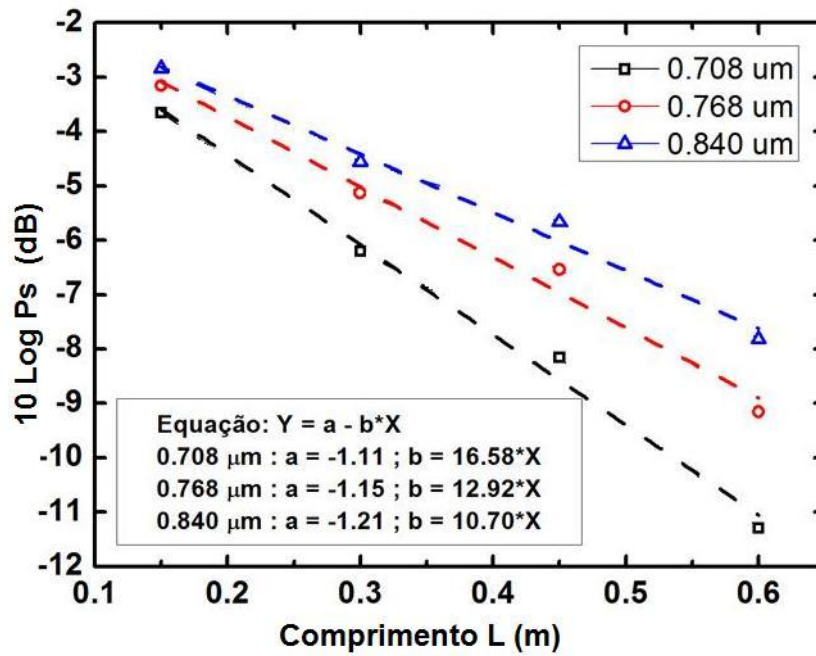


Figura 4.28: Perda de potência de saída na FOP produzida em função do comprimento da fibra.

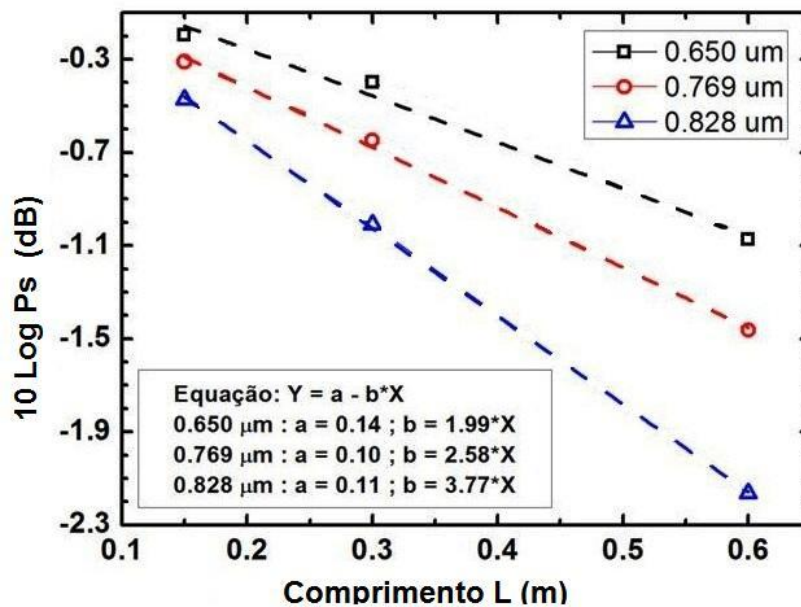


Figura 4.29: Perda de potência de saída na FOP Eska CK40 em função do comprimento da fibra.

Com base nos valores da atenuação das Figuras 4.28 e 4.29 nos comprimentos de onda 0,768 e 0,769 μm respectivamente, observa-se que a atenuação da FOP produzida neste trabalho é cinco vezes maior comparada ao valor da FOP Eska CK40.

Embora as propriedades mecânicas do PMMA, como módulo de elasticidade (2 a 3 GPa) e resistência à tração (48 a 72 MPa) (CALLISTER, 2007) sejam inferiores às da sílica (73 GPa e 110 MPa, respectivamente) as FOP possuem diâmetros maiores do que as fibras de sílica (a FOP produzida tem 700 μm e as FOS em geral tem 125 μm) dificultando relativamente a fratura da fibra FOP ao ser clivada.

Ainda que tenham surgido dificuldades experimentais em obter uma casca de PVDF com espessura uniforme ao redor do núcleo de PMMA e em caracterizar a atenuação do sinal transmitido nas FOP, é possível considerar a medida de atenuação de modo relativo, isto é, comparando-a com a FOP Eska CK40. A não homogeneidade da camada fluorada, como casca da FOP, deve ser o motivo dessa maior atenuação do sinal, além da variação do diâmetro da FOP produzida (0,7 a 1 mm).

Verificou-se, portanto, a viabilidade da fabricação de FOP por extrusão vertical, extrusando simultaneamente o núcleo de PMMA (vermelho) e o PVDF como revestimento deste. As futuras etapas devem considerar a produção de uma FOP com núcleo de PMMA incolor e casca de PVDF, conforme exemplo na Figura 4.30 que ilustra uma amostra preliminar de FOP (com 2 m de comprimento e aproximadamente diâmetro de 0,7 mm) produzida no final deste trabalho. Todavia, devem ser também analisadas possíveis melhorias tanto no processo para obter regularidade de espessura da camada fluorada, quanto à caracterização óptica das fibras (clivagem e acoplamento na fonte/detector). As FOP produzidas são potencialmente interessantes para aplicações em curtas distâncias, como por exemplo, em diversos sensores e iluminação.



Figura 4.30: FOP produzida com núcleo de PMMA (incolor) e casca de PVDF.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

A extrusão vertical a pistão somente do PMMA apresentou fibras com geometrias cilíndricas bem definidas e isentas de micro cavidades e imperfeições no extrudado, como fratura do fundido ou pele de cação. Esses filamentos poderiam servir como núcleo de FOP a serem revestidos por polímeros fluorados aplicado via plasma, solvente ou extrusão no desenvolvimento de outros estudos. Já na produção de FOP com núcleo de PMMA e casca de PVDF houve irregularidade na geometria, nos diâmetros e nas espessuras da casca fluorada obtida. A geometria se deve a utilização de uma matriz com circunferência um pouco danificada, inclusive na entrada do capilar, as quais foram reproduzidas no diâmetro dessas fibras. Esses fatores, aliados ao método inicial de clivagem utilizado e a dificuldade de acoplamento da FOP produzida resultou em uma atenuação de 10,70 dB/m no comprimento de onda de 840 nm, aproximadamente 5 vezes maior do que a atenuação medida na FOP Eska CK40.

A respeito das atenuações medidas nas FOP Eska CK40 e Lucina™, utilizadas para comparação as FOP produzidas neste trabalho, as medidas encontradas ficaram acima das descritas na literatura técnica dos fabricantes, 10 e 38 vezes, respectivamente, assumindo-se que estas diferenças nas medidas sejam devido aos problemas encontrados no método de clivagem e acoplamento das fibras à fonte e ao detector.

O objetivo principal de estudar a viabilidade da fabricação de FOP por extrusão vertical foi alcançado, concluindo ser viável em investir e aprimorar o método, já que os polímeros, após serem extrusados simultaneamente, permaneceram conforme desejado; o PMMA no núcleo e o PVDF nas extremidades para formação da casca. Realizadas estas possíveis melhorias, as FOP produzidas poderão ser utilizadas para aplicações em curtas distâncias, como por exemplo, em diversos sensores e iluminação.

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Produção de FOP utilizando o PMMA incolor (V052) para o núcleo e PVDF para casca e avaliar se há melhora na atenuação em comparação a FOP com núcleo de PMMA vermelho (V825) utilizado nesse trabalho.
- Melhorias nas seguintes etapas do processo de fabricação da FOP:
 - i) preenchimento do cilindro de extrusão com material de PMMA e de PVDF;
 - ii) extrusão simultânea da casca e núcleo da fibra extrusada para obter uniformidade na espessura da camada fluorada (PVDF) e no diâmetro da fibra;
 - iii) conformação da fibra na matriz, modificando o ângulo de entrada do orifício da matriz.
 - iv) clivagem e preparação da fibra para obter seção transversal bem definida (90°) e sem irregularidades;
 - v) acoplamento ou inserção da fibra à fonte e ao detector de sinais ópticos.
- Estudo técnico-econômico para desenvolvimento de blendas de PMMA e PVDF como material para a casca visando índice de refração adequado e redução de custos.
- Extrusão vertical a pistão ou o estiramento de uma preforma (tarugo) de núcleo de PMMA envolto por PVDF.
- Determinar a relação entre contração da fibra no estiramento pós-extrusão e as propriedades ópticas (atenuação do sinal) e mecânicas (módulo de elasticidade).
- Aplicar via plasma, polimerização via UV de monômero fluorado para a casca, solvente ou extrusão a casca de polímero fluorado nos filamentos de PMMA produzidos por extrusão vertical a pistão.
- Estudo do estiramento sob tensão de tração, analisando menores *DDR* – *draw down ratio* durante o puxamento nas FOP, considerando a temperatura de processamento, velocidade de estiramento e da relação do comprimento e diâmetro (L/D) da matriz utilizada (maiores comprimentos tendem a relaxar as tensões residuais no fundido).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDI, O., et al., Cleaving of solid single mode polymer optical fiber for strain sensor applications, *Optics Communications*, p. 856-861, 2009.
- AGC ASAHI GLASS Co, LTD. Disponível em:
<http://www.agc.com/english/rd_e/e_lucina1b.html>. Acesso em 20 de jul. de 2011.
- AKCELRUD, L., Fundamentos da Ciência dos Polímeros, Ed. Manole, Barueri, 2007, 258-260 p.
- ARKEMA, 2006. Disponível em:
<www.plexiglas.com/altuglas/technicalinfo/Properties/V052.cfm> Acesso em 23 jun. 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR13491; Fibras Ópticas – Determinação da atenuação óptica – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1999, p.5.
- BARTOLI, J.R., MANSANO, R.D., VERDONCK, P., CARREÑO, M.N., Study of CH₄ + H₂ Plasma Surface Fluorination of PMMA. In 7th. *Int. Conference Plastic Optical Fibres & Appl.*, Berlin, 1998, p.59-66.
- BARTOLI, J.R., TARALLI, C., GUSMAN, M.A., Desenvolvimento, Aplicações de Fibras Ópticas Poliméricas: Notas e Perspectivas, Congress of Materials Science & Engineering, Brazilian p. 1991, 1996.
- BERMAN, E., Vertical Integration and Markets for FOP, *Boston Optical Fiber*, p. 132- 133, 1994.
- BILRO, L.M., Metrologia óptica com fibra óptica, Universidade de Aveiro, 2011. Tese (Doutorado).
- BRETAS, R.E.S., D`ÁVILA, Reologia de Polímeros Fundidos, Ed. EdUFSCar, São Carlos, 2005
- CALLISTER, Jr., W.D. Materials Science and Engineering, 7^o ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2007.
- CAMPUS 5.0, Arkema, 2006. Disponível em:
<<http://www.campusplastics.com/campus/>>. Acesso em 23 jun. 2011.
- CANEVAROLO, S.V., Técnicas de Caracterização de Polímeros, Ed. Artliber, 2004.
- CARVALHO, M.C., Redes de Bragg em Fibras Ópticas Poliméricas (FOP), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010. Tese (Doutorado).

CAVALCANTE, J.S., BUSTILLOS, O.V. 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, 17 CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

CHOI, D., et al, Preparation and Properties of Methyl Methacrylate and Fluoroacrylate Copolymers for Plastic Optical Fiber Cladding, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 93, p. 2082 - 2089, 2004.

EMSLIE, C. Review Polymer Optical Fibres. *Journal of Materials Science*, v. 23, p. 2281-2293, 1988.

FOPac. Disponível em:

<http://www.FOPac.de/FOPac/en/what_are_FOP/phys_principle.php>. Acesso em 12/06/2010.

FREIRE, E., Estudo de Misturas de Poli (Fluoreto de Vinilideno)/ Poli (Metacrilato de Metila) Processadas em Condições de Baixo e Alto Cisalhamento, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p.26, 2007. Tese (Doutorado).

GIACON, V.M., Modificação da superfície de filmes de PMMA via polimerização por plasma de CHF₃, Unicamp, Campinas, 2004. Tese (Mestrado).

GIACON, V.M., Fabricação e caracterização de Guia de Onda Polimérica a base de PMMA modificado por plasma de CHF₃, Unicamp, Campinas, 2007. Tese (Doutorado).

GIOZZA, W. F., CONFORTI, E., WALDMAN, H. Fibras ópticas: tecnologia e projeto de sistemas. Ed. Makron Books do Brasil, 1991.

HARLIN, A., et al; Polymeric Optical Fibres and Future Prospects in Textile Integration, *Autex Research Journal*, v. 2, n°3, 2002.

HORSFALL, J.A., LOVELL, K.V., Synthesis characterisation of sulfonic acid-containing ion exchange membranes based on hydrocarbon and fluorocarbon polymers. *European Polymer Journal*, v.38, p. 1671-1682, 2002.

HSU, S. L., Polymer Data Handbook. New York, Oxford University Press, 1999, 655-657 p.

IGIGROUP: Overview - Plastic Optical Fiber Market & Technology Assessment Study Disponível em: <<http://www.igigroup.com/st/pages/pofmarket.html#AnchorOverview-17691>>. Acesso em 30 jul. 2011.

KIBLER, T., POFERL, S., BOCK, G., Optical data buses for automotive applications. *J. Lightwave Technol*, p. 2184-2199, 2004.

KIRIAMA, 2011. Disponível em: <www.kiriama.com > Acesso em 23 jun. 2011.

KOIKE Y., ISHIGURE T. Status and challenges of GI FOP in data-com area. In: Eur. Conf. On Opt. Comm (ECOC'01), *IEEE proceeding*, Amsterdam pp 72-73. 2001.

KOIKE, Y. Progress of plastic optical fiber technology. In: European Conference on Optical Communication Ecoc '96, Oslo, *IEEE proceeding*, v. 1, p. 41-48, 1996.

KOIKE, Y., NIHEI, E., Low Loss Graded Index and Single Mode Polymer Optical Fiber, v. 32, nº 3, p.111-112, 1991.

KOIKE, Y., Progress in GI-POF: Status of High Plastic Optical Fiber and Its Future Prospect, Keio University, Yokohama, Japan, p.5-8, 2000.

KOIKE, Y.; ISHIGURE, T.; NIHEI, E. High-bandwidth graded-index polymer optical fiber. *Journal of Lightwave technology*, v. 13, n. 7, p.1475-1489, 1995.

KUZYK, M. G., Polymer Fiber Optics: Materials Physics and Applications, by Taylor & Francis Group, LLC, 2007.

LEVIN, V.M. et al., FOP in Russia, 2nd. FOP Conf., The Hague, p. 24-28, 1993.

LI, W., LI, H., ZHANG, Y., Preparation and investigation of PVDF/PMMA/TiO₂ composite Film, p. 2977-2984, 2009.

LUCAS, E.F., et al, Caracterização de Polímeros : Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica, Ed. E-Papers, Rio de Janeiro, 2001.

MANO, E., Introdução a Polímeros, Ed. Blucher, 1999, p. 98.

MANRICH, S., Processamento de Termoplásticos: Rosca Única, Extrusão e Matrizes, Injeção e Moldes, Ed. Artliber, 2005.

MARYANNE, L. et al., An Overview of mFOP Fabrication, WorkFOP, Rio de Janeiro and Campinas, p. 22-23, 2006.

MÉNDEZ, A., MORSE, T.F., Specialty Optical Fibers Handbook, Ed. Amsterdam, Boston, 2007, p. 644-645.

MICHAELI, W., APPEL, O., Production of PMMA polymer optical fibres, p. 288-291, 1992.

Mitsubishi Rayon CO, LTD., Eska Optical Fiber Division, Speciation Sheet Eska CK40, p 1-3, 2001.

MONROY, T., et al, Data transmission over polymer optical fibers, *Optical Fiber Technology*, p.159-171, 2003.

MUNISAMI, J., KALYMNIOS, D., FOP Sensors and Large Structures Monitoring, WorkFOP, Rio de Janeiro and Campinas, p. 87-92, 2006.

MUROFUSHI, H., Low Loss Perfluorinated POF, 5 th Internacional Conference on Plastic Optical Fibres and Applications, Paris, October 22-24, p. 17-23, 1996.

NALWA, H. S., Polymer optical fibers. New York: American Scientific, p.300, 2004.

NARITOMI, M., Status of perflurionated GI-FOP, WorkFOP, Rio de Janeiro and Campinas, p. 85-86, 2006.

OLIVEIRA, I.A.S. Estudo e caracterização de fibras ópticas plásticas para aplicação em telecomunicações. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004. Tese (mestrado).

PADILHA, A.F., FILHO, F.A., Técnicas de Análise Micro Estrutural, Ed.Hemus, 2004.

PADILHA, G.S., Estudo das Variáveis de Fluoração via Plasma na Deposição e Crescimento de Polímero Parcialmente Fluorado sobre Filmes de PMMA, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006. Tese (Mestrado).

PETERS, K., Polymer optical fiber sensors – a review, *Smart Materials and Structures*, 2010, p. 1-17.

POLISHUK, P., Plastic Optical Fibers Branch Out, *Plastic Optical Fiber Trade Organization* (POFTO), 2006.

POLISHUK, P., The Industrial Physicist. Disponível em <<http://www.signallake.com/innovation/aip.pdf>>. Acesso em 15 de jul. 2011.

POWERS, J. An introduction to fiber optic systems. 2. ed. *Electrical Engineering Series*. Califórnia USA: McGraw Hill International Editions, 1999.

RAJBENBACH, H., Report of the european conference on optical communications. In: The European Conference on Optical Communications (ECOC), p. 27, 2001.

RAMASWAMI, R., SIVARAJAN, K.N., Optical networks: a practical perspective, San Francisco, *Morgan Kaufmann Publishers*, p. 43, 1998.

RODITI, I., Dicionário Houaiss Física, Ed. Objetiva, p.26, 2005.

SHOLL, F.W., et al, Applications of Plastic Optical Fiber to Local Area Networks, p. 42- 47, 1988.

SUKEGAWA, M. H., et al, New Polymer Optical Fiber for High Temperature Use, Paper presented at FOP. The European Institute for Communications and Networks, Geneva, p. 92-94, 1994.

THEIS, J., et al, Polymer optical fibers – performance, achievements and prospects, Paper presented at the First Plastic Optical Fibres and Applications Conference, held in Paris, France, p. 3-9, 1992.

YU, R., et al, A new reducing polymer optical fiber losses, *Optics Communications*, p. 536-540, 2006.

ZUBIA, J.; ARRUE, J. Plastic optical fibers: An introduction to their technological processes and application. Bilbao, Spain, v. 7, n. 2, p. 40, 2001.

ANEXO I

Plexiglas® V052 acrylic resin

PROPERTIES	VALUE	UNITS	TEST METHOD
Physical			
Melt Flow Rate (230°C / 3.8 kg)	2.8	g / 10 min	ASTM D1238
Specific Gravity	1.19		ASTM D792
Mold Shrinkage	0.2-0.6	%	ASTM D955
Water Absorption (24 hr. immersion)	0.3	% weight gain	ASTM D570
Mechanical			
Tensile Strength @ Maximum	10,200	PSI	ASTM D638
Tensile Elongation @ Break	6	%	"
Tensile Modulus	450,000	PSI	"
Flexural Strength, maximum (Yield)	15,000	PSI	ASTM D790
Flexural Modulus	450,000	PSI	ASTM D790
Notched Izod Impact(73°F/23°C)	0.3	ft-lb/in notch	ASTM D256
Rockwell Hardness	91	M	ASTM D785
Thermal			
HDT (0.455 MPa; annealed) ¹	202	°F	ASTM D648
HDT (1.82 MPa; annealed) ¹	199	°F	ASTM D648
Vicat Softening Point (50°C/hr; 10N)	217	°F	ASTM D1525
Vicat Softening Point (50°C/hr; 50N)	207	°F	ASTM D1525
Thermal Conductivity	1.3	BTU/hr*ft ² *F/in	ASTM C177
Refractive Index (ND @ 73°F)	1.49		ASTM D542
Luminous Transmittance (0.125"/3.2 mm.)	92	%	ASTM D1003
Haze (0.125 in./3.2 mm.)	<2	%	ASTM D1003
ASTM Classification		PMMA 0131V2	ASTM D788

Data given are average values and should not be used for specification purposes.

1. Annealing Cycle: 4hrs @ 95°C

The statements, technical information and recommendations contained herein are believed to be accurate as of the date hereof. Since the conditions and methods of use of the product and of the information referred to herein are beyond our control, Arkema inc. expressly disclaims any and all liability as to any results obtained or arising from any use of the product or reliance on such information; NO WARRANTY OF FITNESS FOR ANY PARTICULAR PURPOSE, WARRANTY OR MERCHANTABILITY, OR ANY OTHER WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, IS MADE

See MSDS for Health & Safety Considerations.

Altuglas®, Plexiglas®, DR®, VOD® and Solarkote® are registered trademarks of Arkema.

Plexiglas® and Solarkote® acrylic resins are combustible thermoplastics. Observe fire precautions appropriate for comparable forms of wood and paper. For building uses, check code approvals. Impact resistance is a factor of thickness. Avoid exposure to heat or aromatic solvents. Clean with soap and water. Avoid abrasives.

ALTUGLAS
INTERNATIONAL
ARKEMA GROUP

Altuglas International
2000 Market Street
Philadelphia, PA 19103

ANEXO II

Plexiglas® V825 acrylic resin

PROPERTIES	VALUE	UNITS	TEST METHOD
Physical			
Melt Flow Rate (230°C / 3.8 kg)	3.7	g / 10 min	ASTM D1238
Specific Gravity	1.19		ASTM D792
Mold Shrinkage	0.2-0.6	%	ASTM D955
Water Absorption (24 hr. immersion)	0.3	% weight gain	ASTM D570
Mechanical			
Tensile Strength @ Maximum	10,200	PSI	ASTM D638
Tensile Elongation @ Break	6	%	"
Tensile Modulus	450,000	PSI	"
Flexural Strength, maximum (Yield)	15,000	PSI	ASTM D790
Flexural Modulus	450,000	PSI	ASTM D790
Notched Izod Impact(73°F/23°C)	0.3	ft-lb/in notch	ASTM D256
Rockwell Hardness	93	M	ASTM D785
Thermal			
HDT (0.455 MPa; annealed) ¹	221	°F	ASTM D648
HDT (1.82 MPa; annealed) ¹	216	°F	ASTM D648
Vicat Softening Point (50°C/hr; 10N)	232	°F	ASTM D1525
Thermal Conductivity	1.3	BTU/hr*ft ² *F/in	ASTM C177
Optical			
Refractive Index (ND @ 73°F)	1.49		ASTM D542
Luminous Transmittance (0.125"/3.2 mm.)	92	%	ASTM D1003
Haze (0.125 in./3.2 mm.)	<2	%	ASTM D1003
ASTM Classification			
		PMMA 0141V3	ASTM D788

Data given are average values and should not be used for specification purposes.

1. Annealing Cycle: 4hrs @ 95°C

The statements, technical information and recommendations contained herein are believed to be accurate as of the date hereof. Since the conditions and methods of use of the product and of the information referred to herein are beyond our control, Arkema Inc. expressly disclaims any and all liability as to any results obtained or arising from any use of the product or reliance on such information; NO WARRANTY OF FITNESS FOR ANY PARTICULAR PURPOSE, WARRANTY OR MERCHANTABILITY, OR ANY OTHER WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, IS MADE

See MSDS for Health & Safety Considerations.

Altuglas®, Plexiglas®, DR®, VOD® and Solarkote® are registered trademarks of Arkema.

Plexiglas® and Solarkote® acrylic resins are combustible thermoplastics. Observe fire precautions appropriate for comparable forms of wood and paper. For building uses, check code approvals. Impact resistance is a factor of thickness. Avoid exposure to heat or aromatic solvents. Clean with soap and water. Avoid abrasives.

ALTUGLAS
INTERNATIONAL
ARKEMA GROUP

Altuglas International
2000 Market Street
Philadelphia, PA 19103

ANEXO III

As características marcantes de KYNAR são: resistência química, impermeabilidade a UV, propriedades de barreira, alta pureza, boas propriedades mecânicas e termomecânicas. As principais aplicações estão relacionadas à proteção contra corrosão na indústria química, revestimento (coextrusão, pintura), fios e cabo.

Propriedades reológicas	Valor	Unidade	Norma
Índice de fluidez volumétrico (MVR)	10	cm ³ /10min	ISO 1133
Temperatura	230	°C	ISO 1133
Carga	5	kg	ISO 1133
Contração após a moldagem (parallel)	2.0	%	ISO 294-4, 2577
Contração após a moldagem (normal)	2.0	%	ISO 294-4, 2577

Propriedades mecânicas	Valor	Unidade	Norma
Módulo de tração	2200	MPa	ISO 527-1/-2
Tensão no escoamento	54	MPa	ISO 527-1/-2
Deformação no escoamento	8	%	ISO 527-1/-2
Deformação nominal na ruptura	>50	%	ISO 527-1/-2
Resistência ao impacto Charpy (+23°C)	208	kJ/m ²	ISO 179/1eU
Resistência ao impacto Charpy (-30°C)	189	kJ/m ²	ISO 179/1eU
Res. impacto Charpy c/entalhe (+23°C)	8	kJ/m ²	ISO 179/1eA
Res. impacto Charpy c/entalhe (-30°C)	5	kJ/m ²	ISO 179/1eA

Propriedades térmicas	Valor	Unidade	Norma
Temperatura de fusão (10° C/min)	168	°C	ISO 11357-1/-3
Temp. de transição vítrea (10° C/min)	-40	°C	ISO 11357-1/-2
Temperatura de deflexão térmica (1.80 MPa)	110	°C	ISO 75-1/-2
Temperatura de deflexão térmica (0.45 MPa)	132	°C	ISO 75-1/-2
Temperatura de amolecimento Vicat (50°C/h 50N)	139	°C	ISO 306
Coef.de expansão térmica linear (parallel)	150	E-6/K	ISO 11359-1/-2

Propriedades elétricas	Valor	Unidade	Norma
Constante dielétrica (100Hz)	9	-	IEC 60250
Constante dielétrica (1MHz)	7	-	IEC 60250
Fator de dissipação dielétrica (100Hz)	320	E-4	IEC 60250
Fator de dissipação dielétrica (1MHz)	2140	E-4	IEC 60250

Resistividade volumétrica específica	2E12	Ohm*m	IEC 60093
Resistividade superficial específica	>1E15	Ohm	IEC 60093
Resistência elétrica	21	kV/mm	IEC 60243-1
Índice comparativo de linha de fuga	600	-	IEC 60112

Outras propriedades	Valor	Unidade	Norma
Absorção de água	0.03	%	Sim. to ISO 62
Absorção de umidade	0.015	%	Sim. to ISO 62
Densidade	1780	kg/m ³	ISO 1183

Produção de amostra para teste	Valor	Unidade	Norma
Moldagem por injeção - temperatura da massa.	210	°C	ISO 294
temperatura do molde	90	°C	ISO 10724
velocidade de injeção	10	mm/s	ISO 294
pressão de recalque	13	MPa	ISO 294

APÊNDICE I

As porcentagens de umidade residual do PMMA incolor (V052) e vermelho (V825) e foram calculadas pela equação abaixo e apresentada nos gráficos 1 e 2:

$$\%umidaderesidual = \frac{M_{inicial} - M_{final}}{M_{final}} \times 100$$

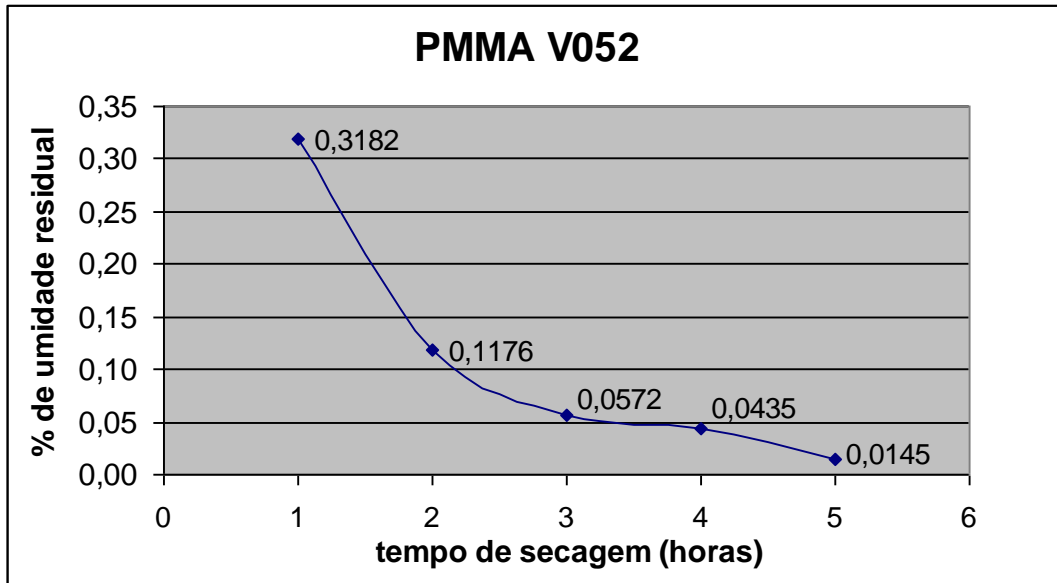


Gráfico 1: % de umidade residual do PMMA incolor (V052).

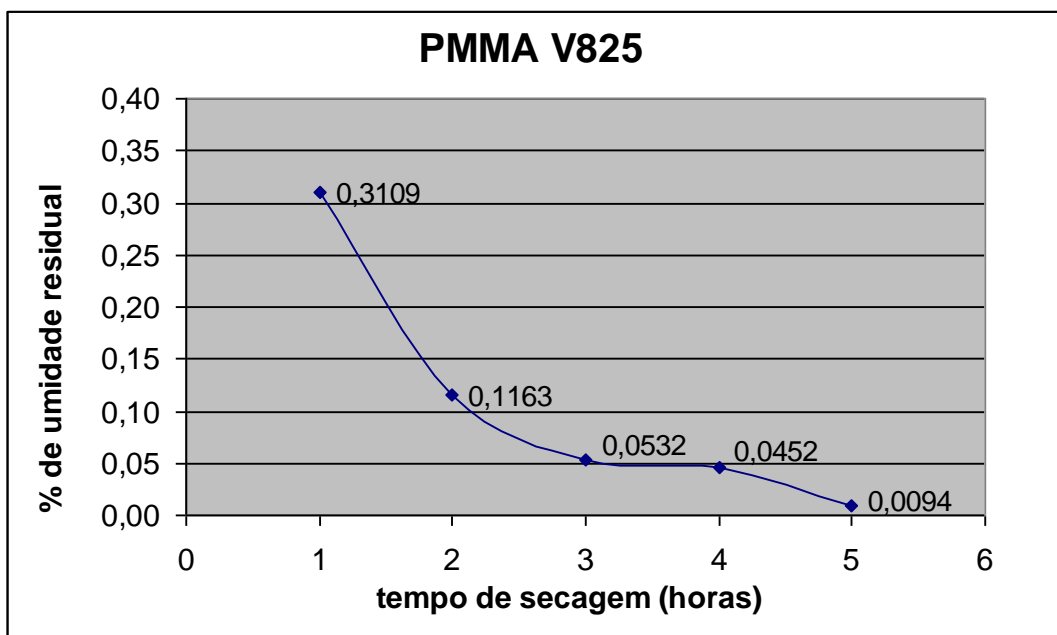


Gráfico 2: % de umidade residual do PMMA vermelho (V825).

Após 4 horas de secagem do PMMA constatou-se o nível tolerado de umidade residual nas amostras. Porém com 5 horas de estufa essa umidade apresenta uma significativa queda no resultado ficando em torno de 0,01%. Por isso adotou-se a permanência de 5 horas a 88°C para secagem desse material antes da extrusão. A equação e gráficos são apresentados no Apêndice II.

Em relação ao PVDF (Kynar 720) fornecido não houve variação de massa significativa após 5 horas na estufa. A porcentagem de umidade residual final foi de 0,003%.

APÊNDICE II

Cálculo da velocidade da fibra produzida, sendo que foi cronometrado o tempo de 45 segundos para completar uma volta na polia de 16 cm de diâmetro.

$$V_T = \omega \cdot r$$

$$\omega = \frac{2\pi}{T}$$

$$V_T = \frac{2\pi}{T} \cdot r$$

Como $r = d/2$ tem-se:

$$V_T = \frac{\pi}{T} \cdot d$$

$$V_T = \frac{3,14 \cdot 16}{45}$$

$$V_T = 1,12 \text{ cm/s} \quad \text{ou} \quad V_T = 0,67 \text{ m/min}$$

Onde:

V_T = velocidade tangencial

ω = velocidade angular

T = período

r = raio

d = diâmetro

APÊNDICE III

Determinação da taxa de cisalhamento para o PMMA.

A taxa de cisalhamento na parede do capilar (matriz) pode ser calculada através da equação:

$$\gamma = \frac{4Q}{\pi.R_c^3}$$

Onde:

γ = taxa de cisalhamento

Q = vazão

R_c = raio do capilar

Tem-se que:

$$Q = V.A$$

$$V = 0,67m / \text{min} = 11,17mm / s$$

$$A = \pi.R^2$$

$$Q = 11,17mm/s \cdot \pi.R^2$$

$$Q = 11,17.\pi.2^2$$

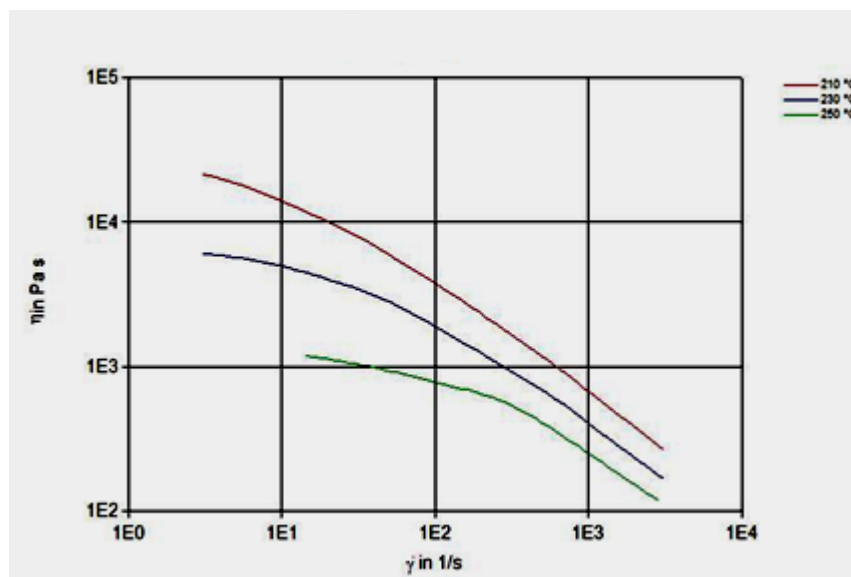
$$Q = 140,37mm^3 / s$$

Então:

$$\gamma = \frac{4.140,37}{\pi.2^3}$$

$$\gamma = 22,34s^{-1}$$

Observa-se, no gráfico de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, que o PMMA utilizado a 210°C apresenta comportamento Newtoniano, devido à taxa de cisalhamento imposta ter sido muito baixa.



(Campus Arkema, 2006)

APÊNDICE IV

Resultados das medidas e médias de espessuras e desvio padrão da camada fluorada nas FOP produzidas ao longo de 9 metros.

L (m)	Média espessura (μm)	Desv.Pad.
7	4,81	3,33
8	42,63	18,51
9	30,12	10,59
10	16,58	12,55
11	16,58	9,72
13	26,76	12,79
14	26,54	12,72
15	25,34	20,45
16	20,41	8,35

Comprimento 7		Média geral	4,81	Desv.Pad	3,33	Diam. Fibra: 1 mm	
Q1		Q2		Q3		Q4	
ponto	esp. (μm)	ponto	esp. (μm)	ponto	esp. (μm)	ponto	esp. (μm)
a	0	d	11,54	g	3,85	j	7,69
b	3,85	e	3,85	h	7,69	k	3,85
c	3,85	f	7,69	i	3,85	l	0
Média	2,57	média	7,69	média	5,13	média	3,85
Desv.Pad	2,22	Desv.Pad	3,85	Desv.Pad	2,22	Desv.Pad	3,85

Comprimento 8		Média geral	42,63	Desv.Pad	18,51	Diam. Fibra 1 mm	
Q1		Q2		Q3		Q4	
ponto	esp. (μm)	ponto	esp. (μm)	ponto	esp. (μm)	ponto	esp. (μm)
a	46,15	d	53,85	g	23,08	j	69,23
b	38,46	e	23,08	h	76,92	k	46,15
c	30,77	f	19,23	i	53,84	l	30,77
média	38,46	média	32,05	média	51,28	média	48,72
Desv.Pad	7,69	Desv.Pad	18,97	Desv.Pad	27,01	Desv.Pad	19,36

Comprimento 9		Média geral	30,12	Desv.Pad	10,59	Diam. Fibra: 0,9 mm	
Q1		Q2		Q3		Q4	
ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)
a	36,73	d	18,37	g	24,49	j	55,10
b	18,37	e	30,62	h	36,73	k	18,37
c	36,73	f	24,49	i	30,78	l	30,62
média	30,61	média	24,49	média	30,67	média	34,70
Desv.Pad	10,60	Desv.Pad	6,13	Desv.Pad	6,12	Desv.Pad	18,70

Comprimento 10		Média geral	16,58	Desv.Pad	12,55	Diam. Fibra: 0,9 mm	
Q1		Q2		Q3		Q4	
ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)
a	12,24	d	30,62	g	24,49	j	0
b	0,00	e	24,49	h	15,31	k	0
c	30,62	f	30,62	i	24,49	l	6,12
média	14,29	média	28,58	média	21,43	média	2,04
Desv.Pad	15,41	Desv.Pad	3,54	Desv.Pad	5,30	Desv.Pad	3,53

Comprimento 11		Média geral	16,58	Desv.Pad	9,72	Diam. Fibra: 0,9 mm	
Q1		Q2		Q3		Q4	
ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)
a	30,62	d	30,62	g	6,12	j	24,49
b	24,49	e	18,37	h	6,12	k	9,18
c	18,37	f	9,18	i	3,06	l	18,37
média	24,49	média	19,39	média	5,10	média	17,35
Desv.Pad	6,13	Desv.Pad	10,76	Desv.Pad	1,77	Desv.Pad	7,71

Comprimento 13		Média geral	26,76	Desv.Pad	12,79	Diam. Fibra: 0,7 mm	
Q1		Q2		Q3		Q4	
ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)
a	10,53	d	21,05	g	52,63	j	26,32
b	15,79	e	47,37	h	21,05	k	15,79
c	26,32	f	21,05	i	26,32	l	36,84
média	17,55	média	29,82	média	33,33	média	26,32
Desv.Pad	8,04	Desv.Pad	15,20	Desv.Pad	16,92	Desv.Pad	10,53

Comprimento 14		Média geral	26,54	Desv.Pad	12,72	Diam. Fibra: 0,7 mm	
Q1		Q2		Q3		Q4	
ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)
a	10,53	d	36,84	g	31,58	j	36,84
b	15,79	e	36,84	h	42,11	k	15,79
c	15,79	f	42,11	i	26,32	l	7,89
média	14,04	média	38,60	média	33,34	média	20,17
Desv.Pad	3,04	Desv.Pad	3,04	Desv.Pad	8,04	Desv.Pad	14,96

Comprimento 15		Média geral	25,34	Desv.Pad	20,45	Diam. Fibra: 0,9 mm	
Q1		Q2		Q3		Q4	
ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)
a	24,49	d	10,20	g	8,16	j	30,62
b	18,37	e	10,20	h	61,22	k	18,37
c	6,12	f	36,73	i	67,35	l	12,24
média	16,33	média	19,04	média	45,58	média	20,41
Desv.Pad	9,35	Desv.Pad	15,32	Desv.Pad	32,55	Desv.Pad	9,36

Comprimento 16		Média geral	20,07	Desv.Pad	8,61	Diam. Fibra: 0,9 mm	
Q1		Q2		Q3		Q4	
ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)	ponto	esp. (µm)
a	8,16	d	16,33	g	16,33	j	24,49
b	16,33	e	24,49	h	40,82	k	28,57
c	16,33	f	16,33	i	20,41	l	12,24
média	13,61	média	19,05	média	25,85	média	21,77
Desv.Pad	4,72	Desv.Pad	4,71	Desv.Pad	13,12	Desv.Pad	8,50