**TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS REVESTIMENTOS DE
POLIURETANO ACRILADO DE FIBRA ÓPTICA**

CARLOS EDUARDO GUALTIERI

USP / IQSC / SBI

8-2-001331

DEDALUS - Acervo - IQSC

30600013106

Dissertação apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IFSC, IQSC, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Younès Messaddeq

**São Carlos - São Paulo
2002**

**SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
IQSC/USP**

Gualtieri, Carlos Eduardo

“Técnicas de caracterização para avaliação das propriedades mecânicas dos revestimentos de poliuretano acrilado de fibra óptica”/ Carlos Eduardo Gualtieri – São Carlos, 2002

Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2002 – páginas: 117

Área Interunidades: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Younès Messaddeq

1.: Poliuretano acrilado, 2. Fibra óptica, 3. Análise de fibras

I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 - São Carlos-SP – Brasil

Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

e-mail: wladerer@ifsc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CARLOS EDUARDO GUALTIERI, APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 16-05-2002.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. YOUNÈS MESSADDEQ (Orientador e Presidente)

Prof. Dr. CARLOS KENICHI SUZUKI – UNICAMP

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS HERNANDES – IFSC-USP

*Agradeço a Deus, por ter me dado todas as oportunidades
e a capacidade de aprendizado, por estar sempre do meu lado
me apoiando e me incentivando a evoluir sempre, pelos pais que Ele me deu;
enfim por tudo.*

Aos meus pais Sebastião e Tereza por sempre me apoiar, ajudar e me incentivar em tudo o que me propus a fazer. A minha irmãzinha Luciane e meu querido sobrinho João Victor e todos os meus familiares.

*E a minha querida noiva Emília por seu carinho, amor, afeto,
companheirismo, amizade, por seu sorriso e pelos momentos
maravilhosos que passamos e poderemos passar juntos.*

*O rio atinge o seu objetivo
porque aprendeu a contornar obstáculos.*

Emmanuel

Agradecimentos

Ao professor Dr. Younés Messaddeq por ter aceito orientar-me junto ao Instituto de Física de São Carlos, sem ao menos me conhecer, a não ser como aluno de graduação. Foi com o professor Younés que tive as primeiras noções do que são fibras ópticas, amplificadores ópticos, de como se obtém a preforma e outras coisas mais e por confiar em mim.

Aos professores Doutores Antônio Carlos Hernandez (USP-SC) e Carlos Suzuki (UNICAMP) por aceitarem fazer parte da banca e pelas sugestões de melhoria ao trabalho.

Ao professor Dr. Ricardo Benetton Martins por me co-orientar na Fundação CPqD, por tornar possível desenvolver este trabalho no CPqD, pela discussão de alguns resultados, e por se mostrar sempre solícito quando eu precisei e por me ensinar a ser prático. E também pela amizade, pelas conversas incentivo.

A Professora Dra Joceli Maria Giacomini Angelini que de fato me orientou e sempre me incentivando. Por me ensinar e transmitir tudo o que sabe sobre a ciência e estudo dos polímeros. Espero ter aprendido um pouquinho do que me ensinou e também espero continuar a aprender cada vez mais. Ao Professor Bernardo por algumas discussões dos resultados obtidos e pelo incentivo. E como ele mesmo disse por me ajudar a transformar em pesquisador.

Ao José Eduardo Volponi por me ensinar a lidar com o DMTA, por ajudar a analisar as curvas térmicas e pela paciência com minhas perguntas. Ao Fábio pelo auxílio na obtenção dos espectrogramas de FTIR e por me ensinar alguns comandos do equipamento.

À Fundação CPqD na pessoa do senhor Sebastião Sahão Júnior, atual Diretor do departamento, pela oportunidade de desenvolver este trabalho e por ceder os laboratórios, os equipamentos. Ao Atílio por me fornecer alguns dados e por me ajudar quando precisei. A Sirney e Márcia por me ajudarem com o DSC.

Aos meus novos amigos e funcionários do CPqD Ângela, Bete, Claudinha, Zazá, Fabiana, Gisele, Lu, Angélica, Andréia, Carla, Sônia, Zé, Daniel, Edmilson, Rafael, Hernani Rafael, Gisolfi, Derval, Andrade, Curado e ao Sr. Breneli pelas risadas e pelo companheirismo.

Ao Pancada, ao Barbi e ao Taquara por me acolherem na república quando eu precisei de um lugar para ficar enquanto eu fazia as matérias da pós.

Um agradecimento especial ao meu “irmãozinho” Taquara por sua incomensurável amizade e companheirismo e pelos anos de república. Valeu irmãozinho!!!

À Érica Regina de Favari Signini técnica administrativa da seção de Pós Graduação da Interunidades por sua competência e por mostrar sempre solícita.

E a CAPES pelo apoio financeiro a mim concedido para a realização deste trabalho.

Sumário

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	vii
Resumo	viii
Abstract	ix
 Capítulo I - Introdução geral	 1
I.2 - Motivação do trabalho	8
I.3 - Objetivo	11
 Capítulo II Estado da Arte	 12
II.1 - Histórico	13
II.2 - Fabricação de uma fibra óptica	16
II.3 - Técnicas de fabricação das preformas	18
II.4 - Característica das Fibras Ópticas	20
II.5 - Tipos de Fibra, Estrutura e Mecanismo de Guiamento	23
II.6 - Revestimentos da fibra óptica	26
II.7 - Os diversos tipos de revestimentos poliméricos sobre fibra óptica	27
II.8 - Revestimento acrilato-UV	27
II.9 - Revestimento de Silicone	28
II.10 - Revestimento capa dura	29
II.11 - Revestimento de poliimida	29
II.12 - Revestimento metálico em fibra óptica	29
II.13 - Revestimentos inorgânicos	31
II.14 - Polímero	32
II.15 - Degradação do polímero	34
II.16 - Mecanismo geral de degradação em polímeros	37
II.17 - Mecanismo de degradação de poliuretanas acriladas	40
II.18 - Aplicações das fibras ópticas	41
II.18.1 - Aplicações industriais	42
II.18.2 - Aplicações médicas	44
II.18.3 - Automóveis	45
 Capítulo III – Materiais e Métodos	 47
III.1 – Introdução	48
III.2 – FotoCalorímetro Diferencial – DPC	49
III.2.1 – Funcionamento do DPC	49
III.3 – Calorímetro Exploratório Diferencial – DSC	52
III.4 – Analisador Térmico Dinâmico-Mecânico – DMTA	54
III.4.1 – Princípio da análise dinâmico mecânico – DMA	54
III.5 – Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier	61
III.6 – Método empregado	63
 Capítulo IV – Resultados e Discussão	 65
IV.1 – Introdução	66
IV.2 - Caracterização por DSC	66
IV.3 – Caracterização por DPC	69
IV.4 – Caracterização por DMTA	71
IV.4.1 - Estudo do efeito do corante nas propriedade	81

IV.4.2 – Fibra padrão positivo x padrão negativo	88
IV-5 - FTIR – Espectroscopia de Infravermelho	89
Capítulo V - Aplicação do Método	95
V.1 – Análise de DMTA	96
V.2 Análise de FTIR – Espectroscopia de Infravermelho	100
Conclusões e Futuros Trabalhos	106
Conclusões finais	107
Futuros Trabalhos	109
Anexo	108
Referências Bibliográficas	114

Lista de Figuras

• Capítulo I

Figura I - 1 – Gráfico do aumento do km instalado de cabo de fibra óptica no ____6

Figura I - 2 – Gráfico dos resultados de ensaios de tração, a partir dos quais ____ 8

Figura I - 3- Fotomicrografia do MEV dos revestimentos da fibra óptica _____10

Figura I - 4- Fotomicrografia do MEV dos revestimentos da fibra óptica _____ 11

• Capítulo II

Figura II - 1 – Esquema de canalização da luz por canos com revestimento ____13

Figura II - 2 – Esquema do equipamento feito por Tyndall onde a luz foi _____14

Figura II - 3 – Esquema do fotofone proposto por Graham Bell _____ 15

Figura II - 4 – Esquema do equipamento de puxamento da preforma _____19

Figura II - 5 – Tipos básicos de fibras ópticas _____ 23

Figura II - 6- Representação esquemática de uma fibra óptica _____ 23

Figura II - 7 – Princípio óptico da reflexão total _____ 24

Figura II - 8 – Propagação de luz em fibra óptica dos tipos degrau (A) _____ 25

Figura II - 9 – Luz sendo transmitida na fibra óptica pelo fenômeno da _____ 26

Figura II – 10 - Representação esquemática dos diferentes tipos de _____ 34

Figura II - 11: Etapa de iniciação da degradação _____ 37

Figura II - 12: Formação de macroradical por clivagem _____38

Figura II - 13: Etapas de propagação da degradação _____ 38

Figura II - 14: Terminação de radicais por acoplamento _____ 39

Figura II - 15: Reação em cadeia de macroradicaís com antioxidantes _____ 40

Figura II - 16: Cisão da cadeia principal de uretana-acrilada por luz UV _____41

• Capítulo III

Figura III - 1 – Esquema de funcionamento do DPC Tese _____	50
Figura III - 2 – Curva típica de fotopolimerização _____	51
Figura III - 3 – Gráfico da tensão – deformação de um material polimérico ____	57
Figura III - 4 - Gráfico do módulo de armazenamento de um polímero _____	57
Figura III - 5 – Detalhe do grampo de fixação _____	59
Figura III - 6 – Detalhe do grampo de fixação com o suporte da fibra e a _____	60
Figura III - 7 – Detalhe da eixo móvel do DMTA com o politetrafluoroetileno ____	61
Figura III - 8 – Barra de metal para extrair o revestimento da fibra _____	63
Figura III - 9 – O revestimento separado da fibra de vidro _____	64

• Capítulo IV

Figura IV - 1 – Termograma de DSC de uma fibra óptica sendo indicada a _____	67
Figura IV - 2 -Termograma de DPC da fibra óptica do fornecedor A _____	70
Figura IV- 3 - Representação esquemática de um gráfico tensão-deformação ____	72
Figura IV - 4 – Detalhe da medida do vão livre da amostra _____	73
Figura IV - 5 – Termogramas de DMTA com 3 diferentes níveis _____	76
Figura IV - 6 – Termogramas de DMTA para 2 diferentes frequências 1Hz ____	77
Figura IV - 7 – Termogramas de DMTA de uma fibra óptica do fornecedor ____	78
Figura IV - 8 – Termogramas de DMTA de uma fibra óptica sendo indicada ____	79
Figura IV - 9 – Termogramas de DMTA de fibra óptica do fornecedor B _____	80
Figura IV - 10 – Médias e desvios padrão de tan delta máximo dos 7 grupos ____	81
Figura IV - 11 – Médias e desvios padrão de tan delta mínimo dos 7 grupos ____	82
Figura IV - 12 - Média e desvio padrão de tan delta 30 °C dos 7 grupos _____	82
Figura IV - 13 – Médias e desvios padrão de E' máximo dos 7 grupos _____	82
Figura IV - 14 – Médias e desvios padrão de E' mínimo dos 7 grupos _____	83

Figura IV - 15 – Médias e desvios padrão de E'' máximo dos 7 grupos	83
Figura IV - 16 – Médias e desvios padrão de E'' mínimo dos 7 grupos	83
Figura IV - 17 – Médias e desvios padrão de delta E' (E' max. – E' min.) dos	84
Figura IV - 18 – Médias e desvios padrão de delta E'' (E'' max. – E'' min.) dos	84
Figura IV - 19 – Médias e desvios padrão de E' 30 °C dos 7 grupos diferentes	84
Figura IV - 20 – Médias e desvios padrão de E'' 30 °C dos 7 grupos diferentes	85
Figura IV - 21 – Médias e desvios padrão de delta de E 30 °C	85
Figura IV - 22 – Média e desvios padrão da temperatura de transição vítrea	87
Figura IV - 23 - Média e desvios padrão da temperatura de transição vítrea	87
Figura IV - 24 – Termogramas de DMTA das fibras ópticas padrão positivo	88
Figura IV - 25 – Espectrograma de FTIR do revestimento externo da fibra	92
Figura IV - 26 – Espectrograma de FTIR do revestimento externo da fibra	92
Figura IV - 27 – Espectrograma do revestimento interno e externo da fibra	94
Figura IV - 28 – Espectrograma do revestimento interno e externo da fibra	94

• Capítulo V

Figura V.1 – Curva térmica do DMTA da fibra incolor do grupo A do	98
Figura V.2 – Curva térmica do DMTA para a fibra laranja do grupo A do	98
Figura V.3 – Curva térmica do DMTA da fibra incolor do grupo B do	99
Figura V.4 – Curva térmica do DMTA da fibra verde do grupo B do fabricante	99
Figura V.5 – Espectrograma de FTIR do revestimento externo para a fibra	101
Figura V.6 – Espectrograma de FTIR do revestimento interno para a fibra	102
Figura V.7 – Espectrograma de FTIR do revestimento externo para a fibra	102
Figura V.8 – Espectrograma de FTIR do revestimento interno para a fibra	103
Figura V.9 – Espectrograma de FTIR do revestimento externo para a fibra	103

Figura V.10 – Espectrograma de FTIR do revestimento interno para a fibra ____ 104

Figura V.11 – Espectrograma de FTIR do revestimento externo para a fibra ____ 104

Figura V.12 – Espectrograma de FTIR do revestimento interno para a fibra ____ 105

Lista de Tabelas

- **Capítulo IV**

Tabela IV - 1 – Valores das Tg dos revestimentos da fibra óptica, obtidos por ____ 68

Tabela IV - 2 – Valores das possíveis temperatura de transição vítrea para ____ 86

Tabela IV - 3 – Tabela de atribuição de bandas de Infravermelho _____ 91

- **Capítulo V**

Tabela V.1 – Tabela das Tg dos revestimentos coloridos e incolores para _____ 97

Resumo

A transmissão de dados e informação na fibra óptica vem aumentando nos últimos anos. O interesse para avaliar melhor a confiabilidade mecânica tornou-se uma necessidade, depois que uma fibra, de um cabo instalado, estava se partindo com muita facilidade. O foco principal deste trabalho foi voltado para estabelecer metodologias para avaliar o estado de degradação dos polímeros usados. Através destas técnicas, buscou-se encontrar parâmetros (E' , E'' , $\tan \delta$, T_g , etc.) que pudessem indicar o estado de degradação dos revestimentos. Diferentes técnicas foram empregadas para avaliar o revestimento das fibras tais como: calorimetria exploratória diferencial (DSC), diferencial fotocalorimetria (DPC), análise térmica dinâmico mecânico (DMTA) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). A partir da técnica desenvolvida, DMTA, esta pode ser empregada para avaliar a confiabilidade mecânica de várias fibras comerciais.

As técnicas DMTA e FTIR mostraram ser muito promissoras, pois conseguiu-se, através delas, obter muitos dados a respeito das características dos polímeros.

Abstract

The data and information transmission in the optical fiber have been increasing in the last years. The interest to evaluate the mechanical reliability became necessary, after that an optical fiber, from a cable installed, was cracking very easily. The principal aim of this work was establishing methodologies to evaluate the polymer degradation state. Through these techniques we search to find out parameters (E' , E'' , $\tan \delta$, T_g , etc) that could denote the degradation state of the coatings. Different techniques were utilized to evaluate the coating of the optical fibers such as: differential scanning calorimeter (DSC), differential photocalorimeter (DPC), dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA) and infrared spectroscopy (FTIR). From the method development (DMTA), it was possible to evaluate the mechanical reliability of many commercial fibers.

DMTA and FTIR techniques shown to be very promising to obtain very data to respect of polymer characteristics.

Capítulo I

Introdução Geral

I.1 - Introdução

A fibra óptica é basicamente constituída de um filamento de vidro com um diâmetro de aproximadamente 125 μm e revestido com dois polímeros protetores. Apesar da fibra ser tão pequena, ela possui uma alta resistência à ruptura. Como se sabe, o vidro possui baixíssima deformação elástica, em torno de 0,1 % [I-1], portanto o vidro deforma apenas plasticamente. Não obstante, a fibra óptica possui uma tensão de ruptura à tração, sem revestimento, em torno de 2 GPa. (5-6 GPa com revestimento). Isto é maior que muitos metais nas mesmas dimensões, por exemplo, o aço inoxidável 304 possui uma tensão máxima de 0,6 GPa, o aço carbono 1040 possui uma tensão máxima de 0,75 GPa e a liga alumínio-bronze 9% 0,65 GPa.[I-2]

Mesmo tendo uma tensão de ruptura à tração, sem revestimento, maior que muitos metais, a fibra de vidro é facilmente atacada por moléculas de água. As moléculas de água atacam a superfície da fibra formando microtrincas. Estas microtrincas funcionam como concentradores de tensão fazendo com que a resistência da fibra diminua.

Os revestimentos poliméricos que envolvem a fibra têm como função garantir a sua integridade, protegendo-a deste ataque químico e de outros agentes que podem danificar a fibra. O primeiro polímero utilizado tem um baixo módulo de Young, portanto pouco reticulado, que atua como amortecedor mecânico contra impactos radiais à fibra e também evita perdas por microcurvaturas, contribuindo assim para o aumento da resistência; o segundo, tem um módulo de Young bem maior, bastante reticulado, e serve de barreira à migração de água e proteção durante o manuseio da fibra e instalação do cabo.

As fibras ópticas possuem características especiais que implicam em vantagens em relação aos suportes físicos de transmissão convencionais, tais como o fio metálico e o cabo coaxial. Mesmo considerando-se o suporte de rádio frequência em microondas, a transmissão por fibras ópticas oferece condições bastante vantajosas. Abaixo estão algumas das vantagens da comunicação de fibra óptica em relação a outros meios.

A transmissão em fibras ópticas é realizada em frequências ópticas portadoras na faixa espectral de 10^{14} a 10^{15} Hz (100 a 1000 THz). Isto significa uma capacidade de transmissão, no mínimo, 10.000 vezes superior, por exemplo à capacidade dos atuais sistemas de microondas que operam com uma banda passante útil de 700 MHz. Atualmente, já estão disponíveis fibras ópticas comerciais com bandas passantes versus distâncias superiores a 200 GHz/km. Isto contrasta significativamente com os suportes convencionais onde, por exemplo, um cabo coaxial apresenta uma banda passante máxima em torno de 400 MHz.

As fibras ópticas apresentam atualmente perdas de transmissão extremamente baixas, desde atenuações típicas da ordem de 3 a 5 dB/ km na região em torno de 0,85 μm , até perdas inferiores a 0,2 dB/km para operação na região de 1,55 μm . Atualmente, um sistema de transmissão de microondas convencional exige repetidores a distâncias da ordem de 50 quilômetros; sistemas com fibras ópticas permitem alcançar distâncias sem repetidores superiores a 200 quilômetros.[I-3] Mais adiante será dada uma breve noção da teoria da propagação da luz na fibra.

Outra característica importante das fibras ópticas, pelo fato delas serem compostas de material dielétrico é que, ao contrário dos suportes de transmissão metálicos, eles não sofrem interferências eletromagnéticas. Isto permite uma operação satisfatória dos sistemas de transmissão por fibras ópticas mesmo em ambientes eletricamente ruidosos. Interferências causadas por descargas elétricas atmosféricas, pela ignição de motores, pelo chaveamento de relés e por diversas outras fontes de ruídos elétricos esbarram na blindagem natural provida pelas fibras ópticas. Por outro lado, existe um excelente confinamento do sinal luminoso propagado pelas fibras. Desse modo, não irradiando externamente, as fibras ópticas agrupadas em cabos ópticos não interferem opticamente umas nas outras, resultando num nível de ruído de diafonia (crosstalk) desprezível. Os cabos de fibras ópticas, por não necessitarem de blindagem metálica, podem ser instalados convenientemente junto às linhas de transmissão de energia elétrica. A imunidade a pulsos eletromagnéticos (EMP) é uma outra característica importante das fibras ópticas.

Mesmo considerando-se os encapsulamentos de proteção, o diâmetro e peso dos cabos ópticos são bastante inferiores aos dos equivalentes cabos metálicos. Por

exemplo, um cabo óptico de 6,3 mm de diâmetro, com uma única fibra de diâmetro de 125 μm e encapsulamento polimérico, substitui, em termos de capacidade, um cabo de 7,6 cm de diâmetro com 900 pares metálicos. Quanto ao peso, um cabo metálico de cobre de 94 quilos pode ser substituído por apenas 3,6 quilos de fibra óptica. A enorme redução do tamanho dos cabos, provida pelas fibras ópticas permite aliviar o problema de espaço e de congestionamento de dutos nos subsolos das grandes cidades e em grandes edifícios comerciais. O efeito combinado do tamanho e peso reduzidos faz das fibras o meio de transmissão ideal em aviões, navios, satélites, etc. Além disso, os cabos ópticos oferecem vantagens quanto ao armazenamento, transporte manuseio e instalação em relação aos cabos metálicos de resistência e durabilidade equivalentes.[I-3]

Somado a todas essas vantagens, ainda há o fator preço, que conforme aumentam as empresas que produzem as fibras, a tendência natural é ir diminuindo o preço por quilômetro de fibra produzido. Hoje o preço está em US\$ 0,2 /km. Isto tudo explica o fato de estar havendo uma enorme procura por fibras ópticas.[I-1]

A malha óptica brasileira vem expandindo-se diariamente com a instalação de dutos, subdutos e cabos ópticos, consumindo grandes investimentos que somados até agora ficam próximos aos US\$ 10 bilhões. [I-4]

A Embratel tem investido US\$ 900 milhões, em média, por ano, incluindo satélites, comunicação de dados, rádios, fibras aéreas (cabos OPGW (Optic/Power Ground Wire) por linhas de transmissão de energia elétrica subterrâneas em

rodovias, ferrovias e submarinas. O “backbone” da Embratel tem aumentado entre 2 e 3 mil km por ano. (Atlas p40) [I-4]

A instalação de fibras ópticas, no Brasil, tem aumentado de ano para ano. Em 1999 foram instalados entre 1,5 e 1,8 milhões de km; em 2000 entre 2 e 2,5 milhões de km e para este ano espera-se instalar em torno de 3,5 milhões de km, conforme gráfico I.1.

Figura I - 1 – Gráfico do aumento do km instalado de cabo de fibra óptica no Brasil [I-4]

Desde a dominação da técnica de puxamento da fibra óptica, na década de 70, muitos tipos de revestimentos têm sido usado com o objetivo de garantir ou melhorar as propriedades mecânicas e óptica. As propriedades mecânicas têm sido muito estudado por diversos pesquisadores, tal como, John Matthewson, Charles R. Kurkjian G.S. Glaesemann entre outros, no entanto pouco estudo há a respeito da degradação do revestimento.

Atualmente, os fabricantes de fibra têm optado por aplicar revestimentos que são curados por luz ultravioleta, porque é um processo que promove uma cura muito

rápida. No entanto, a dosagem da luz e a velocidade de puxamento são muito importantes para que as propriedades mecânicas desejadas sejam alcançadas, pois o polímero pode ser pouco ou muito curado.

Havendo ainda a necessidade do estudo dos revestimentos, partiu-se para o desenvolvimento de diferentes técnicas que pudessem ser aplicadas aos revestimentos, que foi o objetivo deste trabalho.

Para se avaliar o grau de cura e as propriedades dos revestimentos poliméricos, podem ser utilizados equipamentos como: Calorímetro exploratório diferencial (DSC), Fotocalorímetro diferencial (DPC), Analisador térmico dinâmico mecânico (DMTA), Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Analisador termogravimétrico (TGA), Extração Soxhlet, Força de remoção (Strip force), entre outras técnicas.

Deste modo, para o presente trabalho foram escolhidas quatro técnicas, DSC, DPC, DMTA e FTIR, para se avaliar os revestimentos internos e externos, particularmente grau de cura, Tg e possível indício de degradação.

Nesse sentido, o DSC foi utilizado para obter a temperatura de transição vítrea (Tg), indicando se o polímero está bem curado. Uma alteração na Tg indicaria que o polímero está num processo de degradação.

O DPC serviria para, através do calor de reação liberado, verificar se ainda há algo que possa reagir, quando o revestimento é re-exposto à luz ultravioleta. Isto indicaria que o polímero não foi bem curado afetando as propriedades desejadas.

O DMTA também serviria para obter a Tg dos revestimentos, principalmente do interno, devido ao fato do equipamento ser muito mais sensível. Além da Tg, o equipamento permite obter o módulo de armazenamento e o módulo de perda.

O FTIR é utilizado para identificar alguma banda de absorção que possa indicar o grau de cura ou indícios de degradação. A utilização do FTIR para analisar os revestimentos é um desafio interessante devido ao tamanho e tipo de amostra.

Uma aplicação posterior do resultado do trabalho é quanto à estimativa da confiabilidade da rede de fibra óptica, através dos indicadores de desempenho dos dados experimentais obtidos de pequenas amostras retiradas em campo.

I.2 - Motivação do trabalho

O trabalho originou-se a partir da necessidade de estudar os revestimentos das fibras ópticas que falharam em campo. Na análise de falhas destas fibras ópticas somente eram avaliadas as propriedades mecânicas e, o tipo de fratura após o ensaio de tração, por MEV. Alguns resultados ilustrativos destes ensaios aqui são apresentados:

Ensaio de tração

A figura I-1 mostra os resultados obtidos através do ensaio de tração para as fibras de um determinado fabricante. Pode se ver claramente que as fibras, aqui denominadas apenas de “violeta”, que mais tarde foram chamadas nos ensaios de DMTA como sendo violeta do grupo 11-x, onde o $x = 1, 2, 3, \dots$, tiveram o pior desempenho mecânico no ensaio de tração realizado na máquina de tração Kratos K2000 MP. Esta fibra violeta teve uma probabilidade de fratura muito maior que as outras fibras ensaiadas, como está apresentado no gráfico de Weibull.

Figura I – 2 – Gráfico dos resultados de ensaios de tração, a partir dos quais este trabalho iniciou [I-5]

MEV (Microscopia eletrônica de varredura)

Nestas fibras foram feitas análises no MEV, figuras I-2 e I-3. Foi constatado que o primeiro polímero (interno) estava com diversas fraturas, o que indicava um possível processo de degradação do revestimento. O revestimento interno é um polímero que possui um grau de ligações cruzadas menores, pois deve servir para evitar perdas por microcurvaturas, além de conferir resistência mecânica à fibra. Ligações cruzadas são ligações que ocorrem entre as cadeias poliméricas conferindo, quanto maior for o número dessas ligações, uma menor mobilidade entre as cadeias. Quanto maior a densidade de ligações cruzadas mais rígido é o polímero. O segundo revestimento, ou o externo, serve para proteger as fibras contra possíveis danos mecânicos e do meio ambiente, por isso tem uma densidade de ligações cruzadas maior.

Figura I – 3- Fotomicrografia do MEV dos revestimentos da fibra óptica padrão negativo, após ensaio de tração [I-5]

Figura I - 4— Fotomicrografia do MEV dos revestimentos da fibra óptica padrão negativo, após ensaio de tração [I-5]

A obtenção dessas fotomicrografias pelo MEV, logo após o ensaio de tração, foi importante porque foi possível identificar problemas de processo na fabricação das fibras, no que diz respeito à centralização da fibra de vidro na primeira camada de polímero. Através das fotomicrografias, pôde-se notar que havia uma camada mais espessa de polímero de um lado do que do outro lado do revestimento primário.

I.3 - Objetivo

O objetivo do presente trabalho foi estudar e desenvolver técnicas para avaliar o estado de degradação dos polímeros que revestem as fibras ópticas.

Capítulo II

Estado da Arte

II.1 – Histórico

A idéia de confinar a luz em tubos para poder transportá-la surgiu em 1880 com William Wheeler, um engenheiro hidráulico de Massachusetts. Wheeler pensava em produzir a luz através de um arco elétrico e levar a luz a pontos distantes por meio de tubos com revestimento reflexivo e óptica de difusão, conforme ilustrada na figura II-1. Sua idéia não teve uma aceitação tão forte porque a lâmpada de Thomas Edison mostrou-se muito prática.

Figura II-1 – Esquema de canalização da luz por canos com revestimento reflexivo, proposta por Wheeler [II-1]

O conceito de reflexão total interno era conhecido bem antes da época de Wheller. Este conceito diz que se pode aprisionar a luz dentro de vidro ou outros materiais transparentes mais densos que o ar. Em meados de 1800, um físico britânico, John Tyndall, utilizou em uma de suas palestras populares, um truque interessante para explicar o fenômeno da reflexão total interna. Ele fez brilhar uma luz ao longo de um tubo horizontal em direção a um tanque de água. Quando ele ligava a água, o líquido fluía, e com a força da gravidade formava um arco parabólico. A luz era presa dentro da água por reflexão total interna, primeiro rebatendo na superfície de cima do jato, e então na superfície de baixo, até que a turbulência da água quebrasse o feixe, figura II-2.

Figura II-2 – Esquema do equipamento feito por Tyndall onde a luz foi guiada ao longo de um jato de água [II-1]

Também por volta do ano de 1880, Alexander Graham Bell transmitiu um sinal de telefone a uma distância de mais de 200m, usando um raio de luz do sol como carregador. Este evento histórico envolvendo o “fotofone”, figura II-3, marcou a primeira demonstração do princípio básico da comunicação óptica, como é conhecida atualmente. O fotofone não teve um interesse comercial por duas razões: primeiro, o meio para transmissão da onda de luz era o ar, o qual causa muita perda e segundo, a luz do sol é uma fonte de luz incoerente que era muito ineficiente para a aplicação.

Figura II-3 – Esquema do fotofone proposto por Graham Bell [II-2]

Depois da invenção do *laser* (1960), as pesquisas em onda de luz prosseguiram vigorosamente. Pesquisadores em transmissão de luz *laser* logo descobriram que, em um dia chuvoso ou nebuloso, a transmissão podia sofrer uma perda de 300 dB/km em atmosfera aberta. Isto levou à sugestão de confinar um raio de luz em um tubo. Foi desenvolvida a teoria eletromagnética de barras dielétricas de microondas. Estendendo a teoria para incluir fibras de vidro de diâmetro muito pequeno, feixes de fibras foram fabricadas e testadas, encontrando-se perdas acima de 1000dB/km. Foi estimado que, para fibras de vidro de sílica serem

economicamente viável para aplicação em telecomunicação, a perda deveria ser menor do que 20 dB/km.[II-1]

Dois importantes desenvolvimentos exerceram maior influência na pesquisa de fibras ópticas. O primeiro foi a descoberta de fibras de vidro de baixa perda para transmissão de onda de luz. Kao e colaboradores, na Inglaterra (1966), propuseram que fibras de vidro de sílica poderiam ser feitas para transmitir onda de luz com perdas menores do que 20 dB/km. A Corning Glass Works teve sucesso na fabricação destas fibras de baixa perda em 1970. A segunda foi a invenção de ondas contínuas, diodo lasers de temperatura ambiente (1970) que forneciam fontes de luz coerente e assim foi possível telecomunicações como rádio em fibras ópticas. Intensa pesquisa apontava para o entendimento fundamental dos mecanismos de perda e as propriedades de dispersão da fibra de vidro. Hoje, amostras de laboratório de fibras tendo uma perda de 0,15 dB/km a 1,55 μm têm sido encontradas.[II-3]

No Brasil, a pesquisa e desenvolvimento desta tecnologia foi possível por causa de um modelo de política tecnológica governamental que favorecia a substituição de importações e de um modelo de centralização das empresas públicas de telecomunicações.

II.2 - Fabricação de uma fibra óptica

O material dielétrico usado na fabricação de fibras ópticas deve atender aos seguintes requisitos básicos:

- excelente transparência (baixa atenuação) nas frequências ópticas de interesse;

- materiais na casca e no núcleo com propriedades térmicas e mecânicas compatíveis e índice de refração ligeiramente diferentes;
- possibilidade de realização de fibras longas, finas e flexíveis.

Isso restringe a confecção de fibras ópticas a, basicamente, duas classes de materiais: vidros e polímero. O polímero, conforme foi visto anteriormente, limita o alcance das aplicações a distâncias curtas, por apresentar níveis de atenuação relativamente altos. Por outro lado, o polímero pode ser utilizado na realização da casca e do núcleo, ou apenas da casca, com vantagens em termos de custos e em aplicações em ambientes hostis, onde sua resistência é maior. Todavia, é a classe dos vidros a mais interessante para a construção de fibras ópticas aplicadas aos sistemas de telecomunicações, em razão das características de atenuação mais favoráveis.

Na classe dos vidros, considerando-se a janela espectral típica das fibras ópticas atualmente, (0,7 a 1,6 μm), destacam-se dois tipos fundamentais:

- vidros de sílica (SiO_2) pura ou dopada;
- vidros multicompostos.

A distinção entre estes dois tipos de vidros para fibras ópticas reside, principalmente, nos processos de fabricação. Em ambos os casos, os materiais em questão têm uma estrutura vítrea isotrópica e são transformados em fibras na forma de um fluido.

II.3 - Técnicas de fabricação das Preformas

As preformas utilizadas na fabricação de fibras de sílica constituem num bastão cilíndrico de vidro cuja composição material (sílica pura ou dopada) reflete a estrutura núcleo/casca da fibra óptica, isto é, material de índice de refração superior envolto por material de índice de refração inferior, segundo espessuras e concentrações bem determinadas.

As técnicas de fabricação de preformas baseiam-se num processo de deposição de vapor químico (Chemical Vapor Deposition – CVD), bastante utilizado na fabricação de semicondutores, onde a sílica e os óxidos dopantes são sintetizados por oxidação em estado de vapor a alta temperatura. O modo como é feita a deposição de vapor químico dá origem a duas categorias básicas de técnicas de fabricação de preformas:

- deposição de vapor químico externo (os materiais são depositados externamente à superfície de uma haste de suporte);
- deposição de vapor químico interno (a deposição dos materiais ocorre na superfície interna de um tubo de sílica pura).

No caso de deposição de vapor químico externo, esta pode ser feita lateralmente ou axialmente à haste de suporte inicial, resultando nas seguintes técnicas de fabricação de preformas:

- OVD (*Outside Vapor Deposition*);
- VAD (*Vapor-phase Axial Deposition*).

Por outro lado, os processos de deposição de vapor químico interno podem ser distinguidos, pela maneira como é estimulada (aquecimento) a deposição, nas seguintes técnicas:

- MCVD (*Modified Chemical Vapor Deposition*);
- PCVD (*Plasma-activated Chemical Vapor Deposition*).

Uma vez feita a preforma de vidro, o próximo passo na fabricação da fibra óptica é o processo chamado de puxamento. Este processo é realizado por um equipamento de puxamento, como esquematizado na figura II-4. A preforma é colocada por um mecanismo de precisão, num forno de indução de zircônia ou grafite, onde é fundida sob uma temperatura de mais ou menos 2200 °C até o ponto de ser puxada na forma de filamento fino (fibra). O diâmetro da fibra é controlado dinamicamente, atuando-se no carretel de puxamento da fibra e no mecanismo de alimentação de preforma. Obtém-se, assim, variações menores que 2%. Logo após a medida de diâmetro, a fibra é revestida por um material polimérico, a fim de assegurar as suas propriedades ópticas e mecânicas.[II-4]

Figura II-4 – Esquema do equipamento de puxamento da preforma [II-5]

Os parâmetros críticos no processo de puxamento de fibras ópticas envolvem os seguintes itens:

- temperatura de puxamento;
- método de aquecimento (forno de grafite ou zircônia, laser de CO₂, chama O₂-H₂, etc.);
- tamanho da preforma;
- velocidade de puxamento.

II.4 – Característica das Fibras Ópticas

A fibra óptica tem um vasto campo de aplicação, que vai desde a telefonia, TV por cabos, automação industrial, computadores, medicina, equipamentos militares, cabos submarinos e outros. Atualmente as fibras ópticas vêm desempenhando um papel extremamente importante na área de telecomunicações, que vem crescendo mais a cada dia nesta era da globalização. Neste trabalho daremos maior atenção às aplicações na área de telecomunicações.

O uso de sistemas de comunicação por fibras ópticas resolve alguns dos problemas inerentes aos cabos de cobre, como ruídos, ecos e linhas cruzadas em telefones. A transmissão por cabos de fibra evita interferências e erros, além de eliminar alguns problemas como danos aos cabos que ficam expostos ao ar. Outras aplicações na área de telecomunicações seriam nos telefones, videofones, serviços telegráficos, redes de dados e serviços de mensagem.

As redes telefônicas podem ser classificadas em três diferentes níveis de transmissão, baseadas nas distâncias entre terminais. São as redes locais, os

entrocamentos a curta distância e os enlaces a longa distância. Distâncias inferiores a 12km são favoráveis ao uso de fibras, pois dispensam repetidores. São apropriadas também para viabilizar cabos submarinos de telecomunicações ligando ilhas, países e continentes.

Os cabos submarinos são uma excelente aplicação para sistemas ópticos, pois as fibras podem transmitir mais informações com menor volume que os cabos convencionais. As aplicações militares devem-se à mínima detectibilidade apresentada pelos cabos submarinos. Cabos ópticos, sem a presença de elementos metálicos, tornam-se virtualmente indetectáveis acima do oceano.

A primeira geração de sistemas de comunicações ópticas usou fibras que operavam na região de comprimento de onda de 850 nm, fibras multimodo com perfil parabólico de índice de refração. Sistemas de segunda geração também usavam fibras do tipo multimodo, mas na região de comprimento de onda de 1300 nm, que apresenta as vantagens de menor atenuação óptica e dispersão material mínima. Sistemas de terceira geração foram então desenvolvidos, a partir da mesma região de comprimento de onda (1300 nm), mas com uso de fibras do tipo monomodo. Hoje os sistemas utilizam as fibras de quarta geração que usam a região de comprimento de onda de 1550 nm. As sucessivas gerações de fibras foram desenvolvidas de modo a aproveitar melhor o espectro de atenuação, possibilitando maior distância entre emissor e receptor de sinal óptico transmitido.

As fibras ópticas apresentam diversas vantagens que vão desde a largura de banda, atenuação, à confiabilidade e segurança.

Largura de banda: É o que especifica a faixa de frequências que o sistema pode utilizar para transmitir informações, sem que os sinais sofram distorções e percam as informações nele contidas. Para fibras ópticas há limitações na largura de banda, relativa ao vidro do qual a fibra é feita, por ser um material dispersivo. Esta dispersão está ligada ao alongamento temporal dos pulsos com duração curta (faixa de 10^{-9} s), ao percorrerem a fibra.

Atenuação : Define a quantidade de sinal transmitido que é perdido no meio da transmissão. A atenuação é medida em decibel (dB) por unidade de comprimento (km). Atualmente estão disponíveis fibras com atenuação de cerca de 3,0 dB/Km para fibras multimodo e menor ou igual a 0,1dB/Km para monomodo.

Confiabilidade e segurança : As fibras são materiais dielétricos, sendo assim, são imunes a campos elétricos e magnéticos parasitas que, num sistema convencional, são capazes de desorganizar as informações enviadas. A luz é guiada no interior da fibra, então a informação viaja confinada, ignorando os tipos de dados que sua vizinhança carrega. Também destacam-se a boa resistência mecânica da fibra e sua habilidade, graças à natureza que possui, de apresentar bom desempenho em ambientes nocivos aos cabos de cobre, como por exemplo a água. O sucesso da fibra então se dá à capacidade de transmissão muito alta, ou seja, pode transmitir milhares de chamadas telefônicas simultaneamente ou então vários programas de televisão, através de longas distâncias, sem a necessidade de inserção de amplificadores. [II-6]

II.5 - Tipos de Fibra, Estrutura e Mecanismo de Guiamento

As fibras ópticas para comunicação são guias cilíndricos de dielétrico transparente, cuja função é a de confinar e transmitir luz visível e infravermelha a longas distâncias. Existem vários tipos de fibras ópticas, sendo que os mais importantes estão esquematizados nas figuras II-5 e II-6.

Figura II-5 – Tipos básicos de fibras ópticas [II-7]

Figura II-6- Representação esquemática de uma fibra óptica [II-8]

A fibra de índice degrau (figura II-5a) consiste em um núcleo de índice de refração uniforme n_1 , confeccionado de um material sólido altamente transparente ou um líquido de baixa atenuação, recoberto por um dielétrico de índice de refração $n_2 < n_1$, chamado casca da fibra.

Na fibra de índice gradual (figura II-5b), o índice de refração do núcleo diminui do eixo da fibra à interface entre o núcleo e a casca. Na fibra monomodo (figura II-5c) o núcleo é da ordem de $5\ \mu\text{m}$ de diâmetro.

A luz propaga-se, em qualquer meio, com uma velocidade característica, menor que a velocidade de propagação no vácuo. A relação entre essas duas velocidades é o índice de refração. Todo raio luminoso, ao passar de um meio com índice de refração n_1 para outro com índice $n_2 < n_1$, afasta-se da normal entre os meios, conforme figura II-7.

Figura II-7 – Princípio óptico da reflexão total [II-7]

Aumentando-se o ângulo de incidência (θ), chega-se a um valor crítico (θ_c) onde a luz propaga-se segundo a interface entre os dois meios (figura II-8). Esse

ângulo é conhecido, em óptica, como o ângulo crítico. Qualquer raio que atinja a interface com ângulo θ' , maior que o crítico, será totalmente refletido.

A figura II-8, indica o modo de propagação dos raios luminosos em uma fibra de índice degrau (a) e uma fibra de índice gradual(b). A luz fica confinada no núcleo, sofrendo sucessivos processos de reflexão total na interface casca-núcleo. Numa fibra de índice gradual o índice de refração diferente do núcleo é conseguido pela dopagem do quartzo com óxido de germânio ou fósforo. [II-7]

Figura II-8 – Propagação de luz em fibra óptica dos tipos degrau (A) e gradual (B) [II-7]

Figura II-9 – Luz sendo transmitida na fibra óptica pelo fenômeno da reflexão total interna [II-2]

II.6 - Revestimentos da fibra óptica

Revestimentos de fibra óptica, polimérico, metálico e inorgânico, são rotineiramente aplicados nas fibras. Revestimentos poliméricos, particularmente acrilatos curados por ultravioleta (UV), são extensivamente usado nas indústrias de telecomunicações. Revestimentos metálicos, tal como fibras revestidas com estanho, mostram valores de resistência próximo ao valores teóricos da sílica pura. Revestimentos inorgânicos, tal como fibras revestidas com carbono amorfo, mostram comparável resistência mecânica e alta resistência à fadiga para uso destas fibras como um potencial para confiabilidade a longo tempo.

Os revestimentos representam um papel importante na resistência à fadiga e atenuação óptica. Os revestimentos protegem a fibra de vidro da abrasão externa e do meio ambiente, perda por microcurvatura e corrosão por tensão ou fadiga. O revestimento é aplicado tão logo a fibra é puxada e antes de tocar qualquer superfície externa. Existem muitos materiais para revestimentos para fibras ópticas de vidro

mas nenhum revestimento simples pode cumprir todo o requerimento mecânico, óptico e de resistência ao meio ambiente.

II.7 - Os diversos tipos de revestimentos poliméricos sobre fibra óptica

Desde o início da fabricação de fibras ópticas, os revestimentos têm sido usado amplamente. Óleos de silicone, Kyner, acetato vinil-etileno, silicone, borracha de polibutadieno, epoxi-acrilato e revestimento de uretano-acrilato foram usados. Além destes, revestimentos acrilato curáveis por ultravioleta são correntemente aceitos através do mercado mundial devido a sua velocidade de cura, velocidade de aplicação e versatilidade. Além de acrilato-UV, outros revestimentos poliméricos, tal como silicone, “hard clad”(acrilato fluorado) e revestimentos de poliimida são comumente usados em fibras ópticas para aplicações especializadas.

II.8 - Revestimento acrilato-UV

Muitas fibras ópticas para telecomunicações são revestidas com uma dupla camada de acrilato UV. Um revestimento primário de baixo módulo (250-500 psi) que age como um amortecedor para a perda por microcurvatura é envolvido por um revestimento secundário de médio á alto módulo (80-140 kpsi) que age como uma barreira à força lateral por sua dissipação ao longo do comprimento da fibra. Um revestimento duplo é mais efetivo do que um simples para promover baixa perda de microcurvatura e cabeamento.

O revestimento acrilato-UV oferece:

- excelente adesão à superfície do vidro;

- rápida velocidade de cura;
- baixa geração de hidrogênio;
- baixa fricção de superfície;
- baixa contaminação de partícula;
- de baixo a alto módulo.

II.9 - Revestimento de Silicone

Revestimentos de silicone consistem de diferentes materiais (tal como uma base e um agente de cura) com as seguintes características:

- ❖ Boa estabilidade térmica;
- ❖ Baixa absorção de água;
- ❖ Baixa mudança de viscosidade com a temperatura;
- ❖ Boa inércia térmica;
- ❖ Baixa inflamabilidade;
- ❖ Baixa toxicidade.

Estas características têm atraído o silicone como um revestimento primário potencial para fibras ópticas. O revestimento de silicone é muito macio (módulo de 50 psi) e normalmente é protegido pela aplicação de um polímero adicional sobre ele. O silicone é principalmente aplicado por processo “dip coating” e é curado termicamente. Silicone curável por UV também está disponível.

II.10 - Revestimento capa dura

Revestimento capa dura é basicamente um revestimento acrilato-fluorado que pode ser usado como um encapsulamento nas fibras de sílica. O revestimento consiste primeiramente de um acrilato monofuncional altamente fluorado, um agente de ligações cruzadas e um fotoiniciador. Uma camada fina de revestimento que é altamente aderente ao vidro, é preferencialmente protegida por uma camada adicional de polímeros. A resistência média de fibras revestidas com capa dura está acima de 780 kpsi.

II. 11 - Revestimento de poliimida

Revestimento de poliimida é primeiramente feito de soluções de ácido poliâmico que converte para poliimida na presença de calor. Ele pode ser aplicado como um revestimento fino e duro por processo de “dip-coating” e pode ser curado termicamente. O revestimento não é afetado pela exposição a ácidos diluídos, hidrocarbonetos, freon e fluídos hidráulicos e pode ser dissolvido em ácidos concentrados. O revestimento pode suportar temperaturas mais altas (300°C a 400°C) do que outros revestimentos poliméricos comumente usados em fibras ópticas.

II.12 - Revestimento metálico em fibra óptica

As vantagens de usar revestimento metálicos sobre fibras ópticas são:

- ❖ Aplicações possíveis a altíssimas temperaturas;
- ❖ Fechamento hermético de umidade;
- ❖ Resistência possível muito maior.

Arridge e Heywood foram os primeiros a demonstrar a deposição de um revestimento metálico sobre fibra de sílica pelo uso de um processo de resfriamento. Neste processo, uma fibra de sílica passa através de um banho de alumínio fundido ou outros metais ou ligas de temperatura relativamente baixa de fusão e rapidamente é resfriada num revestimento na fibra. Este processo é usado para revestir diferentes fibras ópticas com alumínio, estanho, zinco, índio, chumbo e ouro. Outros métodos para a deposição de revestimentos metálicos sobre fibra ópticas incluem “magnetron sputtering”, deposição por ion plasma, deposição a vapor e “dip coating” em líquidos organometálicos.

Fibras ópticas revestidas com alumínio, pelo processo de resfriamento mostraram uma resistência de 500 a 700 kpsi. Esta resistência um pouco baixa foi atribuída à reação entre alumínio fundido e sílica pela reação:

A altíssima resistência das fibras ópticas revestidas com alumínio tal como 1,1 milhões de psi e 1,9 milhões de psi foi também relatada. A resistência das fibras ópticas revestidas com estanho foi relatada ser a mais alta como 2,1 milhões psi. Bubnov et.al. estudaram a influência da molécula de água (no meio ambiente de puxamento) na resistência de fibras revestidas com estanho. Quando a quantidade de água aumenta, a extensão nos valores de resistência aumenta. Foi então concluído que a alta resistência das fibras revestidas com metal com a resistência próxima do valor teórico pode ser alcançada se a quantidade de água na atmosfera do processo de resfriamento for mantida como sendo menor que 40 ppm. Os valores dos parâmetros

de fadiga das fibras revestidas com alumínio e ouro em ar à temperatura ambiente são muito maiores do que 100.

Um tempo de vida de 10 anos pode ser esperado para as fibras revestidas com alumínio, quando sujeitadas a uma força aplicada de 145 kpsi. Para aplicação em fibras ópticas de grande comprimento, considerável trabalho é necessário em áreas de emendas pelo excesso de perda devido à microcurvatura. Em geral, fibras revestidas com metal são correntemente usadas em comunicação à distância muito curta, a alta temperatura e em aplicação médica e sensor.

II.13 - Revestimentos inorgânicos

Foi mencionado anteriormente que os revestimentos poliméricos em fibras ópticas são susceptíveis a corrosão por tensão e eles não são herméticos à umidade ou molécula de água. Para desenvolver um revestimento que possa agir como uma barreira à umidade, revestimentos herméticos (usualmente inorgânicos ou cerâmicos) estão sendo considerados. Este revestimento é principalmente aplicado pelo uso de um processo de deposição química à vapor que produz um revestimento muito fino (menor do que 1 μm de espessura). Este revestimento hermético é primeiro protegido por um revestimento polimérico adicional. Muitos dos revestimentos herméticos protegem a superfície do vidro contra a ação da umidade e hidrogênio de entrar em contato direto. Recentemente, consideráveis trabalhos foram feitos usando carbono amorfo como um revestimento hermético nas fibras ópticas. A resistência média típica de fibra revestida com carbono está em torno de 500 a 600 kpsi. Esta resistência é um pouco menor do que fibras com revestimento polimérico. Comparável resistência pode ser alcançada pelo controle da espessura do

revestimento e rugosidade da superfície do carbono depositado. Bubnov et. al. relataram revestimentos herméticos duplos (primário amorfo seguido por um metal estanho ou alumínio) que promoveram uma resistência de 1,3 milhões de psi. Quando o metal foi removido, a fibra mostrou a resistência de fibra igual a revestida com carbono (660 kpsi). Eles concluíram que a resistência de fibras revestidas com carbono é determinada pela elongação final do revestimento de carbono. A fibra óptica hermética revestida com carbono é muito popular para confiabilidade de longo tempo, mas um método prático para emenda hermética não está disponível para usar esta fibra como aplicação em telecomunicação a longa distância. [II-9]

II.14 - Polímero

O termo polímero designa as grandes moléculas (macromoléculas) constituídas pela repetição de unidades estruturais chamadas monômeros. O número n destas unidades é variável e, em geral, elevado. Ele representa o grau de polimerização. Para $n = 2$, o polímero é dito dímero. Para $n = 3$, temos um trímero, e assim por diante. Para grande valores de n , temos uma molécula chamada de alto polímero. O exemplo seguinte ilustra a polimerização do etileno em polietileno: $n \text{ CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow (\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$, com n variando de 500 a 1000. Um polímero constituído de uma mistura de monômeros diferentes é chamado de copolímero (a vinilita é um copolímero obtido a partir de cloreto e de acetato de vinila). Diz-se tratar de homopolímero quando a macromolécula é formada pela repetição de unidade monoméricas idênticas (o PVC é um homopolímero do cloreto de vinila). O poliacetileno ($\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{H}$) é também um homopolímero.

Na natureza, encontramos numerosos exemplos de homopolímeros (a celulose, a borracha) ou de copolímeros (a seda). A borracha natural é um homopolímero do 2-metil-1,4-butadieno ou isopreno. Seu grau de polimerização varia entre 900 e 5000.

Pode-se classificar os polímeros segundo suas propriedades físicas. Os polímeros líquidos dotados de propriedades lubrificantes (por exemplo, certos silicones formados pelas unidades Si-O-Si) e os polímeros sólidos apresentam-se sob três tipos:

- Os elastômeros, substâncias dotadas de propriedades de altas elasticidades (borrachas naturais, sintéticas).
- Os polímeros termoplásticos, que reamolecem por aquecimento, tornando-se mais ou menos fluidos, o que permite moldá-los (por exemplo, o polietileno).
- Os polímeros termo-rígidos ou termofixos (por exemplo as baquelites), que são obtidos a partir de um polímero líquido ou semifluído, de grau de polimerização relativamente baixo e que, aquecidos num molde, se transformam em polímeros altamente reticulados, duros, não fundíveis e insolúveis em solventes.

Contrariamente aos polímeros termo-rígidos, os elastômeros e os polímeros termoplásticos são poucos reticulados. As pontes que conferem a dureza às resinas são constituídas de ligações intermoleculares.

As estruturas do esqueleto da macromolécula podem ser lineares, as quais são representadas por uma cadeia com dois finais, conforme ilustrada na figura II-10. Existem também muitos polímeros com estrutura do esqueleto não linear.

Os polímeros que têm cadeias laterais são chamados de polímeros ramificados. Esses 'ramos' possuem comprimentos significantes e estão ligados à cadeia principal por pontos de junção; são caracterizados em termos de número e tamanho de ramos. Polímeros reticulados têm estrutura tridimensional, na qual cada cadeia está conectada a todas as outras por uma sequência de pontos de junção. Estes polímeros possuem ligações cruzadas e são caracterizados por sua densidade de ligações cruzadas ou grau de ligações cruzadas, que está diretamente relacionado ao número de pontos de junção por unidade de volume. [II-10]

Figura II – 10 - Representação esquemática dos diferentes tipos de molécula polimérica [II-7]

II.15 - Degradação do polímero

Materiais poliméricos estão sempre sujeitos a sofrer mudanças na sua estrutura através de uma série de processos de envelhecimento, que se refletem nas propriedades físicas e mecânicas. Os efeitos são extremamente importantes para

polímeros de engenharia, dos quais se espera maior durabilidade numa faixa de operação, dependendo da aplicação.

Os materiais utilizados em redes ópticas estão sujeitos à degradação térmica por causa de temperaturas elevadas e da fotodegradação causada pela radiação U.V. dos raios solares, quando expostos às intempéries.

A degradação ou envelhecimento se define como o processo de deterioração das propriedades dos materiais que resultam de defeitos combinados de radiação atmosférica, temperatura, oxigênio, água, microorganismos e outros agentes atmosféricos, por exemplo, gases. Embora a deterioração e quebra de materiais possam ser resultados da ação de outros agentes externos, como por exemplo tensões mecânicas, o termo envelhecimento indica que ocorreu modificação química na estrutura do material. A degradação de polímeros geralmente envolve reações de oxidação através de um mecanismo de radicais livres. [II-11]

A forma mais comum de energia radiante que causa degradação polimérica, é a componente U.V. da luz do sol. A energia de um fóton com comprimento de onda (λ) de 300 nm está em torno de 90 kcal/mol, sendo muito mais alta que muitas energias de dissociação de ligação em polímeros . [II-12]

A energia de dissociação das ligações carbono-carbono na estrutura polimérica é considerada alta, cerca de 80 kcal/mol. Essas ligações não são quebradas a temperaturas moderadas porque a energia cinética é insuficiente. Por esse motivo os polímeros orgânicos são geralmente estáveis a altas temperaturas,

como por exemplo 200 °C. Porém, em temperaturas maiores, polímeros lineares são degradados pelo calor por um processo que algumas vezes é inverso ao de polimerização. Essa reação pode ser mais rápida quando existem ligações fracas ou imperfeições na estrutura do polímero.

A degradação de materiais poliméricos pode ser classificada de acordo com vários critérios:

I – Em relação à severidade da degradação:

- a) superficial;
- b) estrutural.

II – Em relação aos mecanismos gerais das reações de degradação:

- a) degradação sem cisão da cadeia principal do polímero;
- b) degradação com cisão da cadeia principal do polímero.

III - Em relação ao local de atuação dos agentes de degradação:

- a) degradação causada pelo processamento do polímero;
- b) degradação em condições de serviço;
- c) degradação após o uso do material polimérico.

IV – Em relação aos agentes ou fatores causadores da degradação:

- a) agentes físicos;
- b) agentes químicos;
- c) agentes biológicos.

V – Em relação aos processos responsáveis pela degradação dos polímeros:

Segundo este critério, derivado do aspecto IV e relacionado ao III, a classificação das reações de degradação é separada nas seguintes formas principais: degradação térmica, degradação mecânica, química (incluindo oxidação), biodegradação,

fotodegradação, degradação por radiação ionizantes, termo-oxidação, degradação termomecânica, degradação mecanoquímica e fotobiodegradação. [II-13]

II.16 - Mecanismo geral de degradação em polímeros

Em geral as ligações carbono-hidrogênio nas cadeias poliméricas podem ser quebradas na presença ou não de oxigênio pelos mesmos mecanismos mostrados na figura I-11. Por causa da maior estabilidade de um radical livre terciário, polímeros como o polipropileno que contém átomos de carbono terciário, sofrem mais rapidamente a etapa de iniciação. Esta etapa é catalisada por metais pesados e ocorre mais rapidamente na região amorfa ou na região menos ordenada em um sistema polimérico.

Figura II-11: Etapa de iniciação da degradação polimérica [II-11]

A clivagem hemolítica resultante da degradação mecânica, ultravioleta ou térmica também pode produzir macroradicais. A figura II-12 ilustra esse tipo de cisão de cadeia que pode produzir tanto polímeros quanto macroradicais.

Figura II-12: Formação de macroradical por clivagem hemolítica [II-11]

Na figura II-13 são mostradas as etapas de propagação para radicais livres produzidos por cisão de cadeia ou que na etapa de iniciação podem propagar-se pela reação com oxigênio ou pela abstração de um átomo de hidrogênio de uma cadeia vizinha.

Figura II-13: Etapas de propagação da degradação polimérica [II-11]

Quando esses macroradicais são móveis, eles podem se acoplar para formar polímeros estáveis. O acoplamento pode produzir estruturas poliméricas quando mais que um elétron desemparelhado está presente na mesma cadeia. Equações típicas para a terminação por acoplamento são mostradas na figura II-14.

Figura II-14: Terminação de radicais por acoplamento [II-11]

A propagação e o acoplamento de radicais podem ser evitados se o radical abstrair um átomo de hidrogênio de um aditivo ou estabilizante, chamado de antioxidante (AH), num processo de transferência em cadeia. Muitos dos aditivos comerciais são fenóis com grupos volumosos. A figura II-15 ilustra como os novos radicais livres produzidos são estabilizados por ressonância e são incapazes de sofrer reação de propagação com o oxigênio.

Figura II-15: Reação em cadeia de macroradicaís com antioxidantes [II-11]

II.17 - Mecanismo de degradação de poliuretanas acriladas

A energia de dissociação de ligações químicas nos polímeros comuns está no intervalo de 65 kcal/mol (C-Cl) a 108 kcal/mol (C-F), com as ligações carbono-carbono em torno de 75-85 kcal/mol. A forma de energia radiante mais comum que causa degradação de polímeros é a componente UV da luz do sol; a energia de um fóton com $\lambda = 300$ nm está em torno de 95 kcal/mol, o qual é mais alta do que muitas energias de dissociação em polímeros. [II-12]

A reação de degradação de resina curada por UV, especialmente poliuretanas tem sido bastante investigada. O modelo mais popular para a degradação é aquela que ocorre com a cadeia principal através da cisão de ligações C-H, C-C, C-O e C-N nos grupos uretanos, conforme figura II-16. A ligação C-O que conecta poliéter ao isocianato é facilmente separada pela luz U.V., e a auto-oxidação do poliéter tem início, o que leva à liberação e à geração de H_2 . [II-14]

Figura II-16: Cisão da cadeia principal de uretana-acrilada por luz UV[II-14]

II.18 - Aplicações das Fibras Ópticas [II-4]

O uso de fibras ópticas em sistemas sensores ou de instrumentação tem crescido bastante nos últimos anos, estimulados pelos benefícios advindos de suas qualidades de excelente imunidade a interferências, isolamento elétrica, robustez e resistência à corrosão, entre outras. Vários tipos de sensores com fibras ópticas já estão disponíveis comercialmente, enquanto outros estão sendo testados em experimentos de campos ou em fase de avançado desenvolvimento em laboratórios. Além das aplicações militares, três grandes mercados têm orientado o desenvolvimento de sistemas de sensores com fibras ópticas:

- *Aplicações industriais:* sistemas de telemetria e supervisão em controle de processos;
- *Aplicações médicas:* sistemas de monitoração interna ao corpo humano e instrumentação cirúrgica;
- *Automóveis:* monitoração do funcionamento do motor e acessórios.

II.18.1 - Aplicações Industriais

Os tipos de sensores com fibras ópticas incluem a maior parte dos parâmetros medidos em ambientes industriais, dentre os quais destacam-se os seguintes:

- *Temperatura:* Atingem temperaturas típicas de 400 a 500 °C, podendo em casos especiais, operar na faixa de 300 a 2000 °C. possui uma sensibilidade típica da ordem de 0,1 °C, mas podem, em casos especiais, detectar variações de temperatura da ordem de 1.10^{-6} °C. São utilizados para monitorar turbinas a gás, fornos industriais, processos de fabricação de semicondutores (deposição epitaxial) ou células eletroquímicas em ambiente carregado de ruído elétrico, de hidrogênio explosivo e gases ou líquidos corrosivos.
- *Pressão:* Esses sensores são utilizados para medição de pressão em áreas críticas, tais como usinas nucleares, poços de petróleo e navios petroleiros. Possui uma precisão da ordem de 0,5 %.
- *Nível de líquidos:* São baseados principalmente na variação do índice de refração e podem ser do tipo medida de nível discreto (presença ou não de líquido) ou contínua. A faixa de atuação do tipo discreto depende do número de sensores imersos no líquido e tem uma precisão da ordem de +/- 0,5 mm, enquanto os de medida contínua alcançam vários metros com uma precisão da ordem de +/- 1 mm. São utilizados para monitorar vazamento de óleo em oleodutos.
- *Vazão de líquidos:* Baseiam-se em várias técnicas, dentre as quais a do velocímetros Doppler a laser, e oferecem possibilidades de medidas de vazão em lugares inacessíveis ou hostis, sem perturbar o fluxo do líquido.

Atuam em várias faixas entre 10^{-6} m/s e 10^5 m/s com uma precisão da ordem de 1 %.

- *Posição ou rotação:* Podem ser utilizados para medir deslocamentos com uma precisão típica da ordem de $\pm 0,003$ cm numa faixa linear de 0 a 15 cm, ou ainda para medir rotações entre 0 e 40° com precisão de $\pm 0,04^\circ$.
- *Aceleração ou vibração:* Têm sido usados especialmente em sistemas de navegação, perfuração de poços de petróleo e detecção de perturbações sísmicas. Os sensores do tipo modulação em intensidade têm uma faixa típica de atuação entre 0,01 a 32 g com uma precisão de $\pm 0,1$ %.
- *Poluição:* Usados para detecção de poluentes no ar ou em líquidos. Têm faixa de atuação típica de 15 a mais de 1000 ppm com uma precisão da ordem de $\pm 5\%$
- *Giroscópios:* Oferecem vantagens com relação aos dispositivos convencionais por não possuírem partes móveis, além do pequeno peso e longa vida útil. As aplicações incluem brocas de perfuração de poços, sistemas de referência em robôs, sistemas de navegação automáticos e assentos ejetáveis em aeronaves.
- *Fadiga:* Uma variante interessante baseada nos princípios de medição de pressão com fibras ópticas é a dos sensores de fadiga (stress) em materiais compostos, utilizados, principalmente, na fabricação de helicópteros, aviões e outras estruturas aeroespaciais. Sensores com fibras ópticas implantados durante a fabricação do material compostos provêm “estruturas inteligentes” com capacidade de monitorar sua própria fadiga.

II.18.2 – Aplicações Médicas

O uso de fibras ópticas em aplicações médicas tem evoluído bastante desde as aplicações pioneiras do *Fiberscope*, onde um feixe de fibras de vidros servia basicamente para iluminar e ver órgãos no interior do corpo humano. Hoje em dia, tem-se uma variedade de aplicações de sistemas sensores com fibras ópticas em diagnóstico e cirurgia. Inseridos através de cateteres ou subcutaneamente, sensores de fibras ópticas miniaturizados permitem monitorar funções biológicas internas dos pacientes. Estes sensores, que podem permanecer aplicados no paciente durante um longo tempo, permitem testar e acompanhar processos biológicos em tempos real, de vital importância, por exemplo, em cirurgias. Dentre os sistemas sensores com fibras ópticas em aplicações médicas podem ser destacados os seguintes:

- *Sensores de temperatura:* Têm sido utilizados, por exemplo, em terapias hipertérmica radiológica de tumores cancerígenos, onde as qualidades de imunidade eletromagnética das fibras ópticas são únicas, face à radiação de microondas da fonte de calor utilizada. A faixa de atuação típica dos sensores de temperatura para aplicações médicas é de 0 a 100 °C com precisão de até 0,01 °C.
- *Sensores de pressão:* Utilizados para monitorar a pressão intracraniana, cardiovascular, uretral ou retal. A faixa de atuação é de 0 a 300 mm de mercúrio com precisão de diferença de 0,5 %.
- *Sensores magnéticos:* Permitem obter o mapeamento dos campos magnéticos gerados pelo cérebro, útil no tratamento de ataques de epilepsia.
- *Sensores de pH:* Utilizados para monitorar o nível de oxigênio no sangue, permitindo, por exemplo, acompanhar o comportamento do feto numa

cirurgia cesariana. Atua tipicamente numa faixa de pH entre 7 e 7,4, com precisão de diferença de 0,001, sendo que o nível de asfixia fetal é indicado por pH 7,2.

- *Sensores de vazão:* utilizados para monitorar a vazão sanguínea em aspersões para diagnósticos em cirurgias vasculares ou plásticas, para monitorar o sistema de circulação ou para avaliar grau de queimadura com precisão e presteza.

Além dos sensores acima descritos, as fibras ópticas têm sido utilizadas como instrumentos cirúrgicos (cateteres), por exemplo, monitorando e controlando com precisão e limpeza de artérias cardiovasculares ou a destruição de tumores.

II.18.3 – Automóveis

Com a introdução dos sistemas de supervisão e controle do motor e da transmissão, pilotados por microcomputadores de bordo (microprocessadores), as fibras ópticas ganharam um novo e mais importante papel na indústria automobilística. Com as suas qualidades de tamanho e peso reduzidos, isolamento elétrica e completa eliminação das interferências eletromagnéticas, as fibras ópticas podem substituir, vantajosamente, os fios metálicos como meio de transmissão na supervisão e controle principalmente:

- do funcionamento do motor e da transmissão (potência de motor, consumo de combustível, regulagem automática de suspensão, etc.)
- das facilidades associadas aos acessórios (aquecimento e refrigeração de ar, controle das janelas e portas, controles dos bancos, etc).

A tecnologia de fibras ópticas para este tipo de aplicação é obviamente distinta daquela usada nos sistemas de comunicações. Em geral, são utilizadas fibras ópticas com núcleo e casca de plásticos que têm dimensões e perdas maiores, mas implicam numa relação custo-desempenho mais favorável a este tipo de aplicação em distâncias muito curtas. Um outro requisito importante é que os conectores e dispositivos sejam robustos, duráveis e resistentes à corrosão e vibração.

Capítulo III

Materiais e Métodos

III.1 – Introdução

Este capítulo se refere aos materiais e métodos empregados neste trabalho. Os equipamentos utilizados neste trabalho foram aqueles que haviam disponível no laboratório e que ainda não haviam sido utilizados para análise de revestimento de fibra óptica “in situ”. Aqui há um breve comentário sobre o equipamento e seu funcionamento e sobre os métodos utilizados, que foram obtidos através de artigos selecionados. Os equipamentos que foram utilizados estão relacionados abaixo:

- DSC 2910 da TA Instruments
- DPC (Base DSC 910 da Du Pont Instruments com Fotocalorímetro Modelo 931 da TA Instruments.
- DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analyzer MK III da Rheometric Scientific.
- FTIR Magna IR 550 da Nicolet com Microscópio Inspect IR acoplado.

As amostras de fibras ópticas foram fornecidas por diversos fabricantes e nomeadas como fornecedor A, B, C e assim por diante. Em cada técnica, está detalhado o procedimento utilizado para obter-se os dados necessários.

Obs.: Não foi possível obter os materiais poliméricos sem estarem aplicados nas fibras ópticas.

III.2 - FotoCalorímetro Diferencial - DPC

O DPC é um analisador calorimétrico diferencial equipado com uma fonte luminosa UV. Ele permite estudar a reação de polimerização de resinas fotosensíveis.

A parte óptica do calorímetro é constituída dos seguintes elementos:

- A fonte luminosa, uma lâmpada de arco de Hg de alta pressão de 200 W, cuja região de emissão espectral situa-se entre 190 nm – 390 nm;
- Um espelho elíptico destinado a aumentar a potência luminosa;
- Uma lente condensadora, que assegura uma transmissão paralela de feixe luminoso;
- Um monocromador, constituído de uma rede que permite seleccionar um comprimento de onda individualmente;
- Um obturador, necessário para seleccionar o tempo de irradiação. Ele é controlado manual ou automaticamente;
- Um divisor de feixes: divide igualmente o feixe incidente para irradiar as células da amostra e referência com a mesma intensidade;
- Espelho refletor, que permite dirigir um feixe incidente à célula do DSC, cuja cobertura é uma janela de quartzo pela qual entra a luz.

A óptica de transferência deve ser ajustada para que as duas células recebam a mesma energia. Esta operação é realizada em um comprimento de onda situado dentro do intervalo de trabalho.

III.2.1 – Funcionamento do DPC

A abertura do obturador vai conduzir a irradiação simultaneamente à amostra fotosensível e à referencia, constituída de um corpo escuro. A polimerização da

amostra, endotérmica ou exotermicamente, vai gerar uma diferença de temperatura, relativa ao grau de avanço da reação, em relação ao corpo escuro insensível ao UV. Essa variação de temperatura é detectada pelo calorímetro, que determina a potência necessária para compensá-la. A curva de uma fotopolimerização obtida por DPC apresenta o comportamento como apresentado na figura III-2.

Figura III-1 – Esquema de funcionamento do DPC [III-1]

Uma mudança sistemática na linha de base é produzida na abertura do obturador. Esse fenômeno é devido à absorção de uma parte do raio pela amostra, independentemente de seu processo de polimerização. Essa mudança é eliminada pela subtração da curva de primeira passagem com aquela da segunda passagem realizada com a mesma amostra, sob as mesmas condições. Isto permite controlar também se a amostra reagiu completamente na primeira vez.

A reação de polimerização caracteriza-se por três parâmetros que permitem medir a velocidade e a energia de reação:

- O tempo t_p , determinado no máximo do pico, correspondente ao tempo necessário para desencadear a reação;

- O tempo t_f que marca o fim da polimerização;
- O fluxo de calor liberado pela reação, ΔH (J/g) que corresponde à área do pico.

Figura III-2 – Curva típica de fotopolimerização [III-1]

A metodologia aplicada para a utilização deste equipamento foi de acordo com a usada na ref. [III-2]. As fibras foram cortadas em pequenos pedaços dos quais utilizou-se amostra no suporte do DSC ou “panelinha”, de 15 mg. Essa massa é necessária porque o revestimento polimérico representa cerca de mais ou menos 50 % da massa total da fibra. Para auxiliar no contato térmico entre as fibras e o fundo da panelinha, foi adicionado 10 μ l um óleo mineral de alta pureza (Nujol), para assim melhorar a forma da curva térmica. A “panelinha” de referência não continha fibra, só Nujol.

Antes de tentar obter a curva de recura das fibras, foi determinada a resposta do Nujol à luz UV. Isto se faz necessário pois todas as curvas térmicas das fibras terão esta como uma curva de referência.

O experimento foi realizado sob uma isoterma a 35 °C. De acordo com o autor, isto é necessário, pois a realização do ensaio à temperatura ambiente resulta numa péssima regulação da célula do DSC, introduzindo fluxos de calor que podem alterar a forma da curva. Temperaturas acima de 50 °C possibilitam reação adicionais em amostras parcialmente curadas. Por isso foi escolhida a temperatura de 35 °C; na qual o equipamento consegue estabilizar a célula e nenhuma reação adicional é introduzida.

As “panelinhas” foram postas dentro da célula e um vidro de quartzo foi utilizado para manutenção do calor internamente ao sistema. Foi utilizado um fluxo de nitrogênio a 50 cc/min para se evitar reações de oxidação e formação de peróxido. O tempo total de exposição foi de 5 minutos, sendo que 2 minutos foram necessários para que houvesse o equilíbrio térmico. No capítulo de resultados e discussão estão os dados obtidos.

III. 3 – Calorímetro Exploratório Diferencial - DSC

Há dois tipos de equipamentos de DSC:

DSC – Tipo fluxo de calor

DSC – Tipo compensação de calor (mais sensível)

No DSC – fluxo de calor, amostra e referência são aquecidas pela mesma fonte e o que se mede é a diferença de temperatura entre amostra e referência. O que o distingue do analisador termo diferencial (DTA) é que o aparelho pode ser calibrado, usando-se padrões, de forma que a diferença de temperatura possa ser convertida em quantidade de calor utilizando-se um fator de conversão conhecido como constante da cela.

No DSC tipo compensação de calor, a amostra e a referência são aquecidas individualmente. O controle de temperatura é feito através de dois sistemas. O primeiro, controla a temperatura média entre a amostra e a referência, de forma que o aquecimento ou o resfriamento possa ser feito à velocidade controlada. O segundo garante que, se há diferença de temperatura entre a amostra e a referência, devido à absorção ou perda de calor, a potência nos aquecedores individuais é ajustada de forma a restaurar o equilíbrio. Desta forma, é mantida a mesma temperatura para a amostra e para a referência por meio de ajustes contínuos e automáticos da potência. Monitora-se, então, a diferença de potência proporcional à diferença de calor transmitida para a amostra e referência. Assim, o calor envolvido em processos endo e exotérmicos é medido diretamente.

De acordo com Nicolais et al. [III-3] é possível a utilização do DSC para se determinar a Tg dos revestimentos internos e externos da fibra óptica. As fibras foram cortadas e acondicionadas na “panelinha” de modo a possuir uma massa de mais ou menos 12 mg. Depois de pesadas, as “panelinhas” eram fechadas e colocadas no interior da célula do DSC. Para a referência foi utilizado o mesmo procedimento com a “panelinha” vazia.

O intervalo utilizado foi de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme a referência III-3. No entanto, notou-se que entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ não havia nenhuma transição, mesmo porque era esperado que a primeira transição só ocorresse depois de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. No capítulo de resultados e discussão a curva térmica está representada a partir de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. A taxa de aquecimento foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

III.4 – Analisador Térmico Dinâmico-Mecânico - DMTA

III.4.1 - Princípio da análise dinâmico mecânico - DMA

A análise dinâmico-mecânica envolve a determinação das propriedades dinâmico mecânicas dos polímeros e materiais relacionados. Como um resultado destas análises, a relação entre as propriedades e os parâmetros estruturais (cristalinidade, orientação molecular, massa molecular, ligações cruzadas, copolimerização e plastificação, etc.) e o meio ambiente ou variáveis externas (temperatura, pressão, tempo, frequência, tipo de deformação, atmosfera ao redor, umidade, etc.) podem ser explicadas. [III-4]

Uma propriedade reológica de polímero em regime oscilatório ou dinâmico de pequena amplitude, é a tensão de cisalhamento (ou deformação) aplicada com a variação de frequência. A amplitude da tensão ou deformação de cisalhamento aplicada deverá ser pequena para assegurar-se de que as medidas ficarão dentro do regime de viscoelasticidade linear. Essas propriedades são conhecidas também como propriedades viscoelásticas lineares. [III-5]

Para determinar as propriedades dinâmico mecânicas (tal como módulo dinâmico de armazenamento (E'), o módulo de perda (E'') e o amortecimento ou fricção interna, ($\tan \delta [\delta] = E''/E'$), métodos de variação vibracional são usados em ensaios não destrutivos. Estes métodos medem a resposta (deformação) de um material às forças periódicas. Assim, os parâmetros: amplitudes vibracionais, frequências e tipo de oscilação e propagação da onda, tornam-se importantes nesta análise. A física da vibração de ondas foi bem desenvolvida para estas aplicações.

Três classes de vibrações são freqüentemente usadas na análise dinâmico mecânica:

Vibrações livres – Se as propriedades mecânicas do material sob investigação são lineares (isto é, se suas propriedades são independentes da amplitude vibracional), então em uma dada freqüência de oscilação, o período e o decréscimo logarítmico definem seu comportamento mecânico. Este é o princípio básico de todos os experimentos de vibrações livres.

Vibrações de ressonância – Quando uma força oscilante, cuja amplitude é fixa, mas a freqüência pode variar, é aplicada a um sistema mecânico, a amplitude da vibração resultante passa através de um máximo na freqüência, que é conhecida como a freqüência de ressonância do sistema. O valor da freqüência de ressonância depende das propriedades elásticas do sistema, enquanto a largura da ressonância dá a medida da força dissipativa.

Propagação de onda – Muitos tipos de ondas elásticas (ou inelásticas) podem propagar em sólidos. Por exemplo, ondas flexural, extensional e torsional podem viajar ao longo de barras sólidas. Em placas, somente ondas flexural e extensional necessitam ser consideradas. A velocidade de propagação de todas estas ondas depende das constantes elásticas e da densidade do material. Assim, constantes elásticas dinâmicas podem ser calculadas da velocidade de propagação da onda num dado meio. Quando os materiais mostram comportamento viscoso em adição a uma resposta elástica, os parâmetros descrevem as forças dissipativas que podem ser determinadas das medidas da:

- (a) quantidade de energia dissipada,
- (b) relação de fase entre tensão e deformação e,
- (c) razão de amplitude das tensões medidas (ou deformações) em duas diferentes localidades ao longo da amostra.

Experimentos destes tipos foram largamente conduzidos em blocos sólidos (isto é, concreto, plásticos, papel, compósitos, filamentos, etc.) para obter maior entendimento das propriedades dinâmico mecânicas de sólidos elásticos e viscoelásticos.

Excitação Senoidal e Resposta – Em estudos viscoelásticos de materiais poliméricos, o método da excitação senoidal e resposta é muito comum. Neste caso, a força aplicada e a deformação resultante, ambos, variam senoidalmente com o tempo, razão usualmente sendo especificada pela frequência f em ciclos/seg ou $\omega=2\pi f$ em radianos/seg. Para o comportamento viscoelástico linear, a deformação será senoidalmente alternada, mas estará fora de fase com a tensão, como visto na figura III-3. Esta fase atrasada resulta do tempo necessário do rearranjo molecular e é associada com o fenômeno de relaxação. A tensão σ e a deformação ε podem ser expressas como segue: [III-4]

Figura III – 3 – Gráfico da tensão – deformação de um material polimérico qualquer[III-6]

$$\sigma = \sigma_0 \sin (\omega t + \delta) \quad (\text{III.1})$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (\text{III.2})$$

onde ω é a frequência angular e δ é o ângulo de fase. Então:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (\text{III.3})$$

Figura III –4 - Gráfico do módulo de armazenamento de um polímero [III-7]

A tensão pode ser considerada consistindo de duas componentes, uma em fase com a deformação ($\sigma_0 \cos \delta$) e a outra 90° fora de fase ($\sigma_0 \sin \delta$). Quando estes são divididos pela deformação, podem-se separar o módulo dentro de uma componente em fase (real) e outra fora de fase (imaginário). Estas relações são:

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t \quad (\text{III.4})$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad e \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (\text{III.5})$$

onde E' é a parte real do módulo e E'' a parte imaginária. A representação complexa para o módulo pode ser expressa como segue:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp i \omega t \quad (\text{III.6})$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp i (\omega t + \delta) \quad (\text{III.7})$$

então

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE'', \quad (\text{III.8})$$

e, similarmente, para os outros tipos de deformação. Por exemplo, a razão do pico de tensão para o pico de deformação para cisalhamento é:

$$|G^*| = G'^2 + G''^2, \quad (\text{III.9})$$

onde G^* é o módulo complexo de cisalhamento, G' é a parte real do módulo e G'' a parte imaginária; o ângulo de fase δ é dado por:

$$\tan \delta = G''/G', \quad (\text{III.10})$$

$$G' = |G^*| \cos \delta \quad \text{e} \quad G'' = |G^*| \sin \delta \quad (\text{III.11})$$

A parte real dos módulos E' e G' , são chamados de módulos de armazenamento, porque eles são relacionados ao armazenamento de energia como energia potencial e sua liberação na deformação periódica. As partes imaginárias dos módulos E'' e G'' , são chamados de módulos de perda e são associados com a dissipação de energia como calor quando os materiais são deformados.

O DMTA tem grande aplicação na obtenção de parâmetros mecânicos de polímeros, como E' , E'' e $\tan \delta$. O DMTA tem demonstrado ser uma ferramenta extremamente útil na caracterização de polímeros, blendas, compósitos, e agora na caracterização de revestimentos de fibras ópticas.

Figura III – 5 – Detalhe do grampo de fixação

O suporte de fixação foi confeccionado segundo um artigo de Gebizlioglu et al [III-6] e possui doze “V-Grooves” com um espaçamento entre eles de 0,7 mm e profundidade média de 200 μ m, feito em aço inoxidável, como se ve na figura III -5.

As fibras ópticas foram cortadas num tamanho de mais ou menos 2 cm, com o auxílio de uma régua e uma lâmina de estilete. Depois de cortadas, as fibras eram colocadas nos “V-Grooves” com uma pinça e alinhadas com o final do suporte. Utilizando a régua para segurar as fibras, adicionava-se o adesivo cianoacrilato, e era espalhado com um outro pedaço de lâmina de estilete para que ficasse uniforme e prendesse toda a fibra. Depois de seco, o suporte com as fibras era posto no eixo móvel do DMTA e preso por uma chapa de aço e porcas. Na parte fixa do equipamento, as fibras são seguras com uma barra metálica e entre elas foi posta uma barra de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), conforme figura III - 7.

Figura III - 6 – Detalhe do grampo de fixação com o suporte da fibra e a fibra

Figura III – 7 – Detalhe da eixo móvel do DMTA com o politetrafluoroetileno

III.5 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

Radiação infravermelha de frequências menores do que 100 cm^{-1} é absorvido e convertida, por uma molécula orgânica, em energia de rotação molecular. Esta absorção é quantizada e um espectro de rotação molecular consistente de linhas discretas. Já uma radiação infravermelha no intervalo de $10.000 - 100\text{ cm}^{-1}$ é absorvida e convertida em energia de vibração molecular. Esta absorção é também quantizada, mas o espectro vibracional aparece como bandas preferivelmente do que linhas, por causa de uma simples mudança de energia vibracional que é acompanhada por um número de mudanças de energia rotacional. É para essas bandas vibracional-rotacional, particularmente aquelas que ocorrem entre 4000 e 400 cm^{-1} , que deve-se dar mais atenção. A frequência ou o comprimento de onda da

absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de forças das ligações e da geometria dos átomos.

As intensidades das bandas são expressas como transmitância(T) ou absorbância (A). Transmitância é a razão da potência radiante transmitida por uma amostra com a potência radiante incidente na mesma. A absorbância é o logaritmo, na base 10, o inverso da transmitância:

$$A = \log_{10} (I/T) \quad (\text{III.12})$$

Existem dois tipos de vibrações moleculares: estiramento e dobramento. Uma vibração é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, tal que a distância interatômica está aumentando ou diminuindo. Uma vibração de dobramento pode consistir de uma mudança no ângulo de ligação entre as ligações com um átomo comum ou o movimento de um grupo de átomos com o respeito ao resto da molécula sem movimento dos átomos no grupo. Por exemplo, vibrações de “twisting”, “rocking” e torsionais envolvem uma mudança nos ângulos com referência a um grupo de coordenadas arbitrariamente colocadas dentro da molécula.

Somente aquelas que resultam em mudanças rítmicas no momento de dipolo da molécula são observadas no infravermelho. A alternância do campo elétrico, produzido pela mudança da distribuição de carga acompanhado de uma vibração, junta a vibração molecular com a oscilação do campo elétrico da radiação eletromagnética. [III-8]

Para obter os espectrogramas de infravermelho (IV), um pedaço de fibra, com os revestimentos foi colocada sobre uma lâmina, e esta, sobre uma base móvel do microscópio e posicionada a lente do microscópio sobre o revestimento externo. Uma vez posicionada a lente na fibra, fez-se a varredura com a luz IV.

Para obter-se o espectrograma do revestimento interno, foi preciso desenvolver um método. A idéia era encontrar uma maneira de chegar até o revestimento interno sem alterar a sua estrutura. Para isso, foi utilizada uma barra metálica que, rolando-a sobre o revestimento, este dividia-se em dois, conforme ilustrado nas figuras abaixo. Com o auxílio da lente do microscópio, a parte interna do revestimento foi devidamente posicionada e irradiada luz IV.

III.6 – Método empregado

Figura III - 8 – Barra de metal para extrair o revestimento da fibra

Figura III -9 – O revestimento separado da fibra de vidro

Como foi dito logo cima, que o método de separação do revestimento consistia em rolar uma barra de metal sobre o revestimento para separá-lo da fibra. Com o rolar da barra sobre o revestimento, a fibra de vidro, propriamente dita, agia como uma “faca” e dividia o revestimento em duas parte, conforme a figura III-9. Isto permitia que se analise o revestimento interno.

Capítulo IV

Resultados e Discussão

IV.1 - Introdução

Este capítulo contém os resultados que foram obtidos nos ensaios utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), o Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC), o Fotocalorímetro Diferencial (DPC), o Analisador Térmico Dinâmico Mecânico (DMTA) e o Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os resultados dos ensaios de tração e MEV, realizados em fibras monomodo de 250 μm de diâmetro total, revelaram a fragilidade das fibras e as fissuras que existiam na camada polimérica, tanto no revestimento interno como externo, conforme foi dito no capítulo de introdução. A partir destes resultados, este trabalho foi dirigido para tentar avaliar o que havia acontecido com os polímeros. Para isto, foram escolhidas quatro técnicas, sendo três de análise térmica e uma espectroscópica, para obter dados que pudessem indicar o estado de degradação dos revestimentos das fibras ópticas.

IV.2 – Caracterização por DSC

O DSC foi usado com a intenção de conseguir obter a temperatura de transição vítrea (T_g) dos dois polímeros que revestem a fibra óptica. Os valores

dessas temperaturas podem indicar que o polímero encontra em estado de degradação se esses valores estiverem muito diferente do esperado que seria, para o revestimento interno, abaixo de 0 °C e para o externo em torno de 60 °C.[IV-1]

Figura IV - 1 – Termograma de DSC de uma fibra óptica sendo indicada a Tg a 60,92 °C

Nicolais et. al. [IV-2] conseguiram identificar a Tg dos dois revestimentos por inflexão da curva de DSC, que ocorreu entre -80 °C e -60 °C para o revestimento primário e no intervalo de -40 °C a 0 °C, para o revestimento secundário, para os polímeros específicos estudados.

Na figura IV-1 está ilustrada a curva térmica do DSC, obtida pelo DSC 2910 da TA Instruments, para o fornecedor A. Apesar de estar representada na faixa de -20 °C a 100 °C, a faixa de temperatura realmente utilizada na obtenção da curva térmica foi de -100 °C a 100 °C. No intervalo de -100 °C a -20 °C, não se observa

nenhuma transição, por isso optou-se apenas por representar a curva a partir da temperatura de -20 °C. Pôde-se notar apenas uma pequena inflexão na curva ao redor de 61°C. Esta temperatura, Tg, foi atribuída ao revestimento secundário por estar muito próximo à temperatura de transição vítrea do polímero secundário. Talvez pelo fato do DSC não ser uma técnica tão sensível para se registrar o revestimento interno “in situ”, não se conseguiu registrar a temperatura de transição vítrea do primário. Como o equipamento registra fluxo de calor, o revestimento secundário estaria impedindo esse fluxo e seu registro, uma vez que todo revestimento polimérico é um isolante térmico.

No intuito de comparar os resultados, foi escolhido um segundo fabricante, denominado B. Mais uma vez notou-se que a Tg do primeiro revestimento não era detectável pela técnica; por isto, concluiu-se que a técnica não possui sensibilidade para registrar a temperatura de transição vítrea do primeiro revestimento.

A tabela IV - 1 representa os valores das temperaturas de transição vítrea obtidas para dois fabricantes.

Tabela IV - 1 – Valores das Tg dos revestimentos da fibra óptica, obtidas por DSC

Fabricante	Massa (mg)	Tg revestimento interno(°C)	Tg revestimento externo(°C) (erro ± 2 °C)
Fornec. A	12,276	X	61
Fornec. A	12,125	X	60
Fornec. B	11,553	X	64
Fornec. B	12,280	X	64

Obs.: O x indica que a temperatura de transição vítrea, Tg, não foi registrada pela técnica

IV.3 – Caracterização por DPC

O fotocalorímetro diferencial tem a função medir o fluxo de calor gerado quando se incide luz ultravioleta sobre uma amostra fotocurável. A medição de fluxo de calor serve tanto para verificar a energia gerada pela degradação do polímero quanto para se verificar a energia gerada ou absorvida na cura residual de polímeros mal curados.

Como foi dito no capítulo Materiais e Métodos, a lâmpada utilizada possui uma potência de 200 W e emissão de luz ultravioleta entre 190 a 390 nm. O fóton possui energia suficiente para atravessar o primeiro revestimento e atingir o interno. A potência da lâmpada foi controlada pelo próprio equipamento que possui um mostrador analógico que indica qual a potência que está sendo fornecida. Esse equipamento possui um ajuste fino manual que permite controlar a potência que está sendo fornecida pelo aparelho à lâmpada. No caso da lâmpada de Hg, isso foi interessante porque a potência que é fornecida costuma variar um pouco com o tempo e o experimento, pode então manter-se aproximadamente constante.

A finalidade da utilização do DPC para caracterizar o revestimento foi avaliar se os revestimentos ainda tinham monômeros e fotoiniciadores para reagirem, e isso poderia ser uma explicação para o fato dos polímeros estarem fissurados, conforme foi visto pelo MEV, pois o revestimento poderia ter sido mal curado, e com isso teve o processo de degradação acelerado.

Figura IV – 2 -Termograma de DPC da fibra óptica do fornecedor A

Tentou-se, com as fibras ópticas dos fornecedores A e B, avaliar o grau de cura dos revestimentos. Um grau de cura baixo afetaria as propriedades mecânicas dos revestimentos e isso causaria uma diminuição nas propriedades mecânicas das fibras ópticas.

A figura IV – 2 mostra o termograma de DPC da fibra óptica do fornecedor A. Antes da abertura do obturador, houve apenas um pequeno ruído de variação devido à estabilização da temperatura de utilização do experimento, 35 °C. A partir de 2 minutos de estabilização térmica, houve a abertura do obturador. Nota-se que no momento em que começou a irradiação da luz ultravioleta, o nível de fluxo de energia permaneceu ao redor de zero. O pequeno “pico exotérmico” que aparece logo após a abertura do obturador é normal. Era esperado um pico bem maior ao que

apareceu para indicar que houve recura, de acordo com os autores dos artigos IV-2, IV-3 e IV-4. No entanto isso não ocorreu, significando que a energia, utilizada no processo para cura do revestimento, foi tal que garantiu um nível de cura satisfatório. Portanto, isso pode indicar que não foi uma cura imprópria do revestimento que o levou à fissuração.

IV.4 – Caracterização por DMTA

A partir destes dados, utilizou-se o DMTA para caracterizar as propriedades mecânicas dos revestimentos primário e secundário, diretamente nas fibras ópticas. Esse equipamento não havia sido utilizado, ainda dentro do grupo, para caracterizar os revestimentos diretamente na fibra óptica. Deste modo, foi preciso desenvolver uma metodologia adequada para a sua utilização.

O DMTA é uma técnica que serve para determinar as transições físico-químicas normalmente imperceptíveis pelas outras técnicas de análise térmica convencionais, tais com DSC, TMA, etc. O DMTA tem uma sensibilidade por volta de três ordens de grandeza maior do que qualquer técnica de análise térmica (DSC, TGA, etc.) [IV-5] e assim espera-se identificar transições secundárias.

De acordo com Gebizlioglu et. al. [IV-6], uma fibra comercial tem o revestimento interno mais espesso, em torno de 55-60% da espessura do revestimento total. Os autores afirmam que o DMTA é uma técnica promissora no estudo da obtenção dos efeitos de envelhecimento nas propriedades mecânicas dos revestimentos e que é possível avaliar as falhas de fibras ópticas por deconvolução dos módulos da fibra medida.

O nível de deformação é fator muito importante na determinação das propriedades mecânicas do polímero. O nível de deformação deve ter um valor que garanta o trabalho na região linear do gráfico tensão-deformação do polímero (gráfico IV-3). A tensão aplicada a um corpo viscoelástico resulta numa resposta dinâmica linear ou não linear. Se um polímero está sob uma tensão que varia senoidalmente com o tempo a uma dada frequência, então a deformação varia ciclicamente na mesma frequência. Se a amplitude da tensão é pequena o suficiente, então a deformação está também senoidalmente com o tempo e a amplitude da deformação é proporcional à amplitude da tensão, numa dada temperatura e frequência: o comportamento é linear. [IV-7]

Figura IV- 3 - Representação esquemática de um gráfico tensão-deformação [IV-8]

A porcentagem de deformação (ou nível de deformação) ϵ , em RMS (raiz média quadrática), deve possuir valores entre 0,1% e 0,5% [IV-9]. Isto garante que a análise será realizada na região de viscoelasticidade linear do polímero, do gráfico

tensão-deformação. Para o modo em que foi utilizado, flexão em um ponto, a RMS é calculada de acordo com a fórmula:

$$\varepsilon = \frac{eA}{C^3} \times 100\%, \quad \text{IV.1}$$

onde “e” é espessura, “A” a amplitude de deslocamento (para nível de deformação 4 é de 32 µm de pico) e “C” é o comprimento do vão livre utilizado no experimento, que foi de 2 mm, conforme apresentado na figura IV-4. A amplitude de deslocamento varia de 5 µm a 128 µm (para níveis de deformação de -1 a 8), portanto, cada valor corresponde a um pico de amplitude específica. No caso de uma variação de 10% na espessura do material, no nível 4, a variação do ε foi de 0,09 a 0,11. Imaginando que o revestimento não variasse a espessura e alterando a amplitude de deformação até nível 8 (128 µm de pico), o valor de ε será de 0,4, que ainda assim, estaria dentro do intervalo proposto pelo fabricante.

Figura IV – 4 – Detalhe da medida do vão livre da amostra

O programa que controla o equipamento, calcula uma variável “k”, chamada de fator de geometria ou constante geométrica, que é em função da geometria do material (largura, espessura e comprimento), mas também permite entrar com um valor calculado, o que para fibra óptica seria interessante. Esta constante geométrica é calculada, porque pode-se mudar o modo de deformação do material. Para cada modo, há uma fórmula específica de “k” fornecida pelo manual, ou seja, para flexão em um ponto usa-se a fórmula IV.2, para flexão em dois pontos a fórmula IV.3 e para flexão em três pontos a fórmula IV.4. A medida do vão livre pode também ser alterada através da mudança na parte onde a amostra é fixada.

Para o modo de deformação, flexão em um ponto, utilizado no nosso experimento, temos:

$$k = L \left(\frac{e}{C} \right)^3 \quad \text{IV.2}$$

$$k = 2L \left(\frac{e}{C} \right)^3 \quad \text{IV.3}$$

$$k = \frac{L}{2} \left(\frac{e}{C} \right)^3 \quad \text{IV.4}$$

onde, k é o fator geométrico, “L” é a largura, “e” é a espessura e “C” o comprimento do vão livre da amostra. Este valor de k é calculado automaticamente pelo “software” do equipamento quando se entra com as dimensões da amostra e o tipo de experimento.

A partir de uma análise matemática, Gibizlioglu et al. [IV-2] deduziram um novo valor de “k” para a fibra, que leva em consideração o raio “r” e o comprimento

do vão livre entre o final do suporte da fibra e o início da parte fixa, onde a fibra é presa. Assim, o valor de “k” é apresentado da seguinte forma, no caso de fibra óptica:

$$k = \frac{3\pi r^4}{L^3} \quad \text{IV.5}$$

onde “r” é o raio da espessura do revestimento e “L” é o comprimento livre. Depois de calculado o “k”, ele foi multiplicado por 12 (que é o número de fibras) e extraído o logaritmo e então inserido o valor no software que controla o equipamento. Estimou-se uma variação do “r” em torno de 10% para se conhecer a variação de “k” e o valor encontrado, em termos de logaritmo, foi de 0,169.

Foram realizados três ensaios com os níveis 4, 6, e 8. Os 3 níveis escolhidos foram aleatórios, pois não existe dados na literatura sobre os mais indicados. Foi possível utilizar os três níveis de deformação, pois a porcentagem de deformação, RMS, ficou no intervalo 0,1 e 0,4.

Pelo gráfico IV-5, pode-se ver que a diferença nas temperaturas de transição vítrea (34°C para a corrida 1, 35°C para a corrida 2 e 36°C para a corrida 3) do revestimento secundário foi da ordem de 2 °C. Este valor está dentro do erro do equipamento. Neste caso a temperatura de transição vítrea do revestimento primário foi considerada em torno de -10 °C. Este gráfico teve o intuito de testar os três níveis de deformação, sem se preocupar com a forma da curva.

Figura IV – 5 – Termogramas de DMTA com 3 diferentes níveis de deformação (“strain”) 4 (preto), 6 (vermelho) e 8 (verde) para o fornecedor C

O nível 4 foi o escolhido, pois obtinha-se uma curva mais resolvida e era o que menos causava quebra de fibra nas corridas, sendo que a quebra dificultava a identificação da Tg do revestimento secundário.

Uma vez que foi determinado o nível de deformação, deu-se início a um estudo de variação de frequência. A figura IV-6 apresenta o termograma de DMTA para duas frequências, 1 e 2Hz.

Figura IV - 6 – Termogramas de DMTA para 2 diferentes frequências 1Hz (preto) e 2Hz (vermelho) para o fornecedor B

Para o tipo de montagem em que foi realizado este trabalho, a melhor frequência obtida foi de 2Hz, enquanto a maioria dos trabalhos da literatura indicam a utilização de frequência de 1Hz. Deve-se notar, através dos termogramas da figura IV-6, que a mudança não causou grandes alterações nas T_g . Para o revestimento interno a 1Hz, a T_g foi de 7°C e a 2 Hz foi de 9°C. A diferença de 2 °C está dentro erro experimental do aparelho. Para o revestimento externo, praticamente não houve uma alteração significativa, pois foi de 75°C em 1 Hz para 76°C em 2 Hz.

De acordo com Murayama [IV-7], a mudança no valor da T_g ocorreria se a frequência entre uma e outra fosse 10 vezes maior, que pela teoria da superposição tempo- temperatura os picos de amortecimento seriam aumentados em torno de 7 °C.

O autor também indica como usuais as frequências na faixa de 10^{-2} Hz a 10^6 Hz de um modo geral.

A partir das condições experimentais estabelecidas acima, foram realizadas as medidas usando fibras ópticas obtidas a partir do fornecedor A e B.

Figura IV -7 – Termogramas de DMTA de uma fibra óptica do fornecedor A

Pelo termograma da figura IV-7, referente à fibra óptica do fornecedor A, podem ser identificados dois picos sobrepostos no gráfico de $\tan \delta$, que foram atribuídos aos revestimentos primário (interno) e secundário (externo). O primeiro pico de Tg refere-se ao primário pelo fato do revestimento ter densidade de ligações cruzadas menor (macio) e portanto ter uma temperatura de transição vítrea menor. Sendo assim, o segundo pico de Tg refere-se ao revestimento secundário, o que está de acordo com a maior Tg, pelo fato do revestimento ter densidade de ligações cruzadas maior (rígido).

Figura IV - 8 – Termogramas de DMTA de uma fibra óptica sendo indicada uma transição secundária em torno de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fazendo uma varredura num intervalo de temperatura de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figura IV-8), foi constatado um pico em torno de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, que foi atribuído a uma transição secundária β do revestimento secundário, referente à mobilidade do grupo metila ligado à cadeia principal e ao grupo éster. Atribuiu-se ao revestimento externo esta transição porque, como é um dado obtido por movimento mecânico, que produz uma onda mecânica e sendo o polímero um isolante mecânico natural, as transições secundárias do primário poderiam ser absorvidas pelo revestimento externo e não seriam registradas pelo equipamento. As transições secundárias fracas são nomeadas de β_a , γ_a e δ_a , onde o índice “a” significa o estado amorfo do polímero. Tais transições podem ser consideradas como relaxações de cadeia secundárias ou cadeias laterais à cadeia principal.

Figura IV - 9 – Termogramas de DMTA de fibra óptica do fornecedor B

Na figura IV-9, tem-se o termogramas referentes à fibra óptica do fornecedor B. Pode-se ver claramente que são bem diferentes as formas de onda, comparativo ao “A”, da figura IV-7. Esse fato ocorre porque os fabricantes utilizam bases poliméricas de uretano diferentes, diferentes formas de processamento do polímero e diferentes tratamentos térmicos, que podem conferir um grau de cristalinidade maior em um do que em outro polímero. Pelo termograma da figura IV-9, o pico da Tg do revestimento interno está próximo a 10 °C e o pico do revestimento externo, próximo a 80 °C. As Tg destes revestimentos estão muito mais próximas do esperado que as do fabricante “A”. Espera-se que o revestimento interno tenha uma Tg próxima ou mesmo abaixo de 0 °C e o revestimento externo uma Tg acima de 60 °C.[IV-1]

IV.4.1 - Estudo do efeito do corante nas propriedades das fibras ópticas, através dos resultados obtidos por DMTA

Depois de estabelecidas as condições de utilização do equipamento, passou-se a trabalhar com a amostra do fabricante A. Foram realizados 35 ensaios nas 7 amostras de diferentes cores, ou seja, 5 corridas para cada amostra, conforme mostra a tabela III-2 em anexo no apêndice. A montagem desta tabela foi uma tentativa de se encontrar algum valor ou alguns valores, com suas médias e desvios padrão, que pudessem ser correlacionados com as propriedades mecânicas das fibras ópticas encontradas no ensaio de tração. A partir desta tabela, foram feitos 11 gráficos que estão numerados como figuras, de 10 a 21.

Nos gráficos de 10 a 21, as fibras dos grupos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 como estão denominadas no eixo “x” correspondem, respectivamente, às fibras azuis, verdes, brancas, amarelas, vermelhas, violetas grupo 1 (Fvi G1) e violetas grupo 11 (Fvi 11), sendo esta considerada padrão negativo devido ao baixo desempenho mecânico conforme figura I-2.

Figura IV - 10 – Médias e desvios padrão de tan delta máximo dos 7 grupos diferentes de fibras ópticas

Figura IV - 11 – Médias e desvios padrão de tan delta mínimo dos 7 grupos diferentes de fibras ópticas

Figura IV - 12 - Média e desvio padrão de tan delta 30 °C dos 7 grupos diferentes de fibras ópticas

Figura IV – 13 – Médias e desvios padrão de E' máximo dos 7 grupos diferentes de fibras ópticas

Figura IV - 14 – Médias e desvios padrão de E' mínimo dos 7 grupos diferentes de fibras ópticas

Figura IV – 15 – Médias e desvios padrão de E'' máximo dos 7 grupos diferentes de fibras ópticas

Figura IV – 16 – Médias e desvios padrão de E'' mínimo dos 7 grupos diferentes de fibras ópticas

Figura IV - 17 – Médias e desvios padrão de delta E' (E' max. – E' min.) dos 7 grupos diferentes de fibras ópticas

Figura IV-18 – Médias e desvios padrão de delta E'' (E'' max. – E'' min.) dos 7 grupos diferentes de fibras ópticas

Figura IV - 19 – Médias e desvios padrão de E' 30 °C dos 7 grupos diferentes de fibras ópticas

Figura IV – 20 – Médias e desvios padrão de E'' 30 °C dos 7 grupos diferentes de fibras ópticas

Figura IV - 21 – Médias e desvios padrão de delta de E 30 °C (E' 30 °C – E'' 30 °C) dos 7 grupos diferentes de fibras ópticas

Tabela IV - 2 – Valores das possíveis temperaturas de transição vítrea para o revestimento primário (Tg1) e secundário (Tg2) do fabricante A

Temperatura das possíveis Tg					
Fibra	T1 (°C)	T2 (°C)	Fibra	T1 (°C)	T2 (°C)
Fazul 1	34	75	Fvermelha 8	32	63
Fazul 3	30	68	Fvermelha 1	32	74
Fazul 4	34	73	Fvermelha 7	32	75
Fazul 6	29	72	Fvermelha 2	33	63
Fazul 7	33	74	Fvermelha 3	31	73
Média	32	72	Média	32	70
Desv. Padrão	2,3	2,7	Desv. Padrão	0,7	6,1
Fverde 1	31	74	Fvi G1 – 5	31	75
Fverde 5	42	74	Fvi G1 – 4	31	73
Fverde 4	34	71	Fvi G1 – 2	36	75
Fverde 3	36	73	Fvi G1 – 3	34	72
Fverde 2	30	75	Fvi G1 – 1	31	73
Média	35	73	Média	33	74
Desv. Padrão	4,8	1,5	Desv. Padrão	2,3	1,3
Fbranca 2	32	73	Fvi 11 – 2	30	78
Fbranca 1	31	70	Fvi 11 – 1	26	70
Fbranca 13	34	68	Fvi 11 – 4	32	70
Fbranca 7	28	74	Fvi 11 – 5	34	75
Fbranca 8	31	66	Fvi 11 – 8	10	73
Média	31	70	Média	26	73
Desv. Padrão	2,2	3,3	Desv. Padrão	9,6	3,4
Famarela 8	30	73			
Famarela 4	34	74			
Famarela 3	33	73			
Famarela 1	32	74			
Famarela 7	31	74			
Média	32	74			
Desv. Padrão	1,6	0,5

Figura IV- 22 – Média e desvios padrão da temperatura de transição vítrea do revestimento primário para os 7 grupos diferentes de fibra óptica

Figura IV - 23 - Média e desvios padrão da temperatura de transição vítrea do revestimento secundário para os 7 grupos diferentes de fibra óptica

Estes gráficos indicaram que é impossível encontrar alguma correlação entre propriedade mecânica das fibras ópticas e o estado de degradação dos revestimentos primários e secundários, porque suas barras de erros em algum momento se sobrepõem umas às outras. Entretanto, no caso da Fvi 11-8, com um valor de Tg1 bem baixo, pode-se notar também 3 picos, o que poderia estar relacionado à presença de regiões amorfas diferentes para um dos revestimentos, indicativo de possível degradação.

Segundo Chander P. Chawla e David M. Szum, o erro da medida dos resultados de DMTA para a temperatura de transição vítrea seria de aproximadamente 4°C, o que em grande parte corrobora com os resultados obtidos[IV-10].

IV.4.2 – Fibra padrão positivo x padrão negativo

Figura IV – 24 – Termogramas de DMTA das fibras ópticas padrão positivo e negativo do fornecedor A

Na figura IV-24, estão os resultados obtidos para as fibras que foram denominadas de padrão positivo (Fvi-G1-2) e padrão negativo (Fvi-11-5). Entende-se como padrão positivo a fibra, ou fibras, que tiveram um desempenho normal no ensaio de tração mecânica, e como padrão negativo, a fibra que teve um péssimo desempenho no mesmo ensaio, ou seja, baixa tensão de ruptura (figura I-2). Pelos termogramas, as fibras aparentemente não deveriam apresentar problemas, porque as temperaturas de transição vítrea não são diferentes. As temperaturas de transições

vítreas para o revestimento primário, para a fibra óptica padrão positivo e negativo são, 36°C e 35°C, respectivamente, o que corresponde a uma diferença de temperatura de apenas 1°C. As temperaturas de Tg do revestimento secundário para o padrão positivo e negativo foram 75°C e 76°C respectivamente, portanto uma diferença de 1°C.

Se no ensaio de tração essas fibras foram tão diferentes que era de se esperar que as suas Tg apresentassem valores bem diferentes, principalmente a Tg do revestimento interno. No entanto, o que pôde ser visto foi que estes valores estão dentro do erro.

IV-5 - FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada Fourier

A técnica de FTIR é uma poderosa ferramenta na caracterização de polímeros para a identificação de grupos funcionais, buscando com isso obter o grau de cura e o grau de degradação. Numa fibra óptica, a obtenção do espectro pode ser complicada pela natureza e tamanho da amostra. Como foi dito anteriormente, a penetração do feixe na amostra está em torno de 3 µm e a espessura do primeiro revestimento é de aproximadamente 37 µm e 25 µm para o segundo revestimento, em uma fibra padrão de 250 µm de diâmetro.

Nas figuras abaixo, IV-25 e IV-26, estão apresentados os espectros na região de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ das amostras do fabricante A, padrão positivo e negativo respectivamente. Os dois primeiros espectros são apenas do revestimento externo. Através dos espectros, pode-se ver que não há diferença entre a fibra padrão positivo

e negativo. Foi necessário obter os espectros de infravermelho do revestimento externo, das fibras ópticas de diferentes cores, para se ter certeza de que a coloração das fibras não interferiria na obtenção dos espectros. Isso foi comprovado com as fibras do fabricante A, porque são fibras relativamente antigas e antes costumava-se adicionar às fibras pigmentos inorgânicos, por isso a similaridade entre os espectros das fibras de diferentes cores, onde somente no revestimento externo era adicionado pigmento.

Atualmente, com o avanço da tecnologia, as fibras são produzidas sem pigmentação, portanto as fibras são todas incolores, a cor original do poliuretano acrilado. No entanto, as fibras precisam receber uma identificação em forma de cores, o que é feito em uma etapa posterior, onde as mesmas passam por um recipiente que contém uma tinta que cura com luz ultravioleta, para ficar com uma espessura de mais ou menos 5 μm . Se esta tinta cura à luz UV, quer dizer que é um material orgânico e isso causaria interferências no espectro, portanto, deve-se retirar a coloração antes de se fazer uma análise de FTIR do revestimento externo.

Devido à idade das fibras, era provável que as mesmas tivessem recebido coloração inorgânica. Através dos espectros de IV do revestimento externo, figuras IV-25 (padrão positivo) e IV-26 (padrão negativo), pode-se ver que eram muito parecidos os espectros das fibras de padrão positivo e padrão negativo, indicando que realmente a coloração era inorgânica. Por esses espectros, pode-se ver ainda que eram bem parecidas as formas das bandas, o que corrobora com os resultados das micrografias obtidas no MEV, onde se vê claramente que o problema está no

revestimento interno. Não havia indicação de estado de degradação do revestimento externo numa primeira análise.

Na tabela IV-3 estão representadas as principais bandas características obtidas dos revestimentos poliméricos. As bandas indicativas de degradação são as que apresentam absorção de carbonilas ao redor de 1720 cm^{-1} , hidroxilas ao redor de 3200 cm^{-1} e ligação C=C de aromático ao redor de 1600 cm^{-1} .

Tabela IV- 3 – Tabela de atribuição de bandas de Infravermelho [IV-11]

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
2950 - 2850	Estiramento C-H alifático
1720	Estiramento C=O
1600	Estiramento do anel C=C
1450	Dobra de C-H
1280-1100	Estiramento e dobra de -C-C=O-C
1100-1050	Estiramento Si-O-Si
830	C-H fora do plano
750	Dobra de C-H fora do plano em anel benzênico monosubstituído

Figura IV - 25– Espectrograma de FTIR do revestimento externo da fibra óptica violeta, padrão positivo do fabricante A

Figura IV - 26 – Espectrograma de FTIR do revestimento externo da fibra óptica violeta, padrão negativo do fabricante A

Para se alcançar o revestimento interno das fibras, foi necessário encontrar uma maneira de separar o revestimento da fibra sem modificar muito a sua estrutura e para isso foi utilizado o bastão, conforme foi descrito no capítulo de materiais e métodos. Nas figuras IV-27 e IV-28, estão os espectros obtidos pelo método empregado para separar as fibras ópticas padrão positivo e negativo do fabricante A.

Apesar das escalas dos dois espectros estarem diferentes, a primeira informação importante adquirida é que o revestimento interno da fibra violeta, identificado como Fvi 11-2 int (padrão negativo), estava bem diferente da fibra azul 6 int (padrão positivo). Nas figuras IV-25 e IV-26, que são os espectros somente do revestimento externo, nota-se a presença de dois picos, sendo um ao redor de 1100 cm^{-1} e o outro ao redor de 1050 cm^{-1} . Isto pode indicar a presença de agente de acoplamento silano Si-O-Si. Na figura IV-27, esses dois picos aparecem tanto no revestimento interno quanto no revestimento externo. No entanto, na figura IV-28, esses picos aparecem no revestimento externo mas estão ausentes no revestimento interno. Isto pode ser um indicativo da baixa resistência mecânica da fibra, pois o revestimento interno é o que garante resistência mecânica à ela e, como pode estar havendo a ausência de acoplamento silano, a adesão do revestimento à fibra, pode ter sido prejudicada.

Figura IV – 27 – Espectrograma do revestimento interno e externo da fibra Fazul 6 padrão positivo do fabricante A

Figura IV - 28 – Espectrograma do revestimento interno e externo da fibra Fvi 11-2 padrão negativo do fabricante A

Capítulo V

Aplicação do Método

V - Aplicação do Método

V.1 – Análise de DMTA

As técnicas de DMTA e FTIR foram utilizadas na resolução de problemas de processamento ou de confiabilidade mecânica de empresas fabricantes de fibras ópticas. Ambas as técnicas foram escolhidas dentre as estudadas e desenvolvidas nesta dissertação, para a verificação do estado em que se encontravam os revestimentos de poliuretanos das fibras ópticas.

A partir do método estabelecido, foi testado uma fibra óptica, aqui chamada de **fabricante “D”**, com problema na resistência mecânica, quando comparada com uma fibra de referência da mesma empresa e que tinha tido um desempenho mecânico excelente.

Foram feitas análise das fibras ópticas incolores e coloridas no DMTA, para se conhecer as suas Tg. Pode-se notar, pela tabela V.1, que ocorre uma inversão das Tg entre as fibras incolores e coloridas, tanto do grupo A quanto do grupo B. Estas fibras foram coloridas depois de aplicado e curado o revestimento externo num processamento posterior e essa inversão de Tg pode indicar que o polímero sofreu uma cura adicional quando a tinta foi curada. Para as fibras incolores, a média da Tg do revestimento interno ficou em 15 °C para as do grupo A e em torno 39 °C para as

do grupo B. Nas fibras coloridas, a Tg do revestimento interno do grupo A ficou ao redor de 41 °C e para as fibras coloridas do grupo B, 14 °C.

Para as médias da Tg do revestimento externo (Tg2) do grupo A, pode-se afirmar que não houve alteração em relação as incolores e permaneceram em torno de 70 °C; no entanto, para o revestimento externo do grupo B, houve uma pequena alteração entre as Tg da fibra incolor e colorida, tendo uma diferença de 9 °C, para a fibra verde B.

Um fato interessante notado, é que as temperaturas de transição vítreas do revestimentos internos, tanto as coloridas do grupo A como as incolores do grupo B, estão à temperaturas muito altas e acima da temperatura ambiente. Notou-se também que depois da cura da camada de tinta por luz UV, houve a inversão da Tg do revestimento interno e a mudança da forma da curva térmica do DMTA. A Tg do revestimento secundário permaneceu praticamente estável. Como já foi dito anteriormente o erro da medida de DMTA é de ± 4 °C.

Tabela V.1 – Tabela das Tg dos revestimentos coloridos e incolores para os grupos A e B do fabricante D

Amostra	Temperatura °C					
Revest. interno	Mr A	Lz A	Az B	Vr B	Incolor A	Incolor B
Amostra1 Tg1	40	44	-	15	10	39
Amostra2 Tg1	42	37	14	09	18	35
Amostra3 Tg1	42	42	14	15	17	44
Média	41	41	14	13	15	39
Desvio Padrão	1	4	0	3	4	5
Revest. externo						
Amostra1 Tg2	73	69	-	80	71	68
Amostra2 Tg2	67	69	74	74	68	67
Amostra3 Tg2	69	66	69	79	72	70
Média	70	68	72	78	70	69
Desvio Padrão	3	2	4	3	2	2

Figura V.1 – Curva térmica do DMTA da fibra incolor do grupo A do fabricante D

Figura V.2 – Curva térmica do DMTA para a fibra laranja do grupo A do fabricante D

Figura V.3 – Curva térmica do DMTA da fibra incolor do grupo B do fabricante D

Figura V.4 – Curva térmica do DMTA da fibra verde do grupo B do fabricante D

V.2 - Análise de FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada Fourier

Pelos resultados das análises por FTIR, pode-se notar que os revestimentos internos e externos do grupo A eram iguais; já os revestimentos interno e externo, do grupo B, mostraram ser diferentes entre si.

O comportamento das amostras A e B frente ao processo de pintura foi bem diferente. Com respeito às bandas de absorção de carbonila ($C=O$) a 1700 e 1170 cm^{-1} ; amostras B têm absorção de carbonilas que aumentam após pintura tanto para o revestimento externo quanto para o interno (ver tabela V.2 em anexo). Como a banda a 1170 cm^{-1} é a do acrilato, pode-se atribuir a uma maior acrilatação ou maior grau de cura; amostras A têm absorção de carbonilas que diminuem no revestimento externo e interno após o processo de pintura. Os revestimentos internos LrA, incolor B e verde B não apresentaram absorção de carbonila a 1170 cm^{-1} , evidenciando a ausência de acrilato.

Com respeito à banda de 1600 cm^{-1} ($C=C$), que inicialmente estava ausente no caso da amostra A, revestimentos externo e interno, elas aparecem após a pintura. Nas amostras não pintadas, esta ausência poderia ser relacionada com um maior grau de cura; após a pintura, pode-se atribuir à própria tinta; no entanto, houve persistência desta absorção após remoção física da tinta (para as cores laranja e marrom foi possível a remoção, ao contrário para as cores azul e verde), o que pode indicar que houve alteração no polímero do revestimento durante a pintura. Isto também pode ser uma indicação da degradação do revestimento.

Na região dos 1450 cm^{-1} , dobra de C-H, o grupo B mostrou ter valores bem maiores do que o grupo A. Na região dos 1100 cm^{-1} , que representa a molécula de acrilato ($-\text{C}-\text{CO}-\text{C}$) provavelmente, os revestimentos dos dois grupos mostraram valores médios muito próximos. Já na região dos 830 cm^{-1} , que indica dobra de C-H fora do plano os valores para os revestimentos do grupo B foram ligeiramente maiores que os do grupo A.

Figura V.5 – Espectrograma de FTIR do revestimento externo para a fibra incolor A do fabricante D

Figura V.6 – Espectrograma de FTIR do revestimento interno para a fibra incolor A do fabricante D

Figura V.7 – Espectrograma de FTIR do revestimento externo para a fibra Laranja A do fabricante D

Figura V.8 – Espectrograma de FTIR do revestimento interno para a fibra Laranja A do fabricante D

Figura V.9 – Espectrograma de FTIR do revestimento externo para a fibra incolor B do fabricante D

Figura V.10 – Espectrograma de FTIR do revestimento interno para a fibra incolor B do fabricante D

Figura V.11 – Espectrograma de FTIR do revestimento externo para a fibra verde B do fabricante D

Figura V.12 – Espectrograma de FTIR do revestimento interno para a fibra verde B do fabricante D

Capítulo VI

Conclusão e Futuros Trabalhos

Conclusões Finais

Através dos resultados obtidos durante este trabalho, podemos tirar as seguintes conclusões:

1 – O calorímetro exploratório diferencial (DSC) não mostrou ser um equipamento sensível para avaliar o revestimento interno da fibra óptica “in situ”, uma vez que não se conseguiu registrar a temperatura de transição vítrea do mesmo. No entanto, para o revestimento externo ele foi capaz de registrar esta Tg e teve um desvio padrão muito pequeno. As dificuldades encontradas estão na preparação da amostra, que tem que ser cortada muito pequena para ser posta e acomodada no interior do porta amostra.

2 – O fotocalorímetro diferencial (DPC) não foi uma técnica aplicável às fibras comerciais estudadas, pois espera-se que os revestimentos estavam totalmente curados. Poderia ser interessante sua utilização se houvesse o controle sobre a cura do revestimento. As dificuldades encontradas na utilização desta técnica são as mesmas para o DSC, ou seja, preparação da amostra.

3 – O suporte confeccionado é adequado para avaliação dos revestimentos de fibra óptica “in situ”. O DMTA mostrou ser um equipamento muito sensível para avaliar os revestimentos interno e externo da fibra óptica. Os desvios padrão nas medidas deste equipamento foram maiores que as do DSC. Não foi possível, através dos resultados das análises das curvas térmicas, estabelecer parâmetros que pudessem indicar que a fibra violeta 11-x era um fibra ruim. Também não foi possível afirmar que esta fibra estava ruim apenas analisando suas temperaturas de transição vítrea e comparando com as temperaturas de transição vítrea das fibras boas. Outras propriedades, como os módulos de elasticidade, não mostraram variações significativas dentre os grupos estudados.

4 – A análise por espectroscopia de infravermelho, pode ser feita no revestimento interno, aplicando o método proposto neste trabalho, para separar o revestimento da fibra. Nas fibras antigas e nas novas, as diferentes cores dos revestimentos externos não alteram os espectros. Portanto, o infravermelho pode ser utilizado para caracterizar os revestimentos individualizados.

É possível hoje, com as tecnologias desenvolvidas, a aplicação destas técnicas para análise de falhas em fibras ópticas.

Futuros trabalhos

- Estudar o tempo de indução oxidativa (OIT) as altas temperaturas, 290 °C, para avaliar nível de termo-estabilização.
- Estudo do DSC dinâmico, para avaliação mais aprofundada do grau de cura.
- Usar o DPC, para avaliar o tempo de degradação oxidativa.
- Avaliar a influência do grau de cura e da degradação termo e fotooxidativa nas propriedades das fibras ópticas.
- Desenvolver metodologia de avaliação da integridade mecânica e óptica das fibras, pelas propriedades mensuráveis no revestimento.
- Estudo de microtensões e deformações através de espectroscopia Raman acoplada ao Microscópio Óptico e acessórios eletro-mecânicos.

Anexo

Tabela III - 2 - Valores das análises dos 35 termogramas de DMTA obtidos para as 7 fibras do fabricante A

Amostra	tan delta máx	tan delta min	tan delta 30 °C	E'máx	E'min	E''máx	E''min	Delta E'	Delta E''	E' 30 °C	E'' 30 °C	Delta E 30 °C
Fazul 1	0,055	0,024	0,049	9,76	9,5	0,52	0,23	0,26	0,29	9,64	0,47	9,17
Fazul 3	0,063	0,026	0,054	9,67	9,49	0,60	0,25	0,18	0,35	9,58	0,52	9,06
Fazul 4	0,062	0,026	0,054	9,73	9,48	0,59	0,25	0,25	0,33	9,59	0,52	9,07
Fazul 6	0,055	0,025	0,05	9,64	9,41	0,52	0,24	0,23	0,28	9,54	0,48	9,06
Fazul 7	0,064	0,026	0,056	9,56	9,33	0,60	0,25	0,23	0,35	9,45	0,53	8,92
Média	0,060	0,025	0,053	9,67	9,44	0,56	0,25	0,23	0,32	9,56	0,50	9,06
Desv. Padr.	0,004	0,001	0,003	0,08	0,07	0,04	0,01	0,03	0,03	0,07	0,03	0,09

Fverde 1	0,056	0,026	0,047	9,76	9,47	0,53	0,25	0,29	0,28	9,61	0,45	9,16
Fverde 5	0,059	0,026	0,054	9,76	9,52	0,56	0,25	0,24	0,31	9,61	0,52	9,09
Fverde 4	0,057	0,027	0,054	9,75	9,53	0,54	0,26	0,22	0,28	9,64	0,52	9,12
Fverde 3	0,057	0,028	0,049	9,76	9,5	0,54	0,27	0,26	0,27	9,63	0,47	9,16
Fverde 2	0,058	0,027	0,046	9,8	9,5	0,55	0,26	0,3	0,29	9,68	0,45	9,23
Média	0,057	0,027	0,050	9,77	9,50	0,55	0,26	0,26	0,28	9,63	0,48	9,15
Desv. Padr.	0,001	0,001	0,004	0,02	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,03	0,04	0,05

Fbranca 2	0,056	0,025	0,051	9,64	9,39	0,53	0,24	0,25	0,28	9,52	0,49	9,03
Fbranca 1	0,054	0,025	0,048	9,63	9,39	0,51	0,24	0,24	0,27	9,5	0,46	9,04
Fbranca 13	0,065	0,032	0,064	9,64	9,45	0,61	0,31	0,19	0,31	9,54	0,61	8,93
Fbranca 7	0,054	0,025	0,046	9,59	9,37	0,51	0,24	0,22	0,27	9,5	0,44	9,06
Fbranca 8	0,058	0,028	0,055	9,75	9,53	0,55	0,27	0,22	0,28	9,61	0,53	9,08
Média	0,057	0,027	0,053	9,65	9,43	0,54	0,26	0,22	0,28	9,53	0,50	9,03
Desv. Padr	0,005	0,003	0,007	0,06	0,07	0,05	0,03	0,02	0,02	0,05	0,07	0,06

Famarela 8	0,051	0,023	0,045	9,54	9,3	0,47	0,22	0,24	0,25	9,43	0,42	9,01
Famarela 4	0,053	0,023	0,046	9,61	9,36	0,50	0,22	0,25	0,28	9,49	0,44	9,05
Famarela 3	0,055	0,027	0,049	9,79	9,49	0,52	0,26	0,3	0,26	9,63	0,47	9,16
Famarela 1	0,055	0,027	0,051	9,72	9,45	0,52	0,26	0,27	0,26	9,59	0,49	9,10
Famarela 7	0,059	0,023	0,046	9,77	9,5	0,56	0,22	0,27	0,34	9,65	0,44	9,21
Média	0,055	0,025	0,047	9,69	9,42	0,51	0,24	0,27	0,28	9,56	0,45	9,10
Desv. Padr.	0,003	0,002	0,003	0,11	0,09	0,03	0,02	0,02	0,03	0,09	0,03	0,08

Anexo

Amostra	tan delta máx	tan delta min	tan delta 30 °C	E'máx	E'min	E''máx	E''min	Delta E'	Delta E''	E' 30 °C	E'' 30 °C	Delta E 30 °C
Fvermelha 8	0,052	0,033	0,043	9,85	9,65	0,50	0,33	0,2	0,18	9,73	0,42	9,31
Fvermelha 1	0,059	0,024	0,047	9,8	9,5	0,56	0,24	0,3	0,33	9,65	0,45	9,20
Fvermelha 7	0,057	0,027	0,046	9,86	9,6	0,55	0,27	0,26	0,28	9,75	0,45	9,30
Fvermelha 2	0,056	0,033	0,049	9,83	9,6	0,54	0,32	0,23	0,21	9,7	0,48	9,22
Fvermelha 3	0,056	0,029	0,045	9,73	9,45	0,53	0,28	0,28	0,25	9,59	0,43	9,16
Média	0,056	0,029	0,046	9,81	9,56	0,54	0,29	0,25	0,25	9,68	0,45	9,24
Desv. Padr.	0,003	0,004	0,002	0,05	0,08	0,02	0,04	0,04	0,06	0,06	0,02	0,07

Fvi G1 - 5	0,05	0,026	0,041	9,66	9,38	0,47	0,25	0,28	0,22	9,51	0,39	9,12
Fvi G1 - 4	0,058	0,029	0,049	9,8	9,55	0,55	0,28	0,25	0,27	9,66	0,47	9,19
Fvi G1 - 2	0,056	0,03	0,046	9,75	9,48	0,53	0,29	0,27	0,24	9,61	0,44	9,17
Fvi G1 - 3	0,057	0,032	0,05	9,8	9,54	0,54	0,31	0,26	0,23	9,66	0,48	9,18
Fvi G1 - 1	0,053	0,031	0,045	9,76	9,5	0,50	0,30	0,26	0,20	9,63	0,43	9,20
Média	0,055	0,030	0,046	9,75	9,49	0,52	0,29	0,26	0,23	9,61	0,44	9,17
Desv. Padr.	0,003	0,002	0,004	0,06	0,07	0,03	0,02	0,01	0,03	0,06	0,04	0,03

Fvi 11 - 2	0,055	0,03	0,049	9,8	9,49	0,522	0,29	0,31	0,23	9,65	0,47	9,18
Fvi 11 - 1	0,055	0,027	0,046	9,75	9,49	0,522	0,26	0,26	0,26	9,64	0,44	9,20
Fvi 11 - 4	0,053	0,032	0,044	9,75	9,49	0,503	0,31	0,26	0,19	9,61	0,42	9,19
Fvi 11 - 5	0,049	0,026	0,044	9,68	9,42	0,462	0,25	0,26	0,21	9,55	0,42	9,13
Fvi 11 - 8	0,045	0,029	0,042	9,71	9,44	0,425	0,28	0,27	0,14	9,56	0,40	9,16
Média	0,051	0,029	0,045	9,74	9,47	0,49	0,28	0,27	0,21	9,60	0,43	9,17
Desv. Padr.	0,004	0,002	0,003	0,05	0,03	0,04	0,02	0,02	0,04	0,05	0,03	0,03

Tabela V.2: Tabela de FTTR das absorbâncias relativas das fibras do fornecedor D

Amostra	1700/1450		1600/1450		1280/1450		1170/1450		1100/1450		830/1450	
	1x	2x	1x	2x	1x	2x	1x	2x	1x	2x	1x	2x
Pirelli B ext	4,0	4,7	0,9	1,1	4,2	4,1	3,6	3,5	2,5	2,8	1,2	1,1
Az ext B	5,2	5,2	0,4	0,8	3,7	3,6	4,6	4,3	2,8	2,6	1,4	1,4
Vr ext B	5,1	5,0	0,7	0,9	3,7	4,1	4,8	4,9	2,6	2,9	1,7	1,6
Pirelli B int	2,3	1,4	0,6	0,4	2,2	1,0	-	-	5,8	2,9	0,4	0,2
Az int B	3,6	3,6	0,2	0,3	3,2	3,1	-	-	5,4	5,4	0,6	0,6
Vr int B	3,3	3,1	0,2	0,3	3,0	2,9	-	-	5,0	4,7	0,5	0,5
Pirelli A ext	3,5	4,3	-	-	2,4	2,3	2,7	3,0	3,3	3,7	0,1	0,2
Mr ext A	2,8	5,2	0,6	1,0	2,6	4,6	2,2	4,2	1,9	3,3	0,8	1,3
Lr ext A	3,9	2,5	0,8	0,6	3,5	2,3	3,0	2,1	2,5	2,1	1,0	0,6
Pirelli A int	3,5	4,0	-	-	2,2	3,3	2,5	-	3,4	5,7	0,2	0,6
Mr int A	2,7	2,8	0,6	0,8	1,9	2,0	-	-	6,1	6,3	0,3	0,3
Lr int A	2,7	2,4	0,6	0,7	2,0	1,8	-	-	6,4	5,7	0,3	0,3
Desv. Padrão (Externo)	0,1		0,0		0,1		0,1		0,0		0,1	
Desv. Padrão (Interno)	0,1		0,0		0,1		-		0,2		0,0	

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

- [I-1] de Carvalho, Gisele “Estudo da confiabilidade mecânica de fibras ópticas com defeitos controlado” São Carlos, 2001, 160p. Dissertação (Mestrado) Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo
- [I-2] SHACKELFORD, J. F., “Introduction to Materials Science for Engineers”, 5 ed. New Jersey, Prentice-Hall Inc., 2000
- [I-3] GIOZZA, W. F., CONFORTI, E., WALDMAN, H., “Fibras ópticas – Tecnologia e projeto de sistemas” Ed. McGraw-Hill Ltda – São Paulo, 1991
- [I-4] Teletime- Atlas Brasileiro de telecomunicações, nº 01, pp 40-41, 2001, editora Glasbreg
- [I-5] ARAGÃO, B.J.G., “Relatório Interno CPqD”, 1999
- [II-1] HECHT, J., “Entendendo fibras ópticas” Sams Publishing (1993)
- [II-2] de Carvalho, Gisele “Estudo da confiabilidade mecânica de fibras ópticas com defeitos controlado” São Carlos, 2001, 160p. Dissertação (Mestrado) Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo
- [II-3] YEH, C., “Handbook of Fiber Optics – Theory and Applications” San Diego , Califórnia, pp. 382, 1990.
- [II-4] GIOZZA, W. F., CONFORTI, E., WALDMAN, H., “Fibras ópticas – Tecnologia e projeto de sistemas” Ed. McGraw-Hill Ltda – São Paulo, 1991
- [II-5] BLYLER Jr, L. L., ALOISIO, C.J., “Polymer coatings for optical fibers” Applied Polymer Science., American Chemical Society (1985), 907-930
- [II-6] GUALTIERI, C. E., “Desenvolvimento de uma metodologia de análise dos revestimentos primários e secundários diretamente na fibra óptica por DMTA” 2º Relatório anual de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, pp 28, Jan/2001
- [II-7] MALDONADO, Leo, “Síntese, caracterização e aplicação de resinas fotocuráveis para revestimento de fibras ópticas” Campinas, 1986, 160p. Dissertação (Mestrado)
- [II-8] GEBIZLIOGLU, O. S., et. al., “Mechanical properties of fiber coatings by dynamic mechanical analysis of optical fibers”, SPIE Proceedings, Vol 2290, 7-18, 1994
- [II-9] BISWAS, D. R., “Optical fiber coatings”, Fiber Optics Reliability and Testing, Vol CR50, 63-79, s.d.
- [II-10] SALEN, L., “Dicionário das ciências” Editora Vozes/Editora Unicamp, 422-423, 1995

- [II-11] SANCHES, E. M. S., “Degradação Termooxidativa de Termoplásticos de Engenharia para Rede Óptica” Relatório Final, Maio de 1998
- [II-12] KELEN, T., “Polymer degradation” Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1983, p221
- [II-13] AGNELLI, J. A. M., “Apostila ABPOL: Degradação e Estabilização de Polímeros” 1989
- [II-14] HOSOYA, T., MATSUDA, Y., “UV resistance property of UV-cured resin coated optical fiber”, IWCS Proceedings, 40, 149-154, 1991
- [III-1] EVANNO, N., “Contribution a l’Etude de la Fiabilité Mécanique des Fibres Optiques: Application a l’Optimisation des Modeles de durée de Vie Sous Environnement Severe, Tese de doutorado da Universidade de Rennes, 1999
- [III-2] PLITZ, I. M., FRANTZ, R. A., Measuring Extent of Cure on Optical Fiber by Differential Photocalorimetry; RadTech’92 North America Proceedings (1992) 308-314 Vol. 1
- [III-3] NICOLAIS, L., APICELLA, A., GRIMALDI, P., “Calorimetric Quality Control of UV Cured Optical Fiber-Coatings”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 33, 2077-2086, 1987.
- [III-4] MURAYAMA, T., “Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material”, Mat. Sci. Monog. Vol. 1, Elsevier, Publ. Comp. Amsterdam, 1978
- [III-5] R. E. S. FREITAS, M. A. D’AVILA, Reologia de polímeros fundidos, Editora da UFSCar, 2000, 196p.
- [III-6] GEBIZLIOGLU, O.S., et. al., “Mechanical Properties of Fiber Coatings by Dynamic Mechanical Analysis of Optical Fibers”, Proceedings of SPIE, Vol 2290, 7-18, 1994.
- [III-7] PLITZ, I. M., GEBIZLIOGLU, O. S., DUGAN, M. P., “Reliability characterization of adhesives used in passive optical components, Proceedings of SPIE, Vol 2074, 288-299, 1994
- [III-8] SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, C. G., MORRILL, T. C., “Spectrometric identification of organic compounds” 3 ed, John Wiley & Sons, New York, 1974, 340p

[IV-1] DSM-Desotech, "Data Sheet"

[IV-2] NICOLAIS, L., APICELLA, A., "Calorimetric Quality Control of UV Cured Optical Fiber-Coatings, Journal of Applied Polymer Science, Vol.33, 2077-2086, 1987

[IV-3] PLITZ, I. M., FRANTZ, R.A., "measuring Extent of Cure on Coated Optical Fiber by Differential Photocalorimetry, RadTech '92 North American UV/EB Conference Proceedings, Abril 1992, pp. 308

[IV-4] FRANTZ, R. A., PLITZ, I. M., YUCE, H. H., GEBIZLIOGLU, O. S., "The Effects of Aging on Optical Fibers With Incompletely Cured Coatings", IWCS Proceedings, 40, 279-284, 1992

[IV-5] CANEVAROLO Jr., S. V. "Análise Dinâmico Mecânico Para Sistemas Poliméricos. Parte 1 – O Amortecimento ($\tan \delta$)", Revista ABPol, pp 36-40, 1990

[IV-6] GEBIZLIOGLU, O.S., et. al., "Mechanical Properties of Fiber Coatings by Dynamic Mechanical Analysis of Optical Fibers", Proceedings of SPIE, Vol 2290, 7-18, 1994

[IV-7] MURAYAMA, T., "Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material", Mat. Sci. Monog. Vol. 1, Elsevier, Publ. Comp. Amsterdam, 1978

[IV-8] YOUNG, R. J., LOVELL, P.A., "Introduction to Polymers" Chapman & Hall, 2 ed., pp357, 1995

[IV-9] Manual do usuário DMTA Mk III

[IV-10] CHAWLA, C. P., SZUM, D. M., "Effect of Chemical Environments on UV Curable Optical Fiber Coatings", IWCS Proceedings, 40, 141-148, 1991

[IV-11] HASLAM, J., WILLIS, H. A., SQUIRREL, D. C. M., "Identification and Analysis of Plastics", Heyden, 2 ed., 1981