

Cote b/c Ampliar  
Corresponde a redação  
final da tese defendida  
por Elizabeth Inês Lopes  
19-04-91  
Elizabeth Inês Lopes

ESTUDO DO EFEITO DO ENVELHECIMENTO ACELERADO SOBRE  
MATERIAIS FOTOCURÁVEIS PARA RECOBRIMENTO DA FIBRA ÓPTICA.

ABRIL, 1991

CAMPINAS - S.P. - BRASIL

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA


AUTOR : Elizabeth Borges Lopes <sup>EB</sup>


ESTUDO DO EFEITO DO ENVELHECIMENTO ACELERADO SOBRE  
MATERIAIS FOTOCURÁVEIS PARA RECOBRIMENTO DA FIBRA ÓPTICA.

Tese submetida à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, como parte dos requisitos necessários para obtenção de grau de mestre em Engenharia Química.

Aprovada por:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Augusto M. Agnelli

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Lúcia Helena Innocentini Mei

  
\_\_\_\_\_  
orientador: Prof. Dr. Edison Bittencourt

8019104475

EB

1 Coaf

À minha mãe pelo

carinho e incentivo.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Edison Bittencourt pela orientação dedicada a este trabalho

Ao CPqD/TELEBRÁS, em especial:

- ao Engenheiro Atílio Eduardo Reggiani, pela amizade, valiosas discussões e excelentes sugestões a este trabalho.

- ao João Mendes, Vicente Warner Sgrott, Maria Fernanda Vilani e Simone Silva Teles, pelo apoio e participação.

- ao Departamento de Suporte Tecnológico (DST) na pessoa de Jocely Giacomini Angelini e grupo de apoio.

Ao Departamento de Física na pessoa de Ricardo Henrique Medrano pelo apoio técnico e discussões.

Ao Paulo Eduardo Bonafé, Hosana Celeste O. V. Peixoto e Alesandra Machado pela amizade apoio e participação.

À Comexin Materias Primas Ind. e Com. Ltda., pelo apoio na realização de testes.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCAR na pessoa de Abgail Sales Lisboa pela colaboração.

Aos professores, colegas e funcionários da Faculdade de Engenharia Química, em especial ao Departamento de Ciências e Tecnologia de Materiais.

Ao Rogério Ferreira de Paiva pelo apoio, incentivo e carinho dedicado.

À CAPES pela bolsa de estudos oferecida.

## RESUMO

A avaliação dos processos de degradação de polímeros em condições de serviço pode ser simulada por envelhecimento natural ou artificial acelerado em laboratório.

O sistema em estudo ( LMPI-3/2 ) provém de uma formulação desenvolvida na UNICAMP, em trabalho conjunto com o CPqD-TELEBRÁS. Este material é um composto curável com UV, constituído basicamente dos oligômeros epoxi acrilatado e uretano acrilatado, de monômero reativo e fotoiniciador. Trabalhou-se também com duas resinas comerciais denominadas Nacional (CN) e Importada (CI). Afim de acompanhar o processo degradativo em curto espaço de tempo, e pelo material em questão ser utilizado continuamente em cabos isolados da radiação solar, optou-se por simular o envelhecimento de filmes e fibras revestidas através de exposições isotérmicas à altas temperaturas.

Uma importante característica da fibra de vidro é a sua tendência a enfraquecer sob influência combinada de vapor d'água e carga aplicada. Assim, em paralelo, tentou-se avaliar o efeito da umidade à partir do condicionamento em água do filme e da fibra revestida, e ensaios de absorção de água em filmes.

A degradação dos materiais foi monitorada a partir de testes mecânicos. Os dados obtidos de filmes foram tratados segundo modelagem de Arrhenius para previsão do tempo de vida útil do polímero. Os dados obtidos de fibra foram dispostos em gráfico de tensão média em função do tempo de envelhecimento, visando estabelecer o efeito do ambiente na perda da resistência da fibra e o grau de proteção do revestimento.

A metodologia desenvolvida para filmes oferece uma maneira rápida de prever quantitativamente o tempo de vida útil de um material polimérico com equipamentos de fácil aquisição, desde que se disponha de uma propriedade crítica de uso do material que se adapte à modelagem de Arrhenius. No presente trabalho se fez uma estimativa conservadora deste valor como sendo duas vezes o módulo de elasticidade inicial do material. O tempo para esta alteração foi denominado tempo crítico de utilização, e tem valores estimados de 28 meses para o filme LMPI 3/2, 43 anos para o filme CI, e 49 anos para o filme CN. Analisou-se também variações na cor, perda de peso, e temperatura de transição vítrea durante o envelhecimento.

## ABSTRACT

Accelerated aging conditions were used to evaluate polymer degradation process in laboratory. The material in study is used isolated of the U.V. radiation component of sunlighth. Aging was simulated under diferents temperatures, isothermally.

The resin named LMPI 3/2 was developed on a previous work between UNICAMP and CPqD / Telebrás. The U.V. curable acrylic resin consisted of epoxy acrylate and urethane acrylate oligomers, reactive monomer, photoinitiator and inhibitor. Simultaneously, were investigated two comercials resins named CN and CI. Considering that the resins were used as optical fibers coating, the same aging conditions were used with coated fibers.

An important characteristic of glass fibers and other glass structures is their tendency to weaken under the combined influence of water vapour and applied load. The effect of the moisture on strength of coated optical fibers and films was also evaluated.



The degradation was evaluated by mechanical testing. An Arrhenius model was used to utilize the mechanical properties of the films, providing service life estimation. Mechanical properties of the films versus aging time values were plotted to establish the effect of the environment on the strength of the coated optical fibers.

The methodology developed in this work provides a fast way to predict the service life of the polymeric coating materials. The estimated life time of coating material were: 2 years for LMPI 3/2 film, 49 years for CN film and 43 year for CI film.

DMTA, colorimetry and weight loss were also used to evaluate films properties.

---

## LISTA DE FIGURAS:

- 2.1 - Diferentes variações da curva tensão-elongação
- 2.2 - Curva tensão-elongação e suas terminologias
- 3.1 - Reator de síntese dos oligômeros
- 3.2 - Formadora de filmes
- 3.3 - Máquina de radiação U.V.
- 3.4 - Vista frontal da fibra óptica revestida
- 3.5 - Sistema de enrolar a fibra
- 3.6 - Estufa com os conjuntos de teste
- 3.7 - Máquina de ensaio mecânico
- 4.1 - Propriedades mecânicas de filme LMPI 3/2 em função do tempo de envelhecimento
- 4.2 - Propriedades mecânicas de filmes CN em função do tempo de envelhecimento
- 4.3 - Propriedades mecânicas de filmes CI em função do tempo de envelhecimento
- 4.4 - Tempo crítico de envelhecimento de filmes LMPI 3/2 em função da temperatura

4.5 - Tempo crítico de envelhecimento de filmes CN em função da temperatura

4.6 - Tempo de crítico de envelhecimento de filmes CI em função da temperatura

4.7 - Diagrama de Weibull para fibras revestidas com resina LMPI 3/2, submetidas a diferentes tratamentos de envelhecimento

4.8 - Diagrama de Weibull para fibras revestidas com resina CN, submetidas a diferentes tratamentos de envelhecimento

4.9 - Diagrama de Weibull para fibras revestidas com resina CI, submetidas a diferentes tratamentos de envelhecimento

4.10 - Tensão média de fibras revestidas com resina LMPI 3/2, em função do tempo de envelhecimento

4.11 - Tensão média de fibras revestidas com resina CN, em função do tempo de envelhecimento

4.12 - Tensão média de fibras revestidas com resina CI, em função do tempo de envelhecimento

4.13 - DMTA de filme LMPI 3/2 não envelhecido

4.14 - DMTA de filme LMPI 3/2 envelhecido a 100 °C por 21 dias

4.15 - Índice de amarelecimento em função do tempo de envelhecimento

A.A - Curvas do módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento a diferentes temperaturas (filmes LMPI 3/2)

A.B - Curvas do módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento a diferentes temperaturas (filmes CN)

A.C - Curvas do módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento a diferentes temperaturas (filmes CI)

## LISTA DE TABELAS:

- 3.1 - Reagentes de síntese de acrilato de uretano
- 3.2 - Reagentes de síntese de acrilato de epoxi
- 4.1 - Propriedades mecânicas de revestimentos fotocuráveis do presente trabalho e dados de literatura
- 4.2 - Previsão do tempo de vida útil de revestimentos fotocuráveis do presente trabalho e dados de literatura
- 4.3 - Dados de perda de peso de filmes não envelhecidos
- 4.4 - Dados de perda de peso de filmes LMPI 3/2 envelhecidos a 100 °C por 21 dias
- A.A - Resultado dos ensaios mecânicos em filmes LMPI 3/2
- A.B - Resultado dos ensaios mecânicos em filmes CN
- A.C - Resultado dos ensaios mecânicos em filmes CI
- A.D - Resultado dos ensaios mecânicos em fibras revestidas com filmes LMPI 3/2, CN e CI
- A.E - Índice de amarelhecimento de filmes envelhecidos

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS:

A	Fator pré-exponencial
a	Comprimento da trinca
ac	Comprimento crítico da trinca
C	Concentração
E	Módulo de Young
E*	Módulo dinâmico
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
Ea	Energia de ativação
F	Probabilidade acumulativa de falha
H	Calor dissipado por ciclo de oscilação
Ia	Intensidade de luz absorvida
I <sub>o</sub>	Intensidade de luz incidente
K	Constante característica do modelo de Charles
Kd	Constante característica do modelo de Charles para F.D.

$K_e$	Constante característica do modelo de Charles para F.E.
$K_I$	Fator intensidade de tensão
$K_{Ic}$	Fator intensidade de tensão crítico
$K$	Constante da taxa de reação ( $f(T)$ )
$K_0$	Constante da taxa de reação independente da temperatura
$L$	Comprimento do corpo de prova
$L_0$	Comprimento inicial do corpo de prova
$N$	Ordem da reação
$n$	Constante característica do modelo de Charles
$M_c$	Comprimento de cadeias entre pontos de reticulação
$m$	Constante característica da distribuição de Weibull
$R$	Constante dos gases (1.987 cal/gmol K)
$R_i$	Taxa de iniciação
$T$	Temperatura
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$t$	Tempo
$t_d$	Tempo de F.D.
$t_e$	Tempo de F.E.
$t^*$	tempo crítico
$V$	Volume da amostra
$Y$	Constante característica de geometria
$\alpha$	Parâmetro característico do crescimento da fenda
$\epsilon$	Elongação
$\epsilon_l$	Elongação no limite de elasticidade
$\epsilon_m$	Elongação máxima
$\epsilon_r$	Elongação de ruptura

$\epsilon$	Absortividade molar
$\sigma$	Tensão aplicada
$\dot{\sigma}$	Taxa de aplicação de tensão
$\sigma_d$	Tensão de F.D.
$\sigma_r$	Tensão de ruptura
$\sigma_e$	Tensão de F.E.
$\sigma_m$	Tensão máxima
$\sigma'$	Constante característica da distribuição de forças
$v$	Velocidade de crescimento da trinca
$\gamma$	Energia livre de superfície
$\phi$	Quantidade de radicais por quantum de luz absorvido

RESUMO	iv
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xi
ÍNDICE	
1- INTRODUÇÃO	1
2 -REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - Introdução	4
2.2 - Fibras ópticas	6
2.3 - Revestimento da Fibra óptica	13
2.3.1 - Polímeros fotocuráveis	13
2.3.2 - Polimerização por radiação UV	15
2.4 - Degradação dos materiais poliméricos	18
2.4.1 - Envelhecimento natural e acelerado	20
2.4.2 - Degradação oxidativa	21
2.4.3 - Avaliação da degradação de polímeros	24
2.4.4 - Medida de taxa de degradação	25
2.4.5 -Efeito da reticulação nas propriedades físicas	27



2.5 - Propriedades Mecânicas	28
2.6 - Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	33
2.7 - Colorimetria	36
<b>3 - MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>39</b>
3.1 - Materiais	39
3.1.1 - Reagentes	39
3.1.2 - Equipamentos e instrumentação	43
3.2 - Metodologia	44
3.2.1 - Síntese dos oligômeros	44
3.2.1.1 - Acrilato de epoxi	46
3.2.1.2 - Acrilato de uretano	47
3.2.2 - Preparação da Formulação	49
3.2.3 - Preparação dos filmes	50
3.2.4 - Recobrimento das fibras	51
3.2.5 - Ensaio de envelhecimento acelerado	54
3.2.6 - Ensaio mecânicos	55
3.2.7 - Ensaio térmico dinâmico mecânico	57
3.2.8 - Ensaio de colorimetria	57
<b>4 - RESULTADOS, DISCUSSÕES E TRATAMENTO DE DADOS</b>	<b>58</b>
4.1 - Ensaio mecânicos em filmes	59
4.2 - Ensaio mecânicos em fibras	69
4.3 - Análise de perda de peso em filmes	77
4.4 - Análise Térmica Dinâmico-Mecânica	79
4.5 - Colorimetria	81

5 - CONCLUSÕES	83
6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
BIBLIOGRAFIA	87
APÊNDICE	93

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A tecnologia de comunicação óptica tem apresentado grandes avanços técnico-científicos nas últimas décadas, seu grande interesse se deve a fatores como: baixo custo potencial, alta capacidade de transmissão, dimensões reduzidas, energia óptica não é afetada por radiação eletromagnética, dentre outros. Para sua instalação a nível comercial, é necessário um alto grau de confiabilidade do sistema, que é dado por elevadas qualidades ópticas e mecânicas da fibra, e a manutenção destas qualidades por um longo período de tempo.

O enfraquecimento da fibra está relacionado à ação corrosiva da água nas trincas superficiais, ou seja ao ambiente, é também influenciada pela tensão a que esta sujeita, e à composição do vidro. A manutenção das qualidades iniciais de fabricação é conseguida pela aplicação de um revestimento protetor. Os primeiros revestimentos de fibras foram líquidos lubrificantes e vernizes de baixo conteúdo de sólidos, em seguida utilizou-se

resinas siliconadas. Os melhores materiais encontrados foram os acrilatos curados com ultravioleta por sua versatilidade: podem ser aplicados a pequenas espessuras; em camadas simples ou múltiplas; têm alta taxa de cura, alta uniformidade na aplicação; são quimicamente removíveis por solventes adequados; permitem a eliminação de partículas até  $1 \mu\text{m}$  por filtração; possuem ampla faixa de propriedades mecânicas; boa estabilidade ambiental; podem ter índice de refração maior que do quartzo; permitem uma larga faixa de temperatura de transição vítrea e ausência de adesividade. Sua alta flexibilidade, resistência à abrasão e ao rasgo, e baixa fricção permitem um processamento rápido durante o encabamento.

Com a finalidade de desenvolver revestimentos para fibras ópticas, foi iniciado em 1984 um projeto entre o CPQD/TELEBRÁS e a UNICAMP. A pesquisa na área de materiais poliméricos foi desenvolvida no DCTM/FEQ, iniciando-se com a síntese de oligômeros básicos para a produção de resinas curáveis com U.V. à partir de matérias primas preferencialmente disponíveis no mercado nacional [1]. Em seguida foi feita a avaliação e controle da estabilidade de armazenamento de compostos fotocuráveis [2]. Estes trabalhos definiram uma formulação, LMPI 3/2, que curada a uma dose de  $3.5 \text{ j/cm}^2$  fornece filmes transparentes e flexíveis, com propriedades mecânicas dentro dos padrões utilizados em fibras ópticas.

O presente trabalho, em sequência aos já realizados, objetiva avaliar os processos de degradação e estabelecer uma metodologia para determinar o tempo de vida útil de um material polimérico.

A avaliação dos processos de degradação de polímeros em condições de serviço pode ser feita por ensaios de envelhecimento natural ou artificial acelerado em laboratório. Afim de acompanhar o processo degradativo em curto espaço de tempo e, pelo material em questão ser utilizado continuamente em cabos isolados da radiação solar, optou-se por simular o envelhecimento do material através de exposições isotérmicas à diferentes temperaturas.

## CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - INTRODUÇÃO

A fibra óptica em seu estado ideal apresenta baixo sinal de atenuação e alta resistência mecânica. Entretanto não é fácil manter estas características. Desde o puxamento a fibra está sujeita a muitos efeitos que combinados degradam sua resistência e reduzem sua capacidade de transmissão de sinal luminoso. Os cabos de cobre podem ser tensionados e sujeitos a ambientes extremos, mas a fibra óptica precisa de uma camada de proteção adicional, um revestimento aplicado antes do encabeamento. Este revestimento deve preservar a resistência da fibra e sua função óptica. Estudos em atenuação óptica de fibras de baixa perda de atenuação revelam que esta é relativamente insensível à forças de tensão e compressão [3,4,5,6,7]. Entretanto forças capazes de causar alterações microscópicas da linha de guia de onda refletem em uma grande perda da função óptica. Esta perda é chamada de

microarqueamento.

A teoria indica que perdas por microarqueamento podem ser reduzidas por parâmetros de projeto da fibra de vidro, como um maior diâmetro da fibra, maior diferença de índice de refração entre casca-revestimento e menor diâmetro do núcleo. Pode também ser minimizado por um revestimento que seja capaz de proteger a fibra de forças de perturbação [6,7].

A escolha adequada e a aplicação do revestimento devem assegurar um mínimo de aumento de atenuação e fornecer pouca ou nenhuma mudança quando a fibra for exposta a uma larga variação de temperatura e umidade.

Em suma, o tempo de ruptura da fibra é função da tensão mecânica aplicada, da composição do vidro, do ambiente que a envolve e do revestimento. As variáveis ambientais são a temperatura, o ambiente químico e em especial a umidade.

Os primeiros revestimentos de fibras foram líquidos lubrificantes e vernizes de baixo conteúdo de sólidos. Eles forneciam alguma proteção contra arranhadura, mas foram logo trocados por resinas de silicone, tipo dois componentes, que ajudavam a proteger contra microcurvatura, bem como a contra danos mecânicos. Porém, sua velocidade de puxamento fica limitada pela cura do silicone, além disto os silicones têm uma vida limitada após a síntese. Também fibras recobertas às vezes aderiam umas às outras mesmo depois de curadas [3].

Os melhores materiais encontrados foram resinas contendo oligômeros acrilatados curados com ultravioleta, que por sua versatilidade apresentam as seguintes características [3,5,6]:

- a. aplicação em pequenas espessuras em camadas simples ou

múltiplas

b. possuem alta taxa de cura

c. alta uniformidade na aplicação

d. são quimicamente removíveis por solventes adequados e permitem a eliminação de partículas até 1  $\mu\text{m}$  por filtração

f. possuem ampla faixa de propriedades mecânicas

g. boa estabilidade ambiental

h. índice de refração maior que do quartzo

i. baixa temperatura de transição vítrea e

j. ausência de adesividade.

Sua alta flexibilidade, resistência à abrasão e ao rasgo e baixa fricção permitem um processamento rápido durante o encabamento.

## 2.2 - FIBRAS ÓPTICAS

Uma importante característica da fibra de vidro ou outras estruturas de vidro é a sua tendência a enfraquecer sob exposição combinada de vapor d'água e tensionamento. Com o surgimento da tecnologia de comunicação ótica, na qual fibras de vidro são usadas como guia de onda ótico, a durabilidade da fibra passa a ser um parâmetro de interesse. Questões como resistência mecânica, controle de ruptura e fadiga passam a ser objeto de importantes pesquisas.

A resposta dos vidros para uma aplicação de tensão pode ser tanto de deformação elástica como plástica. A deformação elástica é o resultado da translação e rotação dos átomos sem a quebra de suas ligações, ao passo que a deformação plástica resulta de um



rearranjo local dos átomos, com a quebra de suas ligações e formação de novas. Devido à sua composição química e por estar geralmente sob condições de temperatura ambiente, a fibra comporta-se apenas como um sólido elástico, podendo-se então definir sua ruptura como sendo frágil.

A resistência teórica da sílica fundida é determinada pela curva força interatômica versus separação de constituintes atômicos (Si-O), e é aproximadamente 16 GPa. No entanto, a maioria dos vidros apresentam fratura na faixa de 35-140 MPa e quando cuidadosamente preparados chegam à 6 GPa. Esta discrepância é atribuída à presença de trincas na superfície do vidro. A tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ) é relacionada ao comprimento crítico da trinca ( $a_c$ ) por [8]:

$$\sigma_r = \frac{1}{Y} \left( \frac{E \gamma}{a_c} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Onde E módulo de Young  
 $\gamma$  energia livre de superfície  
 Y constante característica de geometria da trinca

Uma aproximação alternativa para se estabelecer um critério de fratura para um sólido elástico linear foi desenvolvida por Irwin [9] que analisou a tensão próxima à extremidade da falha, em preferência à tensão no corpo da trinca. Irwin definiu um parâmetro chamado fator de intensidade de tensão (KI), que tem unidade de tensão ( $\text{MN/m}^2$ ) multiplicado pela raiz da dimensão ( $\text{m}^{1/2}$ ). Ele mostrou que a fratura vai ocorrer quando um valor crítico deste fator ( $KI_c$ ) for alcançado:

$$\sigma = \frac{KI}{Y(a)^{1/2}} \quad (2)$$

$$\sigma_r = \frac{KI_c}{Y(a_c)^{1/2}} \quad (3)$$

onde:

- a comprimento da trinca
- a<sub>c</sub> comprimento crítico da trinca
- σ tensão aplicada
- σ<sub>r</sub> tensão de ruptura
- KI fator de intensidade de tensão
- KI<sub>c</sub> fator de intensidade de tensão crítico
- Y constante característica de geometria da trinca

KI<sub>c</sub> é constante para determinado material e pode ser determinado pela equação 2 criando-se uma trinca de tamanho conhecido, geometria simples (para estabelecer Y) e medindo-se o valor da tensão de ruptura.

Visto que o vidro contém muitas trincas, deve-se considerar uma distribuição de tamanho de trincas, aplicando-se estatística para descrever a resistência do vidro. Weibull [10] postulou empiricamente uma lei de potência simples para a distribuição de tensão de ruptura, abaixo apresentada na forma que é geralmente utilizada:

$$\ln \ln (1/(1-F)) = \ln V + m \ln \sigma / \sigma' \quad (4)$$

onde:

- F probabilidade de fratura
- V volume da amostra

$\sigma$  tensão aplicada

$\sigma'$  e  $m$  constantes características da distribuição de tensão

A resistência da fibra de vidro pode ser representada pela distribuição ou por um valor estatístico representativo. É comum usar a tensão média como a tensão com 50% de probabilidade de fratura ( $F = 0.5$ ).

A hipótese básica na análise de Griffith [11] ou Irwin [9] é que o tamanho crítico da trinca é estável até um valor de tensão crítico, a partir deste valor a trinca se torna instável e se propaga rapidamente pela amostra até sua ruptura. Esta hipótese só é válida para altas taxas de tensão ou em ambiente inerte. Na prática há um crescimento lento para tensões abaixo da tensão crítica que é função da tensão aplicada e do ambiente, principalmente da umidade [8].

O fenômeno básico envolvido é o lento crescimento das trincas em um ambiente ativo resultando em fratura.

Este lento crescimento da trinca resulta em fratura à baixas tensões, que ocorreriam em ambiente inerte onde as trincas são estáveis, até que o critério de fratura seja satisfeito e a fibra se rompa. É este crescimento da trinca de superfície que leva à dependência tempo-fratura no vidro.

Existem duas manifestações comuns da dependência tempo - fratura que resultam da maneira pela qual a tensão é aplicada; se aplicada com um valor constante abaixo da tensão inerte, o vidro irá fraturar após um certo tempo em um ambiente ativo (umidade e tensionamento): este comportamento é conhecido como fadiga estática (F.E.). Por outro lado, se a tensão é aplicada

continuamente de forma crescente, então a tensão em um ambiente ativo será menor que em um ambiente inerte: este comportamento é conhecido como fadiga dinâmica (F.D.) [8].

A caracterização de uma fibra de vidro em determinado ambiente, com rigor experimental através de dados de F.E., consome muito tempo, portanto é necessário estabelecer um modelo analítico para dependência tempo - fratura em que medidas rápidas de parâmetros físicos possam ser utilizadas.

Os dados de F.E. mostram uma forte relação entre o tempo de fadiga estática ( $t_e$ ) e a tensão estática ( $\sigma_e$ ). As teorias encontradas na literatura [8,12] lembram este comportamento, e descrevem a velocidade de crescimento da trinca ( $v$ ) como uma função da máxima tensão na extremidade da trinca, ou do KI na extremidade da trinca

$$v = \frac{da}{dt} = \alpha (KI)^n \quad (5)$$

onde:  $v$  velocidade de crescimento da trinca  
 $a$  comprimento da trinca  
 $t$  tempo  
 $KI$  fator de intensidade de tensão  
 $n$  constante característica de Charles  
 $\alpha$  parâmetro característico do crescimento da fenda

Assim, torna-se difícil distinguir entre as teorias apenas testando correlações entre  $t_e$  e  $\sigma_e$ , e entre  $v$  e  $KI$ . Por exemplo, a teoria de Charles [13,14] e seu mecanismo de fratura postulado por Evans [15] leva a uma relação linear entre  $\log t_e$  e  $\log \sigma_e$ . A

teoria de Hillig e Charles [16,17] e seu mecanismo de fratura formulado por Wiederhorn e Bolz [18], leva à uma relação aproximadamente linear de  $\log t_e$  e  $\sigma_e$ . O mecanismo de fluxo plástico [19] e mobilidade iônica [20] leva a uma relação aproximadamente linear  $\log t_e$  e  $\sigma_e^{-1}$ . Uma vez que  $t_e$  tende a variar com uma ordem de grandeza 10 vezes maior que uma correspondente variação em  $\sigma_e$ , qualquer destas relações funcionais fornecem uma alta correlação entre  $t_e$  e  $\sigma_e$ . Conseqüentemente, para se distinguir entre as várias teorias disponíveis, deve-se testar as equações específicas de cada mecanismo. Estes testes são difíceis de serem realizados uma vez que incluem características físicas, parâmetros químicos do material, testes de geometria e ambiente, nenhum dos quais é razoavelmente estabelecido independentemente.

A maioria das evidências favoreceu o mecanismo de Charles e Charles-Hillig. O modelo de F.E. de Charles, onde a velocidade de crescimento das trincas é uma função de potência da tensão, resulta em [14]:

$$\sigma^n t = K \quad (6)$$

onde:  $\sigma$  tensão aplicada

$t$  tempo

$K$  e  $n$  constantes características de Charles

ou

$$\log t_e = -n \log \sigma_e + \log K_e \quad (7)$$

onde:  $t_e$  tempo de fadiga estática  
 $\sigma_e$  tensão estática  
 $K_e$  constante de F.E. do modelo de Charles  
 $n$  constante do modelo de Charles

Similarmente, Charles mostrou que para fadiga dinâmica:

$$\log t_d = -n \log \sigma_d + \log K_d \quad (8)$$

$$\log \sigma_d = (1 + n)^{-1} \log \dot{\sigma} + (1 + n)^{-1} \log K_d \quad (9)$$

$$e, \log K_d = \log K_e + \log (n + 1) \quad (10)$$

onde:  $t_d$  tempo de fadiga dinâmica  
 $\sigma_d$  tensão dinâmica  
 $K_d$  constante de F.D. do modelo de Charles

Apesar da teoria de Charles, bem como as demais teorias, serem aplicáveis a fibras sem revestimento, também podem ser utilizadas para o tratamento de dados de fibra revestida, pois o revestimento sendo muito macio, comparado ao vidro, tem contribuição desprezível na medida da tensão.

Na literatura em geral, avalia-se o efeito da umidade; assume-se que o fenômeno de enfraquecimento da fibra resulta da reação entre a sílica e a água. Este fenômeno tem sido explicado em termos de absorção de moléculas de água para a interface polímero-vidro durante o envelhecimento e consequente interação com a sílica durante o teste de tensão [8,12,21,22]

## 2.3 - REVESTIMENTO DA FIBRA ÓPTICA

Os materiais poliméricos em estudo, utilizados como revestimento de fibra óptica, são compostos do tipo acrilato, que curados com U.V. formam uma rede de ligações cruzadas.

O revestimento deve preservar a fibra mecânica e opticamente, protegendo-a contra agentes externos como forças de abrasão, absorvendo mecanicamente as irregularidades da fibra, oferecendo resistência à conformação pelo meio, e evitando que a água presente na atmosfera atinja a sílica degradando-a. O revestimento deve apresentar um índice de refração maior que o da casca para remover sinais luminosos que escapam do núcleo.

### 2.3.1 - Polímeros Fotocuráveis

O polímero fotocurável gera uma resina termofixa quando submetida à radiação ultravioleta. É um material que não funde e é insolúvel em consequência das ligações cruzadas que acompanham a cura. Se processado adequadamente obtém-se alto grau de ligações cruzadas insolubilizando a massa de resina até valores próximos a 100 %.

Os termofixos são usados na forma de enchimento de reforço para redução de custo, para modificação de propriedades físicas, como ligante de partículas, para reduzir o encolhimento durante a cura, ou para fornecer ou aumentar o ponto de combustão. Em geral os termofixos possuem boa estabilidade dimensional, estabilidade térmica, resistência química e propriedades elétricas. Devido à estas propriedades encontram-se em extenso uso em vários campos.

O estudo da cura do termofixo é complexo e várias etapas estão envolvidas. A química da cura começa pela formação e crescimento linear da cadeia, em seguida formam-se ramificações e ligações cruzadas. O peso molecular aumenta rapidamente e eventualmente várias cadeias se ligam formando uma rede de peso molecular infinita. Esta repentina e irreversível transformação de líquido viscoso à gel elástico, que é o indicio do primeiro aspecto da formação da rede tridimensional infinita é chamado ponto gel, que constitui um dos parâmetros mais importantes dentro da tecnologia dos termofixos [23].

Para se fazer uso de um termofixo é necessário o conhecimento detalhado dos parâmetros associados a teoria, bem como :

- manuseio, processamento e cura da resina incluindo ponto gel,  $T_g$ , taxa e cinética da reação

- capacidade de medir as propriedades do produto final, especialmente no ponto de cura

- capacidade de determinar o efeito de ramificações pendentes, catalisadores e outros constituintes, inclusive umidade atmosférica na cura e propriedades físicas

- capacidade de determinar ou estimar a vida útil sob vários níveis de tensão e ambientes

- capacidade de medir a degradação e decomposição, incluindo a natureza dos produtos de decomposição e análise das partes falhas

- capacidade de identificar e/ou quantificar a resina polimérica, cargas e outros constituintes, especialmente para propostas de controle de qualidade [24].



### 2.3.2 - Polimerização por radiação UV

O espectro eletromagnético pode ser subdividido em vários níveis de energia radiante. A energia que provém da radiação UV se encontra entre a região do Raios X e a região do visível, tendo intensidade suficiente para quebrar ligações químicas com força de ligação na faixa de 30 à 200 Kcal/mol. Na prática a energia emitida pela fonte de luz deve atacar um substrato e induzir a uma reação. Assim é necessário controlar a densidade de energia (quantidade de energia incidente por unidade de área), a dose (quantidade de energia absorvida por unidade de massa do material), e a taxa de dose (dose por unidade de tempo) [25].

A fonte de radiação UV mais utilizada são lâmpadas de arco de mercúrio de alta e média pressão. Fornecem alta intensidade, são de baixo custo relativo e de vida útil longa.

A radiação UV apresenta baixo poder de penetração, não oferecendo perigos na sua utilização industrial.

O mecanismo de cura por U.V. consiste de várias etapas:

1 - Formação de radicais livres, pela exposição do fotoiniciador à radiação U.V. em bandas de comprimento de onda de 200-400 n.m..

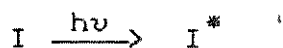
2 - Reação dos radicais livres com duplas formando espécies de propagação de cadeia.

3 - Propagação da cadeia. Caso as moléculas em crescimento contenham mais de uma dupla ligação, forma-se uma rede de ligações cruzadas.

O grupo acrilato absorve luz à um comprimento de onda menor que 260 n.m., podendo ser polimerizado apenas pela radiação U.V.

A polimerização de resinas acrilatadas por radiação U.V. pode ser esquematizada da seguinte maneira [26]:

Etapa 1 - A concentração de radicais gerada deve assegurar uma cura rápida e completa.



A taxa de iniciação  $R_i$  pode ser expressa pelo produto do número de radicais  $R'$  produzidos por quantum de luz absorvido ( $\phi$ ), ou seja ( $a + b$ ), pela intensidade de luz absorvida ( $I_a$ ).

$$R_i = \Sigma \phi I_a \quad (11)$$

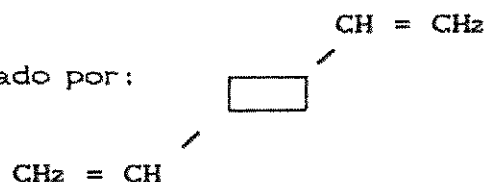
$$I_a = I_0 [I] \epsilon \quad (12)$$

onde:  $I_0$  intensidade de luz incidente  
 $[I]$  concentração do fotoiniciador  
 $[R]$  concentração de radicais  
 $\epsilon$  absorvidade molar

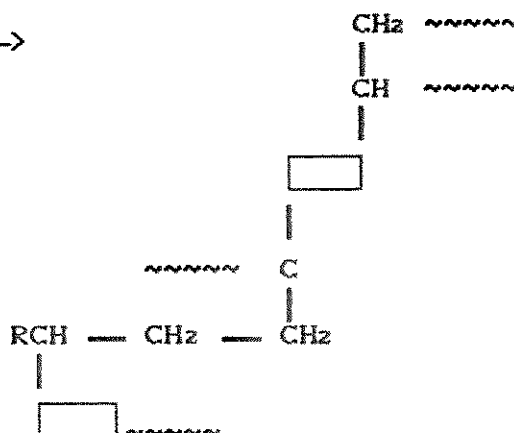
O processo de iniciação induzido por UV oferece vantagens sobre a iniciação térmica por ser iniciada ou finalizada instantaneamente, pode ser seletiva a uma porção do material, e não depende diretamente da temperatura.



onde M é r epresentado por:



Rede tridimensional formada:



As principais vantagens do uso de radiação UV como processo de cura, são:

- Não utiliza solvente
- Cura rápida à temperatura ambiente
- Baixo consumo de energia
- Não é função direta da temperatura
- Processo automatizado
- Pequeno espaço de trabalho a nível industrial

- Filmes com excelentes propriedades e versatilidade de formulações

As principais desvantagens são:

- Equipamento de alto custo de instalação
- Dificuldade de obter baixa viscosidade sem recorrer a monômeros tóxicos
- Problemas de manuseio
- É melhor utilizado em superfícies planas
- Problemas com pigmentação de filmes limitando a espessura
- Propriedades insatisfatórias trabalhando-se com metal como substrato

#### 2.4 -DEGRADAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

A degradação é uma reação química que causa uma modificação irreversível nas propriedades do material polimérico. Esta pode ser evidenciada por uma alteração visual, por alteração das propriedades físicas ou perdas específicas de função. Degradação acontece durante toda a vida do polímero, isto é, síntese processamento e uso.

As macromoléculas são compostas de unidades monoméricas que são unidas por ligações covalentes. A unidade monomérica pode se ligar a cadeia principal ou a grupos laterais. Todas estas ligações são susceptíveis de degradação, e as fontes de energia devem ser efetivas para compensar a energia necessária para quebrar as ligações. As energias de ligação são variáveis e dependem não apenas do tipo de átomo conectado pela ligação, mas também da característica física e química da vizinhança.

A degradação de polímeros é manifestada por sua perda de resistência, transparência, deformação, quebra, erosão, que podem ocorrer devido à exposição à energia na forma de calor, ação mecânica, energia sônica e ultrasônica, radiação eletromagnética, ação elétrica na forma de efeitos elétricos, e por efeitos químicos como: oxidação, ataque do ozônio, hidrólise, ataque de solventes e detergentes [27].

Reações de polímeros com oxigênio e água, em geral presentes nos processos de degradação, são muito importantes no estudo deste problema, entretanto estes fatores não podem ser separados; várias combinações de componentes como: temperatura, tensão mecânica, calor, água, oxigênio, dentre outros, devem iniciar processos muito complexos. As tensões são geralmente instantâneas ou de curta duração, mas podem atuar durante um longo período de tempo.

Como resultado do processo, iniciado e completado pelos fatores acima ou suas combinações, as propriedades mecânicas bem como a aparência externa do polímero deve mudar. Cisão de cadeia e reticulação levam à mudança da distribuição do peso molecular; oxidação e outras reações secundárias que não são de natureza estrutural, também causam mudança na composição química resultando em modificação de cor. Estas alterações primárias no polímero em geral causam a deterioração das propriedades mecânicas e outras tecnicamente importantes. Como resultado o material perde seu valor e se torna inadequado ao uso. É então de grande praticidade conhecer os fatores que afetam a estabilidade do polímero.

A composição química (tipo de ligação química e arranjo) é um fator decisivo. A energia de dissociação de várias ligações deve determinar o curso da degradação: o processo sempre se inicia com

a cisão de uma ligação disponível mais fraca ou ataque deste sítio, e o primeiro passo geralmente determina o curso do processo. Outros componentes da estrutura química tais como fatores estéricos, estabilidade de intermediários, ou possibilidade de estabilização por ressonância tem também grande influência na degradação. Tais fatores devem até mudar o valor da energia de dissociação da ligação.

A incorporação de unidades comonoméricas no polímero em geral modificam propriedades como  $T_g$  e resistência mecânica, afetando sua estabilidade.

Aditivos, são em geral utilizados para proteger sítios fracos ou para substituir grupos lábeis.

Fatores físicos e morfológicos são decisivos do ponto de vista de difusão. Por exemplo, um material mais compacto dificulta a difusão do  $O_2$  pela sua estrutura.

Tensões mecânicas internas atuam como fontes de deterioração e como iniciadores de ataque químicos bem como a presença de contaminantes [27].

#### 2.4.1 - Envelhecimento Natural e Acelerado

O estudo do envelhecimento de um material polimérico em condições reais de serviço envolve testes durante toda a vida do material. Fatores como luz solar (composição do espectro e intensidade), e composição química da atmosfera (umidade, poluentes) são aspectos relevantes ao envelhecimento. Para abreviar o tempo de evidência dos processos degradativos utiliza-se de ensaios simulados de envelhecimento. Equipamentos como o "Weather-Ometer" são utilizados com este fim.

Métodos térmicos são largamente usados para avaliar a estabilidade do polímero. Métodos isotérmicos são utilizados para estudo do mecanismo e cinética do processo de degradação [28, 29, 30].

#### 2.4.2 - Degradação Oxidativa

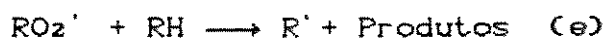
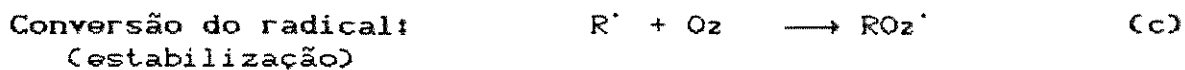
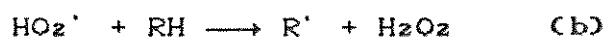
Os processos de degradação oxidativa ocorrem tipicamente através de reações em cadeia, via radicais livres. Nestes processos, que deterioram gradativamente as propriedades dos polímeros, acontecem cisões de cadeias poliméricas e reações de formação de ligações cruzadas entre cadeias poliméricas.

A velocidade dos processos oxidativos, além da influência das características estruturais dos polímeros, depende de variáveis externas como o tempo de absorção de oxigênio, concentração de oxigênio no meio, pressão e a temperatura.

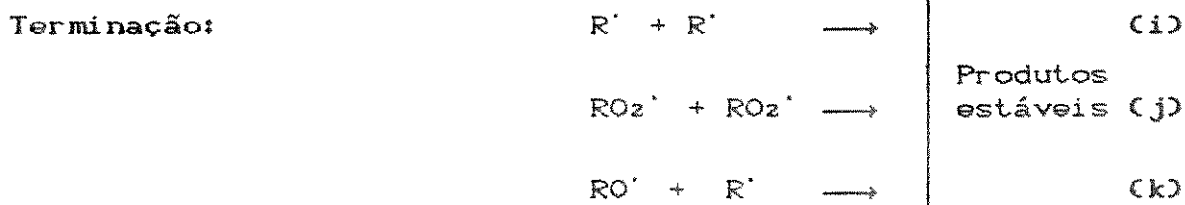
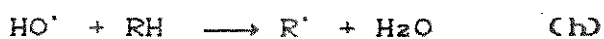
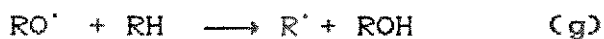
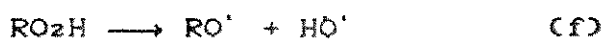
Outras características dos processos oxidativos é que eles apresentam períodos de indução, são auto catalisados e podem ser inibidos ou retardados com aditivos específicos.

A reação de degradação iniciada pelo ataque direto do oxigênio molecular ao polímero é chamada auto oxidação. Quando promovida ou acelerada pela exposição da luz U.V. e do ar são denominadas fotooxidação e termooxidação respectivamente.

O esquema abaixo apresenta as principais reações de oxidação de polímeros [24] :



Decomposição dos hidroperóxidos em radicais, seguida de outras reações de propagação



onde RH representa a cadeia polimérica

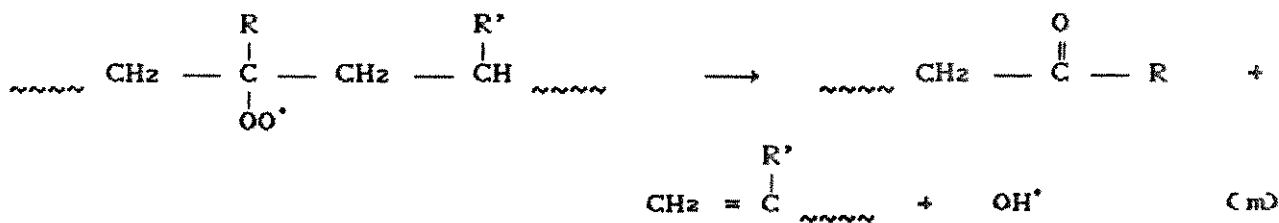


## Possibilidade de clivagem das cadeias poliméricas

## - Decomposição do radical alcóxi



## - Decomposição do radical peróxi



A iniciação se dá principalmente pelo ataque do oxigênio nos pontos mais vulneráveis das diferentes estruturas poliméricas.

A decomposição de hidroperóxido é a etapa mais importante da oxidação do polímero, pois quando a reação se estende acumulando hidroperóxido, a reação b será a principal reação de iniciação no processo de autocatalização.

As diferenças entre os comportamentos dos polímeros se devem principalmente às ligações químicas, aos grupos químicos e aos tipos de cadeias presentes na estrutura polimérica, além da presença de impurezas. Traços de metais provenientes de impurezas, podem acelerar a oxidação pela decomposição dos peróxidos presentes em radicais livres, propagadores da reação de oxidação em cadeia.

### 2.4.3 - Avaliação da Degradação de Polímeros

A degradação de polímeros pode ser avaliada pelo acompanhamento e análise do material em condições reais de manuseio, ou por ensaios simulados que estimulam o aparecimento e evolução dos processos degradativos, através da aceleração das condições de serviço abreviando o tempo para a evidência dos fenômenos degradativos.

A forma de avaliar a degradação depende do objetivo e da profundidade do estudo que está sendo realizado, sendo relevante:

- Verificar as indesejáveis alterações do aspecto e quantificar a queda das propriedades do material, como consequência dos processos de degradação.

- Analisar as possíveis alterações estruturais do polímero tais como: variações de peso molecular, e inclusões de grupos na estrutura.

- Esclarecer sobre os mecanismos pelos quais o polímero está permitindo a degradação. Por exemplo: Observação de produtos de oxidação por I.V.; variação do peso molecular por G.P.C.; variações estruturais que causam o amarelimento nos polímeros.

Os ensaios de envelhecimento acelerado em laboratório normalmente empregam exposição à radiação U.V. em câmaras com controle de temperatura, atmosferas particulares e umidades relativas, além de simular chuvas e orvalhos estando estes fatores adequadamente escolhido dentro de ciclos com intensidade e duração programada.

Após os ensaios de envelhecimento as consequências dos processos degradativos são analisadas pelo acompanhamento de diversas propriedades e características estruturais, abrangendo

principalmente: aspecto superficial ao nível macro e microscópico; propriedades óticas incluindo cor, índice de amarelecimento, brilho e transmitância; propriedades mecânicas, observando a variação destas propriedades após um dado tempo e para uma condição definida de exposição [24].

#### 2.4.4 - Medida da Taxa de Degradação

Uma variedade de métodos tem sido desenvolvido para investigar a estabilidade térmica dos plásticos. Estes métodos incluem as medidas de propriedades físicas, bem como a detecção de mudanças químicas. Métodos especiais tem sido introduzidos para a medida da taxa de degradação como função da temperatura ou do tempo à temperatura constante.

Hizuki e Dakin [31] sugeriram métodos de estimativa de vida do ponto de vista de velocidade de reação química. Para uma dada substância reagente de concentração  $C$  em um dado tempo  $t$  e constante da taxa de reação  $K$ , para um caso geral de ordem de reação  $N$ :

$$dC / dt = - K C^N \quad (13)$$

Assumindo-se que uma certa propriedade física  $P$  do material como alongação ou tensão de ruptura, também satisfaça à fórmula acima, esta tomaria a forma:

$$f(P) = - K t + f(P_0) \quad (14)$$

Onde  $f(P_0)$  é uma função de  $P$  em  $t = 0$ , ou seja antes da reação se iniciar.

No caso de uma reação de primeira ordem:

$$\ln P = - K t + \ln P_0 \quad (15)$$

$$K = K_0 e^{-E_a/RT} \quad (16)$$

Onde  $K_0$  é constante independente da temperatura

$R$  é a constante dos gases

$E_a$  é a energia de ativação

$T$  é a temperatura absoluta (K)

Substituindo a equação 16 na 15, aplicando o logaritmo neperiano e isolando  $\ln t$ :

$$\ln t = \ln [ 1 / A \ln (P_0/P) ] + E_a / RT \quad (17)$$

Portanto o tempo  $t^*$  para uma dada variação em  $P$  é tomado como tempo crítico.

A equação de Arrhenius (13), que tem origem empírica, leva ao conceito de uma energia de ativação, uma barreira energética, que deve ser superada para chegar ao equilíbrio. Se a energia térmica pode suprir a energia de ativação, a probabilidade de se adquirir esta energia deve ser calculada pela estatística de Maxwell-Boltzmann, e a equação de Arrhenius então se segue.

O efeito da temperatura e catálise na taxa de reação como difusão, nucleação, crescimento e oxidação deve ser interpretada e

predita desta maneira.

Uma grande classe de transformações em materiais, embora termodinamicamente possíveis, ocorrem muito lentamente. Em geral os materiais devem manter o estado de não equilíbrio por muito tempo, isto é, apresentam uma taxa de reação muito lenta. A taxa de reação é controlada pela resistência e natureza de alguma barreira que impede de chegar ao equilíbrio. Uma vez que todos os processos são afetados em maior ou menor grau pela presença de tal barreira, uma maneira geral de estudá-la tem sido desenvolvida. Os estudos de taxa de reação ou transformação são conhecidos como teoria do processo da taxa ou cinética. Embora considerações termodinâmicas apresentem a possibilidade da reação, princípios cinéticos governam a taxa desta reação.

#### 2.4.5 - Efeito da Reticulação nas Propriedades Físicas

Em geral, uma vez que a reticulação impede o deslizamento das cadeias umas nas outras (fluxo viscoso), polímeros amorfos tendem a se tornar elásticos. Com o aumento da densidade de ligações cruzadas, a elongação e o inchaço por solventes diminui ao passo que a transição vítrea e rigidez aumentam. Basicamente um material extremamente rígido, insolúvel, não fundível é produzido.

Reticulações ou "crosslink", formação de polímero em rede, ocorre quando um ou mais dos monômeros tem funcionalidade maior que dois, com possibilidade de crescimento da cadeia em três ou mais sítios. Isto complica e alarga a distribuição de peso molecular .

As propriedades de polímeros de densidade de ligações cruzadas intermediária são em geral determinada por  $M_c$ .

comprimento médio de cadeias entre ligações cruzadas. Em espumas rígidas de poliuretano por exemplo, as propriedades físicas podem ser diretamente relacionadas ao comprimento da cadeia do pré-polímero e a densidade de ligação cruzada que define o Mc. Com borracha natural, estudos tem relacionado expansão térmica, ponto de amolecimento, índice de refração, ponto de ruptura e a capacidade calorífica ao grau de reticulação.

Uma das consequências físicas da reticulação de um polímero linear é a redução de volume, em parte devido à criação de uma rede que leva ao aumento da pressão interna. A maior parte da contração entretanto, se deve à mudanças no empacotamento molecular local, levando à diminuição e ocupação do volume livre. Estas mudanças são refletidas no aumento da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ .

## 2.5 - PROPRIEDADES MECÂNICAS

Polímeros são muito utilizados devido às suas diversificadas propriedades mecânicas e manipulação destas propriedades, fornecendo um alto controle do material obtido. Ensaio de tensão-deformação fornecem uma grande quantidade de informações em um mínimo de tempo, amostra e equipamento necessários. As amostras são geralmente padronizadas para uma melhor comparação com dados de literatura.

Fatores estruturais e moleculares que afetam as propriedades mecânicas de polímeros [32]:

- Peso molecular
- Ligações cruzadas e ramificações

- Cristalinidade e morfologia cristalina
- Tipo de copolimerização
- Plastificação
- Orientação molecular
- Carregamento

Fatores ambientais ou variáveis externas:

- Temperatura
- Tempo, frequência ou taxa de estiramento
- Pressão
- Tensão ou amplitude da elongação
- Tipo de deformação
- Tratamento de calor ou história térmica
- Natureza da atmosfera

Existe uma forte dependência entre as propriedades do material polimérico, a temperatura e o tempo em relação a outros materiais devido a sua natureza viscoelástica. A viscoelasticidade é um comportamento similar ao de líquido viscoso no qual a taxa de deformação é proporcional à força aplicada, e à de sólidos elásticos puros, onde a deformação é proporcional à força aplicada.

Existe uma variedade de testes mecânicos mas a maioria é muito específica e não é conhecida oficialmente como teste padronizado. Os mais utilizados encontram-se padronizados para obter resultados comparáveis e reproduzíveis, mesmo quando realizados em diferentes lugares com diferentes equipamentos. No ensaio de tração o corpo de prova fixado nos cabeçotes da máquina é alongado produzindo-se deste modo forças longitudinais que são controladas no medidor de carga do equipamento de ensaio. O corpo

de prova é dimensionado de tal modo que se assegure uma distribuição uniforme das tensões normais. Tem sido o ensaio mais popular e universalmente usado entre todos os ensaios mecânicos e é padronizado segundo normas internacionais.

A figura 1.1 apresenta formas típicas do diagrama tensão-elongação. As escalas não são exatas mas descrevem a ordem de magnitude dos valores encontrados. O gráfico a é para materiais duros e quebradiços, o gráfico b para materiais duros e dúcteis. As curvas superiores A e B representam materiais que apresentam extensão uniforme, e a inferior, o gráfico C é típica de materiais elastoméricos.

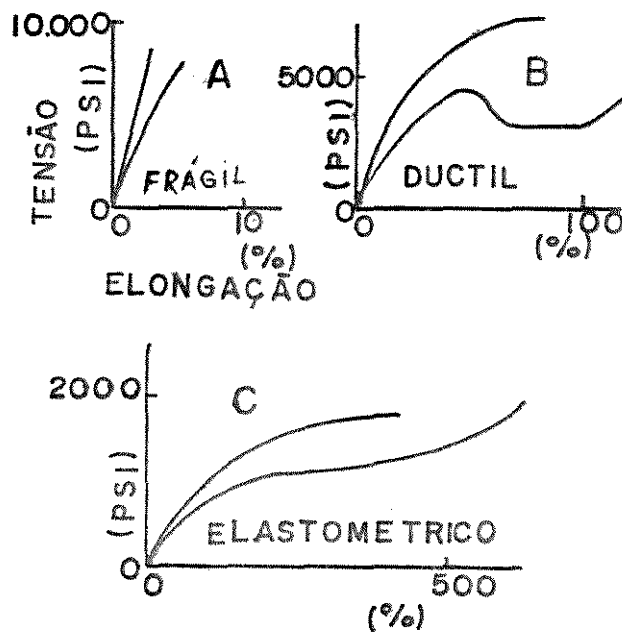


Figura 1.1 - Categorias de classificação de curvas tensão-elongação [32].



Variações na estrutura podem ter um grande efeito na curva tensão-elongação e propriedades de um dado tipo de polímero.

A terminologia utilizada para testes de tensão é apresentada na figura 1.2, existem três zonas de comportamentos diferentes do corpo de prova durante o ensaio [33]:

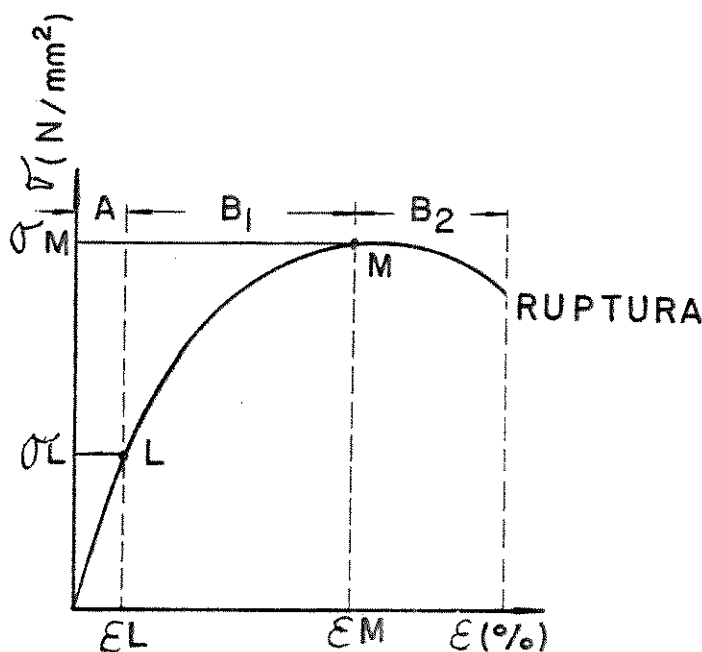


Figura 1.2 - Curva tensão alongação e suas terminologias

- zona de comportamento elástico (A): A tensão cresce rapidamente para um pequeno alongamento. Em geral nesta região é válida a lei de Hooke que mostrou que para pequenas deformações certos sólidos exibem elasticidade, e a tensão é diretamente proporcional à alongação .

$$\sigma = E \epsilon \tag{18}$$

onde E, denominado módulo elástico ou módulo de Young, é a inclinação da reta e pode ser definido também como sendo a tensão necessária para um alongamento percentual de 100% da zona elástica (teórico). Na prática, a análise da literatura leva a utilização como padrão de módulo de elasticidade, 2,5% de alongação.

$$E = \frac{d\sigma}{d\epsilon} \quad (19)$$

Para ser independente das dimensões do corpo de prova, a tensão pode ser definida como:

$$\sigma = \frac{\text{Força ou carga aplicada}}{\text{Area da seção transversal}} \quad (20)$$

E o alongamento pode ser definido como alongamento específico, sendo dado por:

$$\epsilon (\%) = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (21)$$

O comprimento inicial da amostra é  $L_0$ , e quando estirado assume valor L.

A tensão onde, após o descarregamento, o alongamento não retorna mais a zero, é denominado "Limite de Elasticidade" ( $\sigma_e, \epsilon_e$ ).

-zona com comportamento plástico do corpo de prova e alongamento uniforme - B1 (o volume do corpo de prova é mantido constante). O alongamento nesta zona cresce muito mais rápido do que na zona elástica. O limite deste trecho é a carga máxima

suportada pelo corpo de prova ( $\sigma_m, \epsilon_m$ ).

-zona com comportamento plástico e alongamento não uniforme -  
B2. Depois de atingir a carga máxima, a curva entra em declínio, o alongamento é restringido ao local da estrição, onde a seção se reduz rapidamente até atingir a ruptura ( $\sigma_r, \epsilon_r$ ).

As unidades de medida que no Brasil devem ser usadas são baseadas no Sistema Internacional de Unidades (SI).

## 2.6 - ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA

Conforme Nielsen [32] o teste dinâmico-mecânico mede a resposta do material a uma tensão senoidal ou outra tensão periódica. Uma vez que a tensão e a elongação não estão em fase, duas quantidades podem ser determinadas: - o módulo e um ângulo de fase. Existem muitos tipos de instrumentos de teste dinâmico-mecânico: vibrações livres, vibração forçada de ressonância, vibração forçada não ressonante e instrumentos de propagação de pulsos e ondas. Embora cada instrumento tenha uma faixa de frequência limitada, os diferentes tipos de instrumento são capazes de cobrir uma faixa de ciclo por segundo a milhões de ciclos por segundo. A maioria dos instrumentos medem tanto propagação de tensão como de cisalhamento.

Testes dinâmico-mecânicos, em geral, fornecem mais informações estruturais sobre o material que outros testes, embora teoricamente os outros tipos de testes mecânicos forneçam a mesma informação. Numa larga faixa de temperatura e frequência, são especialmente sensíveis a estrutura física e química de plásticos. Tais testes são em muitos casos os mais sensíveis conhecidos para

estudo de temperatura de transição vítrea e transições secundárias em polímeros, bem como a morfologia de polímeros cristalinos.

Resultados dinâmico-mecânicos são geralmente fornecidos em termos de módulo complexo. A notação será ilustrada em termos de módulo de Young. O módulo complexo é definido por:

$$E^* = E' + i E'' \quad (22)$$

onde  $E^*$  é o módulo dinâmico,  $E'$  é o módulo de armazenamento,  $E''$  é o módulo de perda, e  $i = \sqrt{-1}$ .

$E''$ , módulo de perda, é o termo de dissipação de energia. O ângulo que reflete o intervalo de tempo entre a tensão aplicada e a elongação é  $\delta$  (ângulo de defasagem), e é definido por uma razão chamada fator de dissipação:

$$\tan \delta = E''/E' \quad (23)$$

A tangente  $\delta$  é um termo de relaxação e é a medida da razão entre a energia dissipada como calor e a energia máxima armazenada no material durante um ciclo de oscilação. Para pequenas e médias relaxações,  $E'$  é o mesmo que módulo de Young medido por outros testes na mesma escala de tempo. O fator de perda  $E''$  é diretamente proporcional ao calor dissipado  $H$  por ciclo que é dado por:

$$H = \pi E'' Y_0^2 \quad (24)$$

onde  $Y_0$  é o máximo valor de elongação durante um ciclo.

A relaxação é frequentemente expressa em termos de quantidade convencionalmente obtida com o tipo de instrumento usado. Uma vez que existem tantos instrumentos, há vários termos de relaxação de uso comum como: o decremento logarítimo  $\Delta$ ,  $1/2$  espessura do pico de ressonância, capacidade específica de relaxação  $\psi$ , resiliência  $R$ , e decibéis de relaxação dB.

Uma das mais importantes propriedades de polímeros é seu comportamento térmico. O conhecimento desse comportamento é essencial não apenas à seleção das condições de processamento e fabricação mas também da completa caracterização das propriedades físicas e mecânicas do material, e para seleção do seu uso final apropriado. As propriedades dependentes de temperatura de polímeros sofrem suas maiores mudanças em um dos dois pontos de transição: para polímeros cristalinos ( $T_m$ ) e para polímeros amorfos ( $T_g$ ).

A ciência dos polímeros é direcionada à interpretação molecular de  $T_g$  como a temperatura do início do movimento em larga escala dos segmentos da cadeia molecular. À baixíssimas temperaturas, perto do zero absoluto, os átomos da cadeia sofrem apenas um movimento vibratório de baixa amplitude em torno das posições fixas. À medida que a temperatura se eleva, tanto a amplitude como a natureza cooperativa destas vibrações entre átomos vizinhos aumenta, até uma transição bem definida,  $T_g$ , o movimento segmental é possível, e o material se torna com consistência de couro ou borrachoso. Acima de  $T_g$ , os segmentos de cadeia podem sofrer movimento de rotação, translação e de difusão, e com aumento suficiente ( $T_g + 100^\circ\text{C}$ ) o material se torna líquido com alta viscosidade.

Propriedades mecânicas mostram profundas mudanças na região de transição vítrea. Por exemplo, o módulo elástico decresce a um fator acima de 1000 vezes na temperatura na faixa de Tg. Por esta razão Tg pode ser considerada a característica mais importante do polímero tanto quanto as propriedades mecânicas.

A Tg é geralmente medida por experimentos que correspondem à tempo de escala de segundos ou minutos. Se o experimento é feito mais rapidamente, isto é, em uma escala de tempo menor, a Tg aparente é um valor mais alto. Se a escala de tempo é aumentada, a Tg aparente é um valor mais baixo. Portanto, medida de valores de Tg não é um valor constante, mas muda com o tempo de medida experimental. Para polímeros típicos, uma variação no tempo de escala em um fator 10 vezes maior leva à uma variação de Tg em 7°C. A natureza real da transição vítrea não é clara, e há muitas teorias conflitantes. Embora a natureza teórica seja sujeita a debate, a importância prática de Tg não é discutida.

## 2.7 - COLORIMETRIA

Colorimetria é a ciência da medição e da designação sistemática das cores. Sua utilidade se deve à necessidade de um sistema de medição de cores para identificar, reproduzir e/ou padronizar um sistema de diferentes cores.

Cor é simplesmente o efeito das ondas de luz refletidas ou passadas através dos objetos e depende da fonte de luz sob o qual é observada.

A luz é uma energia eletro magnética. A energia que ilumina os objetos é apenas uma pequena porção do espectro eletro

magnético que se localiza entre 400 a 700 nm.

Os instrumentos mais utilizados para medição de cores são os espectrofotômetros e os colorímetros. O espectrofotômetro fornece o comprimento de onda de cada unidade da energia radiante de todo o espectro, enquanto que os colorímetros só dão o valor médio da energia radiante de cada cor primária. Os dados da energia espectral fornecida podem ser utilizados para calcular a cromaticidade de uma cor, mas é obvio que o cálculo de um espectrofotômetro é muito mais preciso uma vez que os dados oferecidos por ele são muito mais completos.

A cor pode ser especificada em termos de três valores numéricos. O sistema MUNSSELL especifica cromaticidade, luminosidade e saturação.

Cromaticidade é o atributo pelo qual se identifica as cores (Violeta, azul, amarelo, laranja, vermelho e púrpura). O preto, branco e cinza são acromáticos ou cores neutras. A luminosidade descreve o quanto claro ou escura é a cor. A saturação define a intensidade ou pureza da cromaticidade.

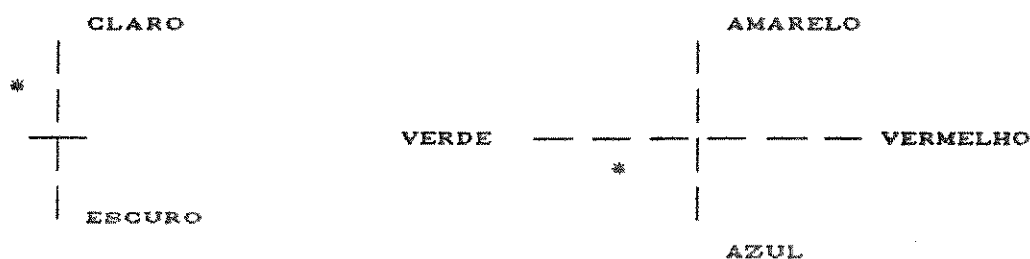
Estes três atributos de cor são as três dimensões do espaço das cores MUNSSELL, o qual propicia base para padrões físicos e representativos das tolerâncias das cores. A ciência das cores desenvolveu valores numéricos para um sistema tridimensional da ordem das cores. O espaço é representado por um sistema de coordenadas cilíndricas, onde a luminosidade encontra-se no eixo vertical; a cromaticidade é representada por um deslocamento em torno do círculo, e a saturação é medida para fora à partir do eixo de luminosidade. O preto encontra-se na parte inferior deste espaço e o branco está no topo. Todas as cores neutras, isto é, as

séries dos cinzas, estão distribuídas entre o preto e o branco ao longo do eixo. As cromaticidades são organizadas radialmente em torno do eixo e a saturação aumenta perpendicularmente ao eixo.

Metamerismo é o acerto de uma cor condicionada ao iluminante. Duas ou mais amostras igualadas por um mesmo observador sob uma única fonte de luz não são iguais sob a incidência de diferentes fontes de iluminação.

Delta é o termo utilizado para indicar a diferença total entre uma cor padrão e a amostra submetida a teste colorimétrico, e é a soma das diferenças em cada ítem da equação utilizada para o cálculo da diferença.

O resultado do teste colorimétrico utiliza a equação CIELAB que é a equação padronizada pela CIE. Esta equação apresenta as variáveis L, a e b, que são a diferença de luminosidade, diferença no eixo vermelho / verde, e diferença no eixo amarelo / azul, respectivamente [34].



\* Posição da amostra no eixo de coordenadas



## CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

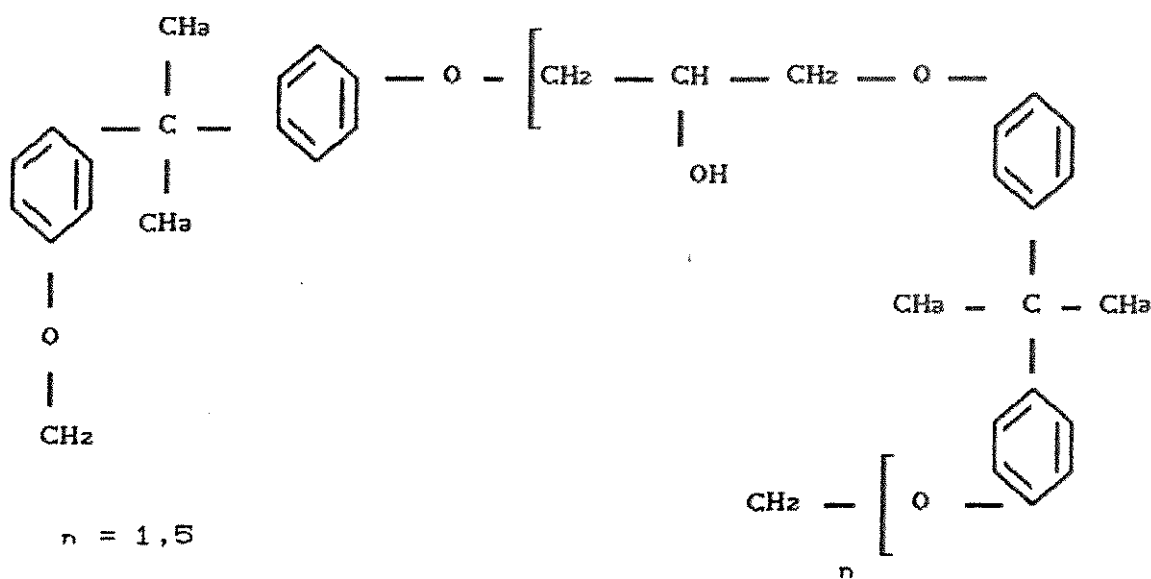
### 3.1 - MATERIAIS

#### 3.1.1 - Reagentes

- resina epoxi DER 331: especificação comercial do diglicidiléter do bisfenol A, comercializado pela Reforplás S.A. e fórmula estrutural:



Onde R é dado por:



- ácido acrílico (AA): reagente de grau analítico fabricado pela Riedel com fórmula estrutural:



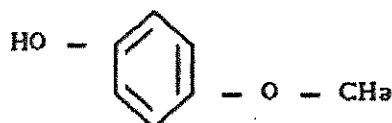
- Trietilamina (TEA): reagente de grau analítico fabricado pela Riedel com fórmula estrutural:



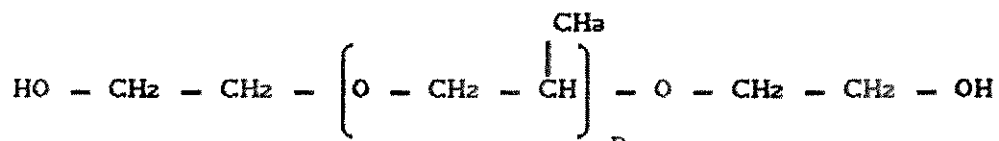
- Hidroquinona (HQ): reagente de grau analítico fabricado pela Morton-Thiokol INC. com fórmula estrutural:



- para-metoxi-fenol (PMF): inibidor de polimerização, reagente de grau analítico fabricado pela Aldrich Chemical Company, com fórmula estrutural:

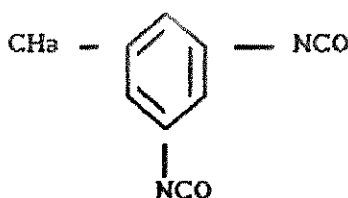


- polioliol XB 81219: Diálcool primário derivado do óxido de propileno, fabricado pela Dow - Chemical Co. Sua fórmula estrutural pode ser representada por:

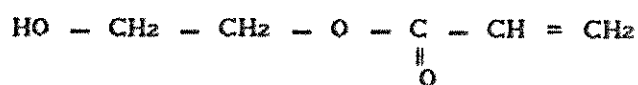


n varia entre 65 a 70 para o polioliol de peso molecular médio de 4000 g/gmol

- 2-4 diisocianato de tolueno (TDI): reagente de grau analítico fabricado pela Sigma, com fórmula estrutural:



- 2-hidroxi etil acrilato (HEA): reagente de grau analítico fabricado pela Polyscience, com fórmula estrutural:



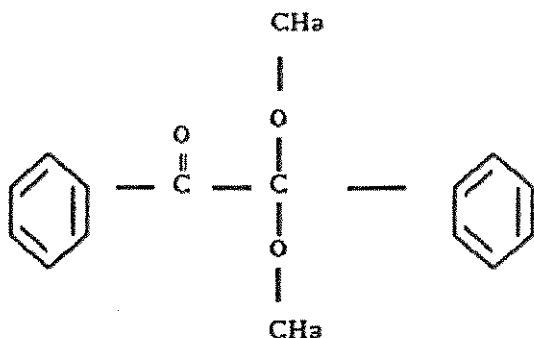
- octoato de estanho: catalisador de espumas de poliuretano fornecida pela Plasteng Indústria e Comércio, com fórmula estrutural:



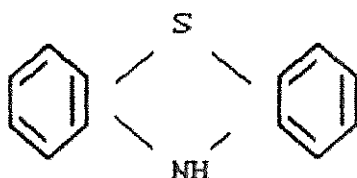
- monômero: O monômero reativo utilizado na formulação LMPI 3/2 foi o mono butil acrilato comercializado pela Ciquine, de fórmula estrutural:



- Fotoiniciador: O fotoiniciador tem importância relevante no processo de cura. Sua função é absorver a radiação incidente induzindo à polimerização. O "benzil dimethyl ketal" (BDK) foi o que apresentou maior eficiência no processo de cura. Reagente fabricado e comercializado pela Ciba Geigy com nome comercial de Irgacure 651 e fórmula estrutural:



- fenotiazina (FTZ): inibidor de polimerização. Reagente de grau analítico fabricado pela Aldrich Chemical Company, com fórmula estrutural:



### 2.1.2 - Equipamentos e instrumentação

-balança analítica, fabricada pela Chyo Balança, modelo júpiter SDP-160

-espectrofotômetro modelo MS 1500 PLUS

-PL DMTA, PL laboratory

-espectrofotômetro de infravermelho, fabricado pela Perkin Elmer, modelo 1430

-máquina de ensaio de tração do tipo universal MTS 810 (figura 3.7)

-viscosímetro fabricado pela Haake Viscosímetros, modelo rotovisco RV2

-viscosímetro Rheomat 15T - Fc

-estufa (figura 3.6)

- reator para síntese de oligômero (figura 3.1)
- máquina de irradiação de ultravioleta de baixa intensidade (figura 3.3)
- sistema de placa e raspador (figura 3.2)
- sistema de enrolar fibras (figura 3.5)

## 3.2 - METODOLOGIA

### 3.2.1 - Síntese dos Oligômeros

Os oligômeros utilizados na formulação LMPI 3/2 foram sintetizados em laboratório segundo metodologia apresentada por Sanches [2]. A figura 3.1 apresenta o reator de síntese utilizado.

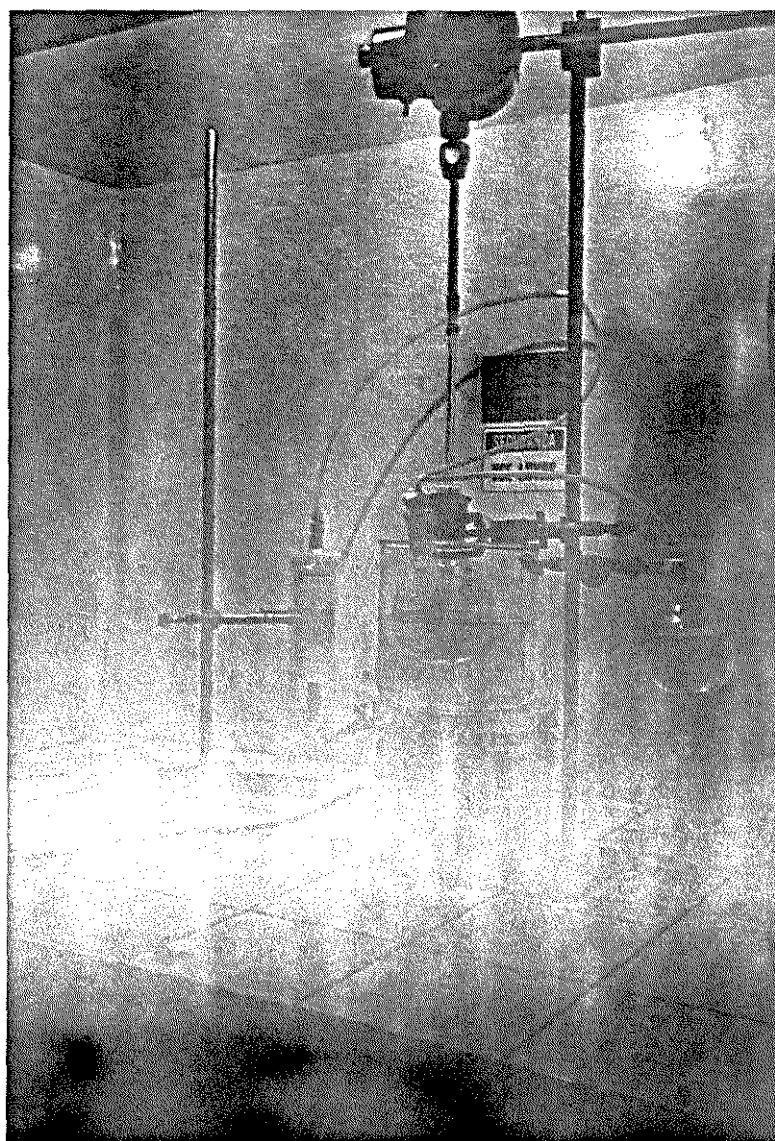
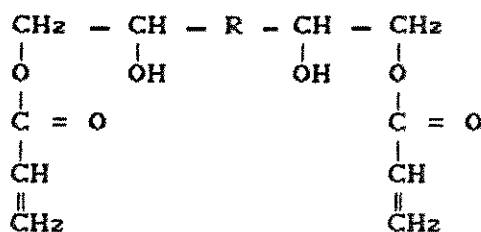
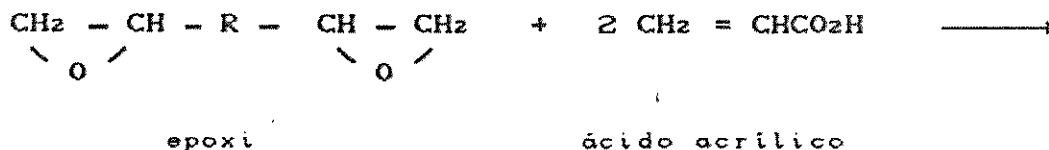


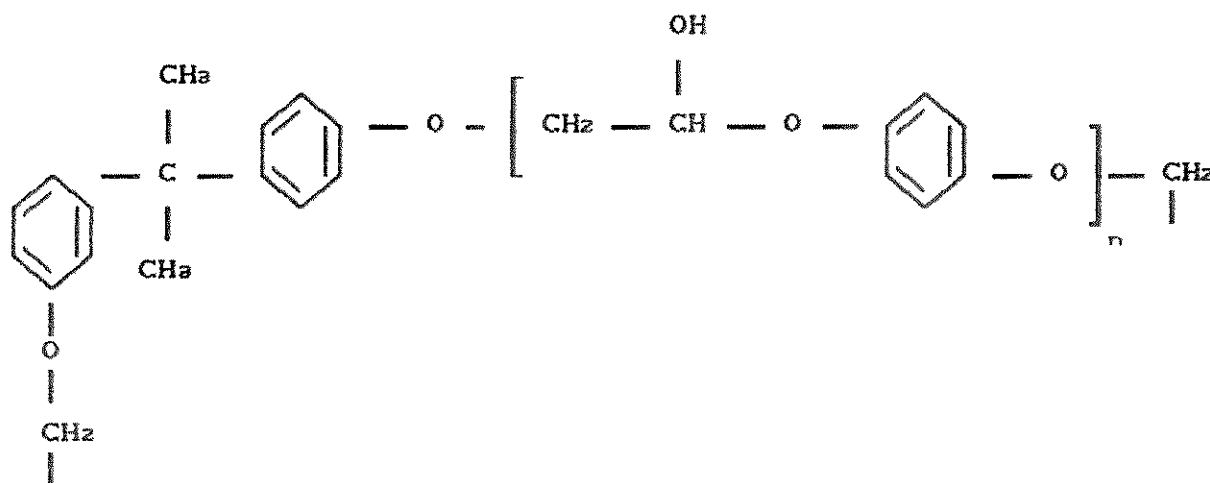
Figura 3.1 - Reator de síntese dos oligômeros

### 3.2.1.1 - Acrilato de Epoxi

A preparação do acrilato de epoxi, pela esterificação de resinas epoxi derivadas do bisfenol A, pode ser representada por:



Onde R é dado por:



Aos componentes básicos foi acrescentado a trietilamina como catalisador e hidroquinona como inibidor de polimerização.

O oligômero foi preparado em laboratório segundo método de síntese apresentado por Maldonado [1]. Os reagentes utilizados, bem como suas proporções são apresentados na tabela abaixo.



COMPONENTES	MASSA MOLAR ( $g / mol$ )	NUMERO DE MOLES	MASSA (g)
Resina DER 331	380	0,10	38
Ácido acrílico	72	0,20	14,4
Trietilamina	101	0,01	1,0
Hidroquinona	110	0,0018	0,2

Tabela 3.1 - Reagentes para síntese de acrilato de epoxi

A síntese é conduzida, mantendo o banho de vaselina entre 103°C e 105°C sob agitação contante em atmosfera desumidificada. Quando o sistema já havia atingido baixo índice de acidez ( $< 10$ ), e alta conversão ( $> 98\%$ ) retirou-se o aquecimento e adicionou-se 100 ppm de para-metoxi-fenol para estabilização.

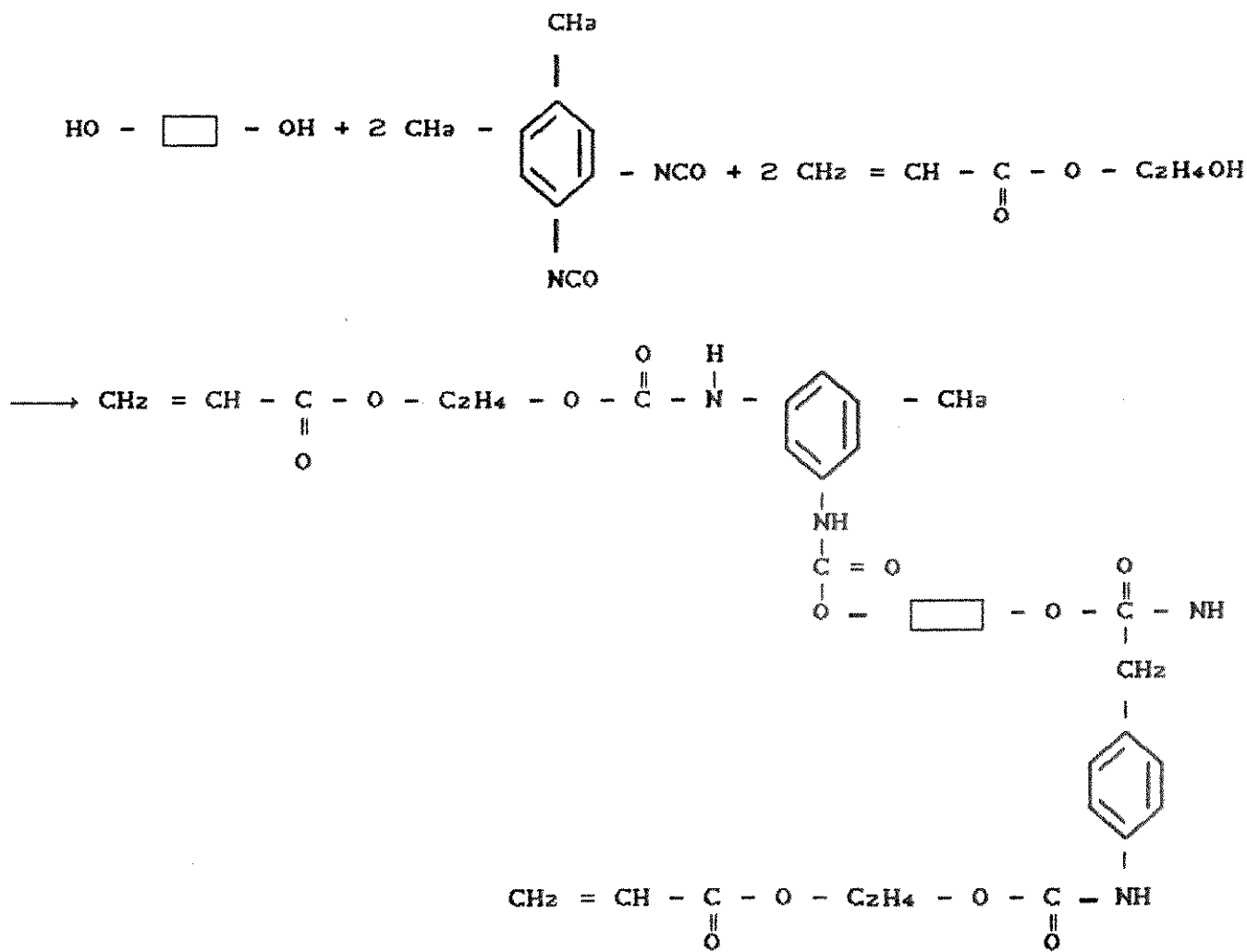
Após sua síntese o oligômero é acondicionado em recipientes plásticos e guardado em geladeira. O controle de qualidade da resina é feito por espectroscopia de Infra Vermelho até total desaparecimento de grupos NCO.

A resina sintetizada apresentou alta viscosidade (861 poise) e coloração marron clara.

### 3.2.1.2 - Acrilato de Uretano

O processo de obtenção de acrilato de uretano apresenta duas etapas: formação do prepolímero com terminação isocianato e em seguida sua acrilção.

Se o poliéter for representado por HO - □ - OH, a reação toma a forma:



A síntese do acrilato de uretano obedece à mesma sistemática da síntese anterior:

COMPONENTES	Massa Molar (g / gmol)	Número de mois	Massa (g)
Poliol XB 81219	350	0,0143	5
TDI	2003	0,0287	57,5
2-hidroxi acrilato de etila	116	0,0287	3,33
Octoato de estanho	—	—	2 gotas

Tabela 3.2 - Reagentes de síntese de acrilato de uretano

A síntese resultou em uma resina incolor, com viscosidade 276 poise.

O controle de qualidade foi feito pelo acompanhamento da banda  $2270\text{ cm}^{-1}$  da espectroscopia de I.V..

### 3.2.2 - Preparação da formulação

A melhor composição para revestimento intermediário no sentido de otimizar as propriedades mecânicas e grau de cura, bem como a estabilidade da resina [2] é 47% do oligômero acrilato de uretano, 40% do oligômero acrilato de epoxi, 10% de acrilato de butila, 3% de "benzyl dimetil ketal" (fotoiniciador), e 1000 ppm de fenoltiazina (fotoinibidor).

Os oligômeros são deixados por 20 minutos à temperatura ambiente e 15 minutos à  $50^{\circ}\text{C}$ . O fotoiniciador e fotoinibidor são dissolvidos no monômero e adicionados os oligômeros. A mistura é agitada vigorosamente por 20 minutos em ausência de luz. A resina é então guardada por 2 dias para que as bolhas formadas desapareçam. O espectro de I.V. da resina é comparado com os de trabalhos anteriores. A resina incolor obtida apresenta viscosidade de 72 poise.

### 3.2.3 - Preparação dos filmes

Os filmes são preparados em um sistema de placa e raspador (figura 3.2). A resina é colocada na placa de vidro, tendo o cuidado de não deixar formar bolhas. O raspador, com altura pré-calibrada, por lâminas metálicas, para 250  $\mu\text{m}$ , forma o filme sob a placa que é levada à máquina de U.V. (figura 3.3). O filme é curado à uma taxa de 3,5  $\text{J}/\text{m}^2$ . O ensaio de grau de cura fornece um valor de 96% de grau de cura.

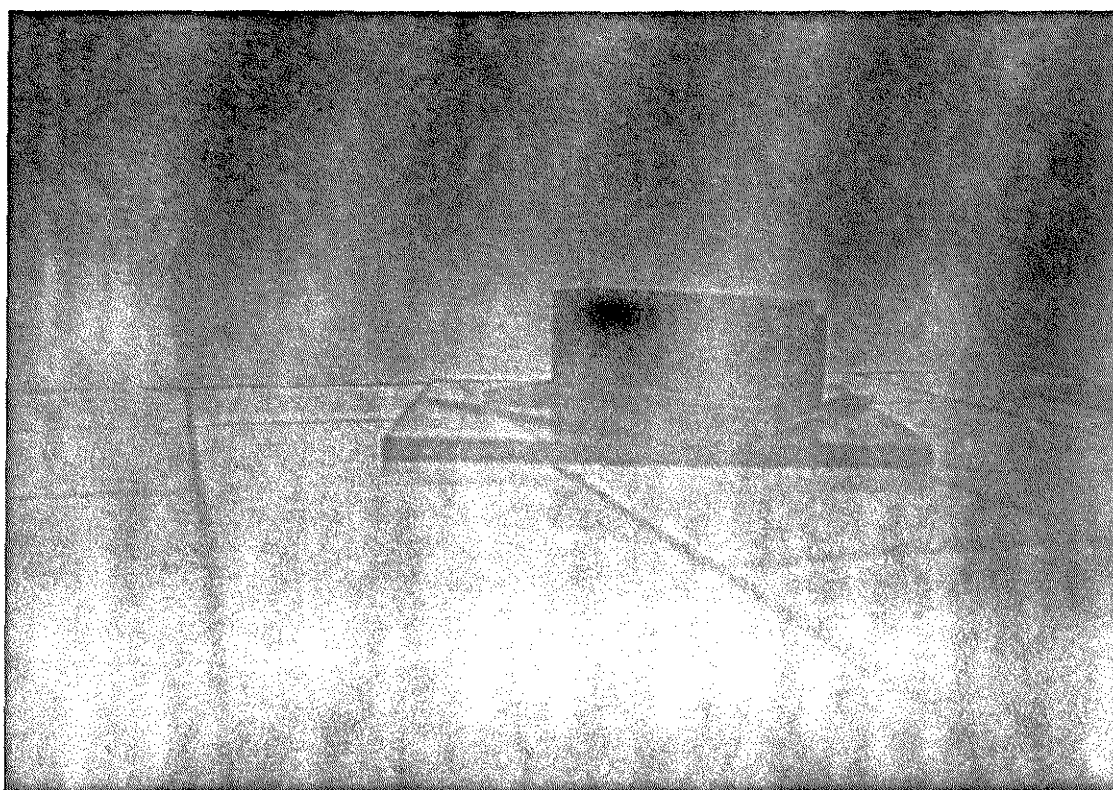


Figura 3.2 - Formadora de filme

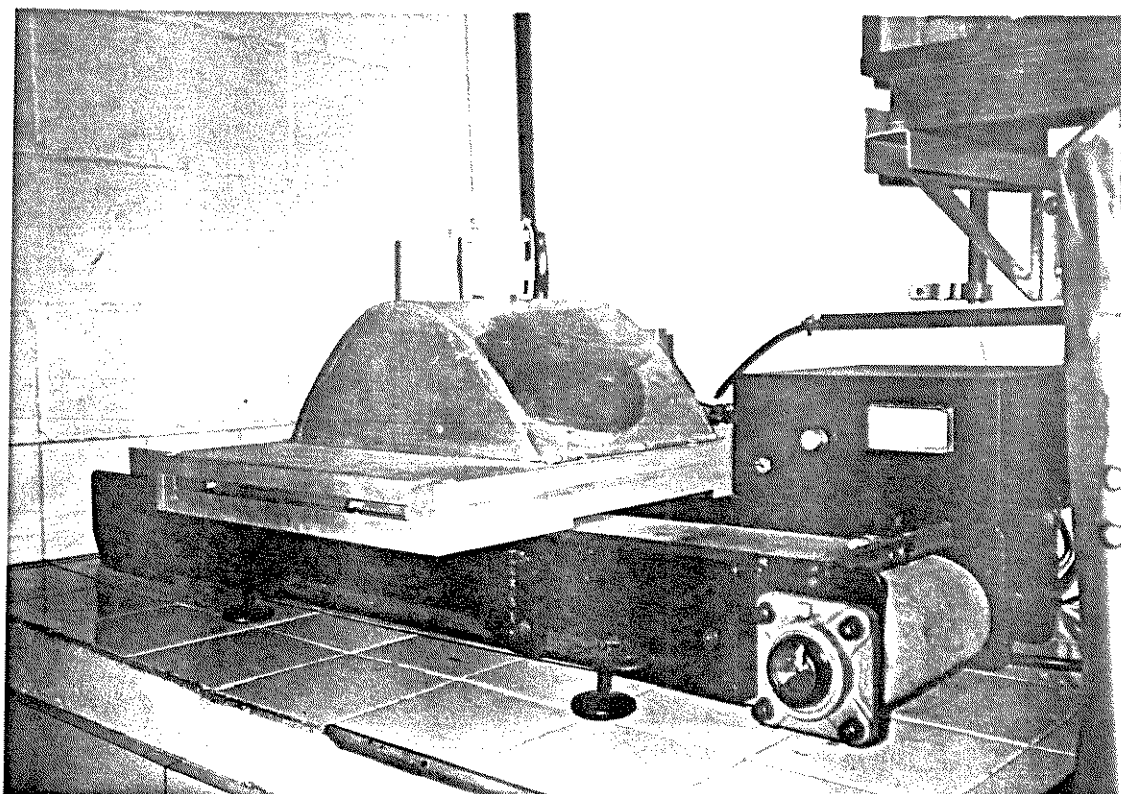


Figura 3.3 - Máquina de radiação de UV

### 3.2.4 - Recobrimento da fibra

A operação de puxamento da fibra óptica produz, a partir de uma preforma de 1 cm de diâmetro e 40 cm de comprimento, uma fibra de 125  $\mu\text{m}$  de diâmetro e cerca de 4 km de comprimento.

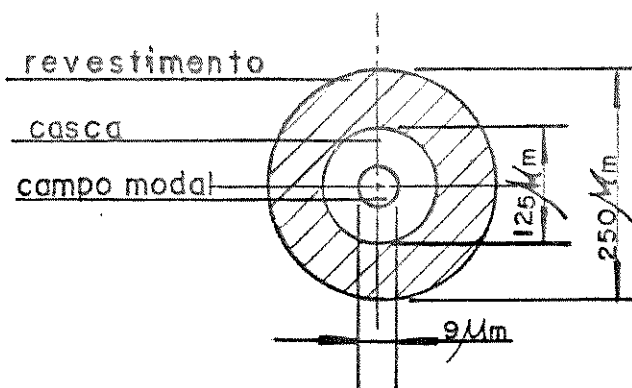


Figura 3.4 - Vista frontal da fibra óptica

No sistema de puxamento a preforma é aquecida em forno de grafite à 2000°C para atingir a viscosidade de puxamento. Um dispositivo Laser He-Ne controla automaticamente o diâmetro da fibra com desvio de 1%. Em seguida temos um cadinho contendo a resina de recobrimento à 50°C, onde a espessura do recobrimento é controlado por um orifício na sua parte inferior.

A cura é realizada por lâmpadas de xenônio, modelo FF3 da Union Corporation com potência de 80 w/cm.

O diâmetro da fibra recoberta é feito por um dispositivo similar ao descrito acima.

A resina LMPI 3/2 apresentou boa cura superficial não causando problemas de aderência em processos posteriores.

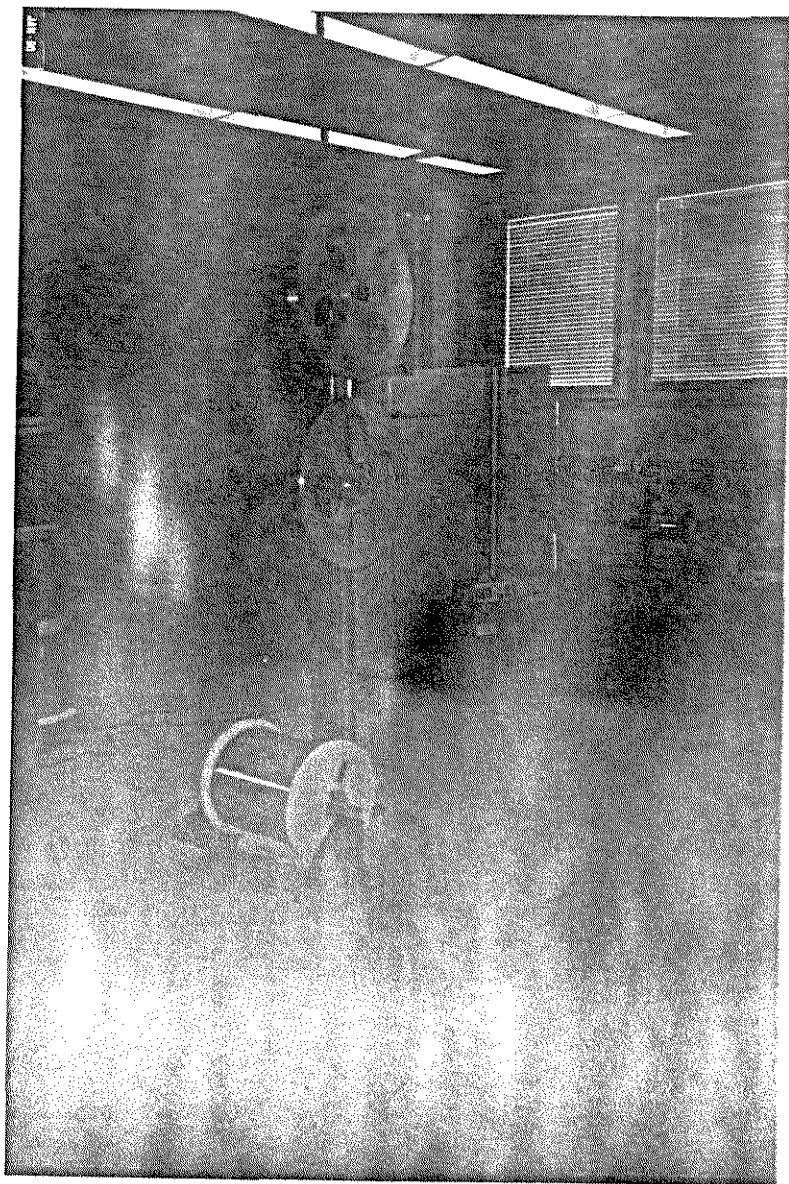


Figura 3.5 - Sistema de enrolar da fibra

### 3.2.5 - Ensaio de envelhecimento acelerado

A avaliação da estabilidade do revestimento da fibra óptica é feito através de métodos isotérmicos, por exposição do material à diferentes temperatura. A temperatura acelera os processos degradativos, e o material envelhecido é analisado segundo testes mecânicos [28, 29, 30].

As fibras de vidro de 50  $\mu\text{m}$  de diâmetro foram recobertas no CPQD-Telebrás fornecendo um diâmetro final de 150  $\mu\text{m}$ . Os testes envolveram 3 Km de fibra recoberta por material de recobrimento.

Os filmes foram preparados na UNICAMP com um aparato (formadora de filmes) e curados fornecendo um material termofixo transparente e flexível; os filmes foram então condicionados por 4 horas à 50% RH e pesados.

As fibras foram enroladas em cilindros de aço inox, em um sistema apresentado na figura 3.6.

Foi colocado em cada ambiente de teste 5 conjuntos de teste: três filmes (de diferentes materiais) e três cilindros com 100m de fibra cada compunham um conjunto. Assim, à uma mesma temperatura obtém-se materiais à cinco tempos de envelhecimentos diferentes.

Trabalhou-se com cinco ambientes de testes: Estufa à 50°C (55 dias), 100°C (35 dias), 125°C (14 dias), 150°C (7 dias) e Imersão em água à temperatura ambiente por 100 dias. O ensaio de água teve dois conjuntos de testes à mais para testes sob vácuo visando analisar o efeito da água acumulada na interface polímero vidro, em ensaios com fibras.





Figura 3.6 - Estufa com um conjunto de teste

À cada retirada de um conjunto de testes, os filmes eram condicionados por no mínimo 4 horas à 50% RH para posterior pesagem e corte dos corpos de prova.

### 3.2.6 - Ensaios mecânicos

Os corpos de prova para ensaio mecânico em filmes foram cortados com um vazador em uma prensa hidráulica, segundo norma ASTM-D1708. Cada teste utilizou 5 amostras que forneceram boa reprodutividade.

Os testes mecânicos foram realizados em uma máquina de tração modelo MTS-810, à uma taxa de alongação de 1 cm/min. para fibras e 0,1 cm/min. para filmes. Os ensaios em fibras utilizaram corpo de prova de 50 cm de comprimento, com 50 repetições. Os resultados foram analisados segundo gráfico de probabilidade de Weibull.

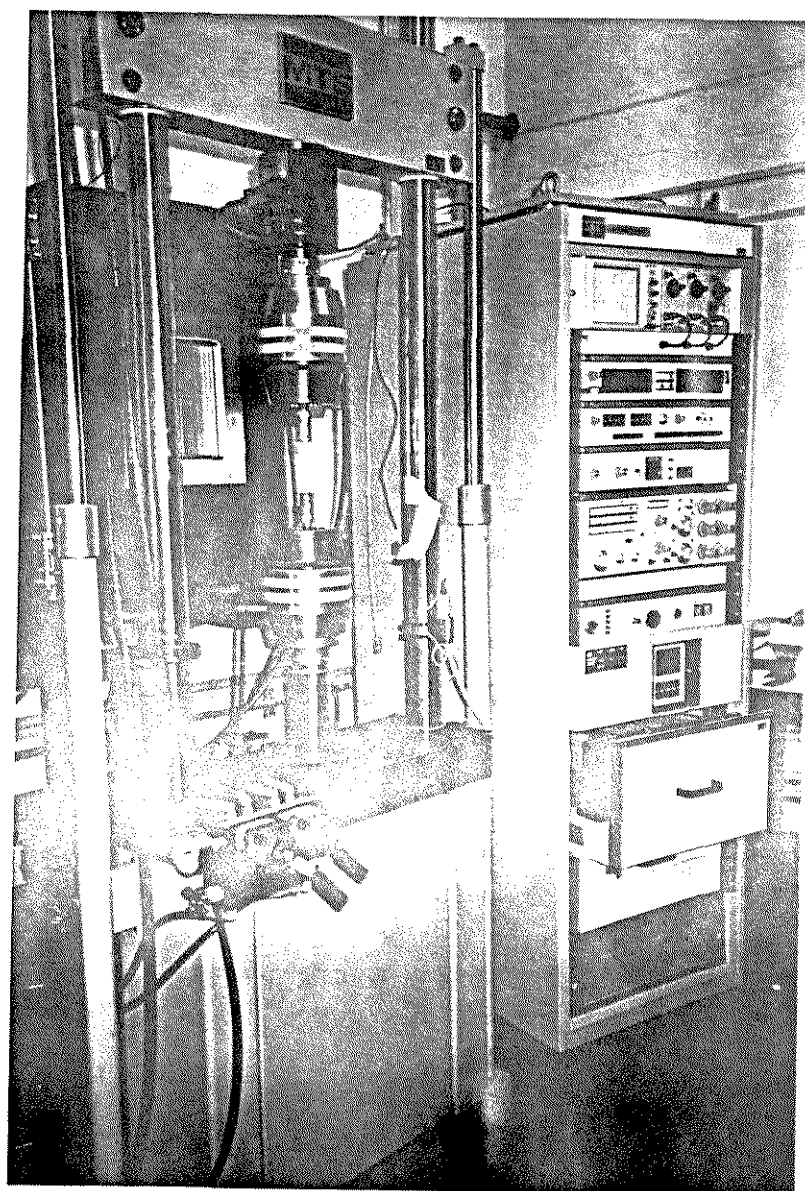


Figura 3.7 - Máquina de ensaio mecânico

### 3.2.7 - Ensaio térmico dinâmico mecânico

Os ensaios de DMTA foram realizados em um equipamento PL DMTA com filmes de tamanho aproximado: 5 mm X 15 mm X 250  $\mu$ m. À aplicação de uma tensão senoidal, o material responde com tensão senoidal mas com uma certa defasagem. À partir desta diferença estímulo-resposta são obtidas informações estruturais do material.

### 3.2.8 - Ensaios de colorimetria

Os ensaios de colorimetria foram conduzidos em um espectrofotômetro, onde amostras de filmes de 3 cm X 5 cm X 250  $\mu$ m foram especificadas segundo o sistema de cores MUNSSELL.

## CAPÍTULO 4 - RESULTADOS, TRATAMENTO DOS DADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão analisados os resultados dos diferentes ensaios realizados em filmes (ensaio mecânicos, perda de peso, temperatura de transição vítrea e colorimetria) e fibras revestidas (ensaio mecânicos).

Valores de módulo de elasticidade (2.5 %) foram ajustados segundo modelo de Arrhenius para previsão do tempo de vida útil do material polimérico. Tensão média de fibras foram analisadas em função do tempo de envelhecimento para avaliar o grau de proteção do material envelhecido. Dados de perda de peso de filmes mostram o grau de absorção do material frente o ambiente úmido, visto que a fibra óptica é altamente sensível à corrosão pela água. Tentou-se detectar variações da temperatura de transição vítrea com o envelhecimento do material, e quantificar variações na cor de materiais envelhecidos.

#### 4.1 - ENSAIOS MECÂNICOS EM FILMES

O resultado dos ensaios mecânicos em filmes oferecem dados de tensão de ruptura, alongação e módulo de elasticidade. Estes foram dispostos em gráficos, em função do tempo de envelhecimento, figuras 4.1 (LMPI 3/2), 4.2 (CN) e 4.3 (CI). Os filmes apresentaram como comportamento geral um aumento na tensão de ruptura e diminuição na alongação, (consequentemente um aumento no módulo de elasticidade) com aumento da temperatura e ao longo do tempo. As flutuações apresentadas pelos dados de alongação e tensão de ruptura em função do tempo de envelhecimento têm sido observadas em trabalhos que envolvem envelhecimento [36].

A principal causa do aumento do módulo foi atribuído a um processo contínuo de pós cura termicamente ativado, causando o aumento da densidade de ligações cruzadas, principalmente em ramificações inicialmente livres, tornando o material mais rígido e frágil. A análise dos dados foi feita em termos de módulo de elasticidade à 2,5% de alongação que apresenta uma tendência ordenada com o tempo de degradação e temperatura, figuras 4.1, 4.2 e 4.3 (gráfico A). Devido ao material apresentar uma cinética de degradação no início do envelhecimento diferente por perda de voláteis (gráfico A), optou-se por desprezar o valor do módulo inicial, elevando o coeficiente de correlação à valores próximos de 1,0. Estabeleceu-se arbitrariamente como critério conservador do valor do módulo no ponto crítico como sendo duas vezes o valor do módulo inicial.

Conceitualmente cada material apresenta um ponto crítico específico que deve ser obtido à partir de dados reais de utilização. Neste trabalho à partir do critério proposto, para cada temperatura de teste foi obtido um tempo crítico ( $t^*$ ).

Os valores de tempo crítico foram analisados segundo o modelo de Arrhenius, figuras 4.4 (LMPI 3/2), 4.5 (CND), e 4.6 (CI).

$$\log (t^*) = A + B \frac{1}{T} \quad (25)$$

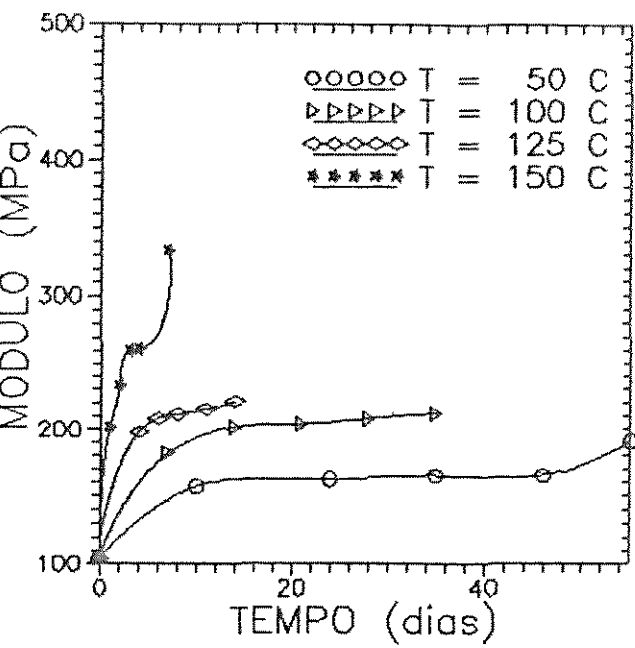


GRAFICO A

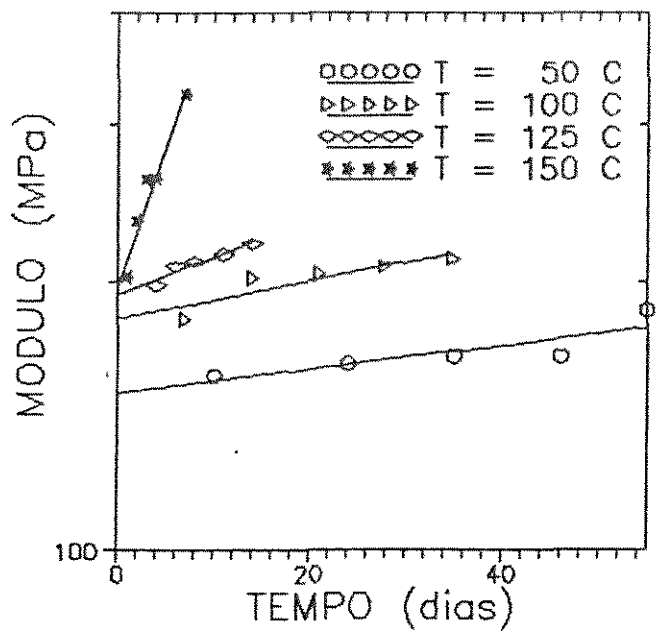


GRAFICO B

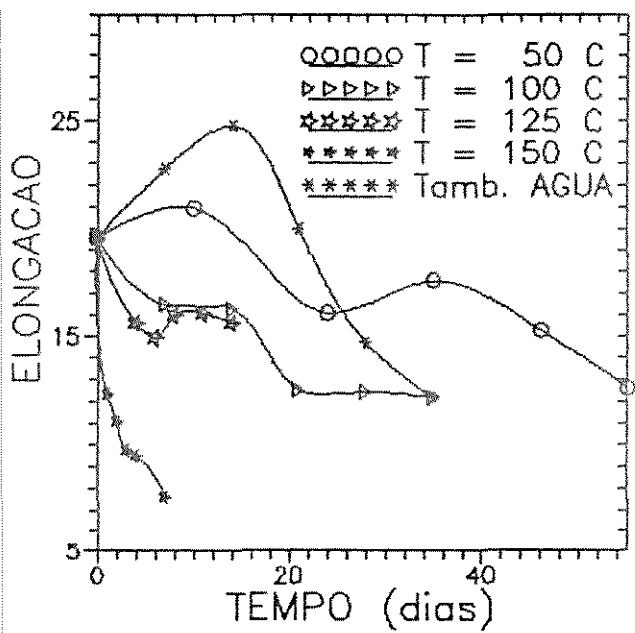


GRAFICO C

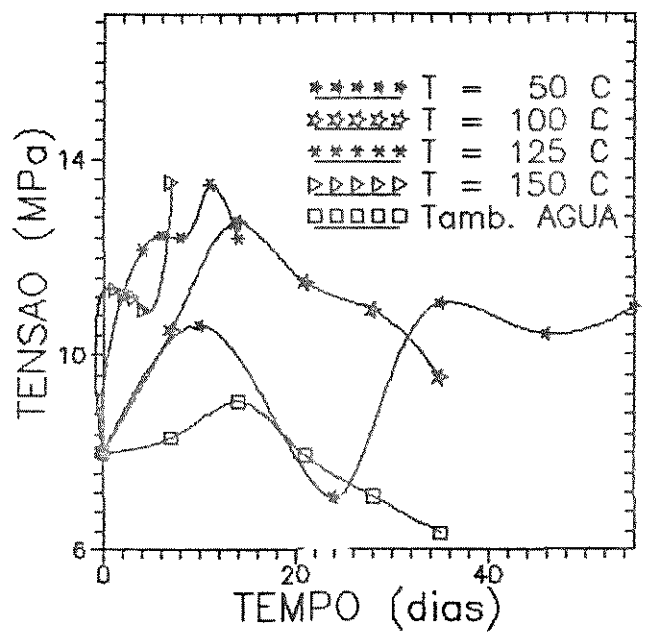


GRAFICO D

Figura 4.1 - Propriedades mecânicas de filmes LMPI 3/2 em função do tempo de envelhecimento.

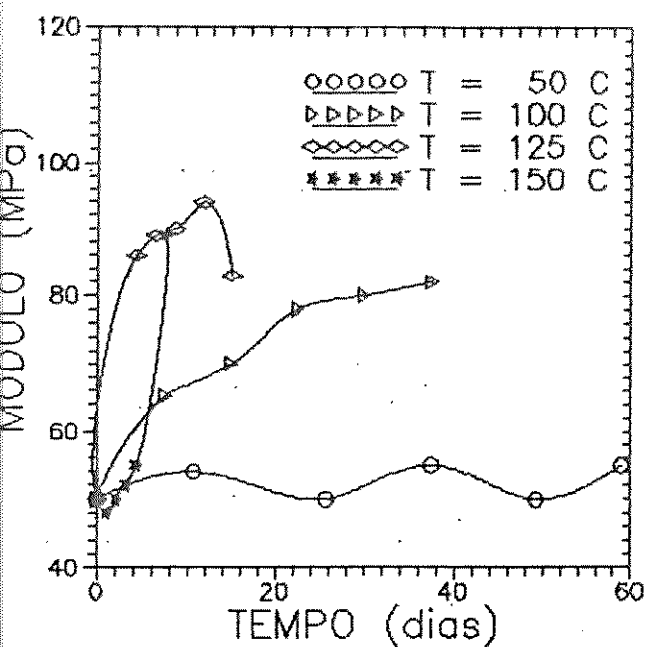


GRAFICO A

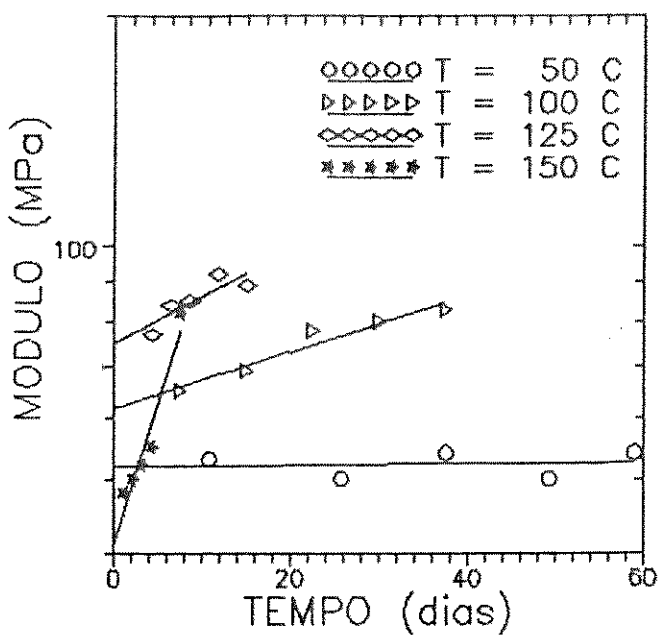


GRAFICO B

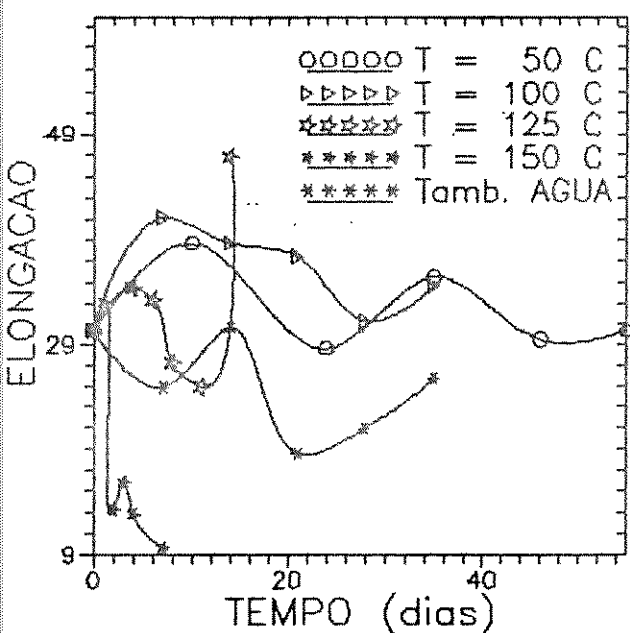


GRAFICO C

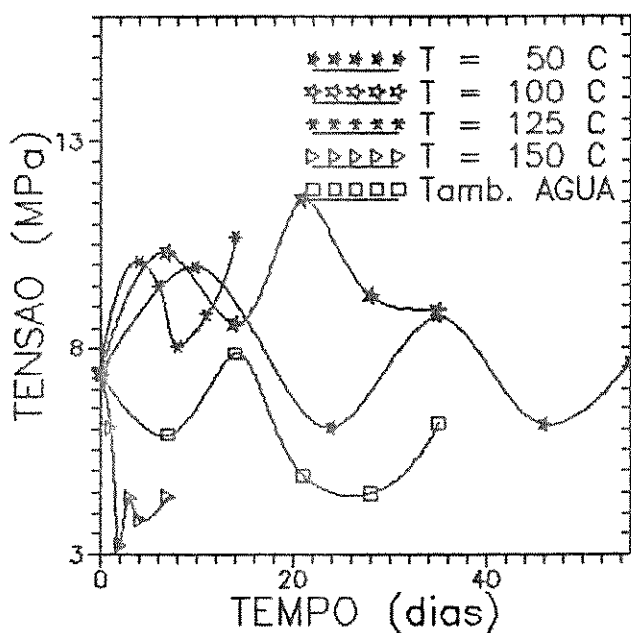


GRAFICO D

Figura 4.2 - Propriedades mecânicas de filmes CN em função do tempo de envelhecimento.



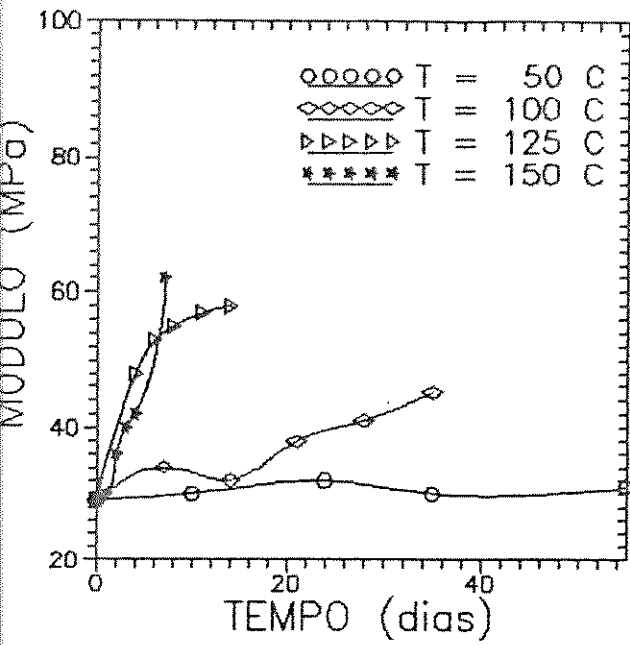


GRAFICO A

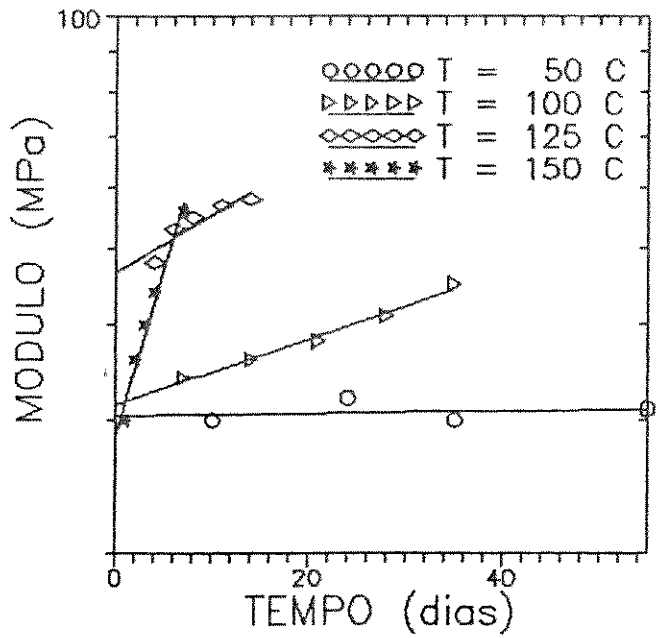


GRAFICO B

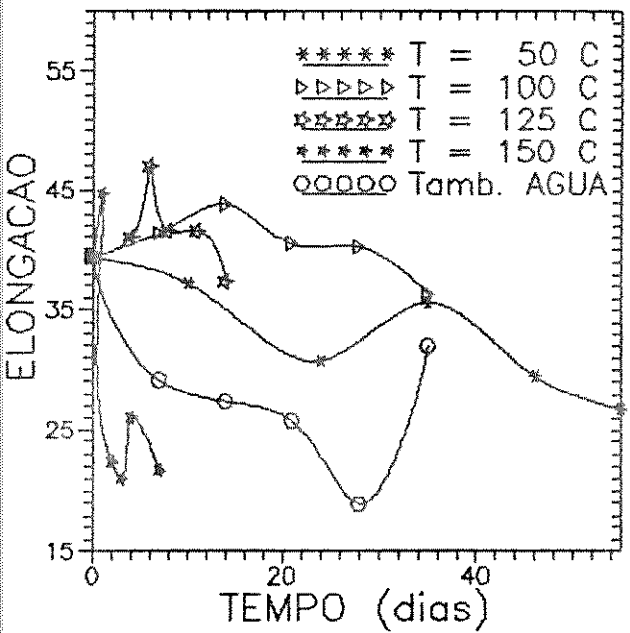


GRAFICO C

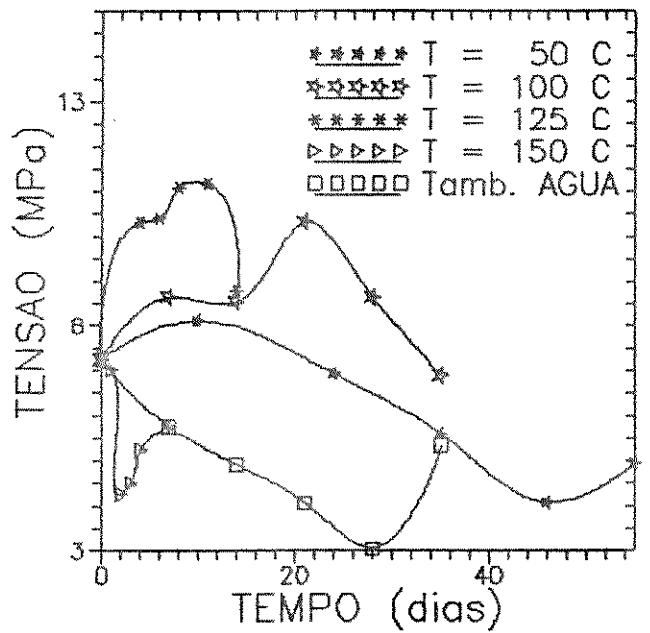


GRAFICO D

Figura 4.3 - Propriedades mecânicas de filmes CI em função do tempo de envelhecimento, para diferentes temperaturas (filmes CI).

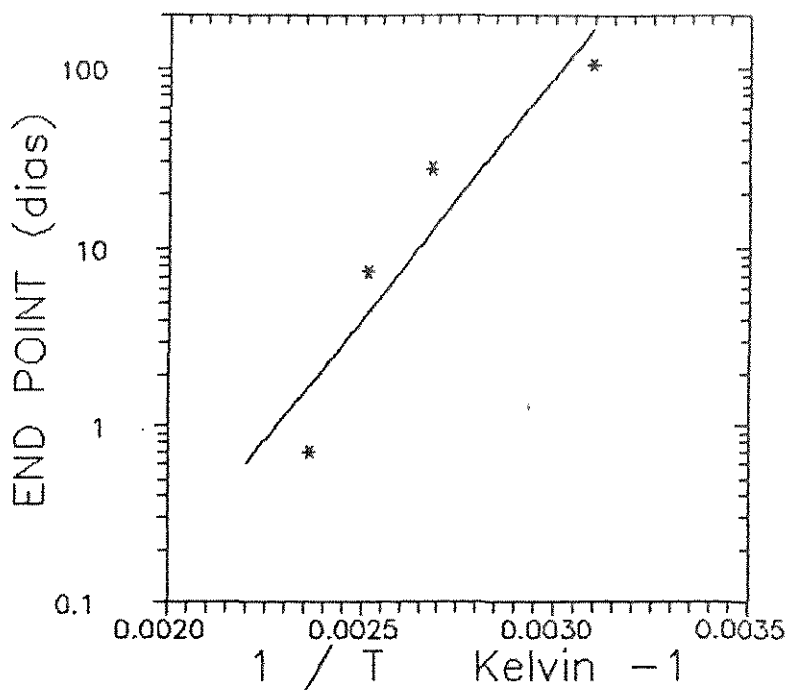


Figura 4.4 - Tempo crítico em função da temperatura, para filmes LMPI 3/2.

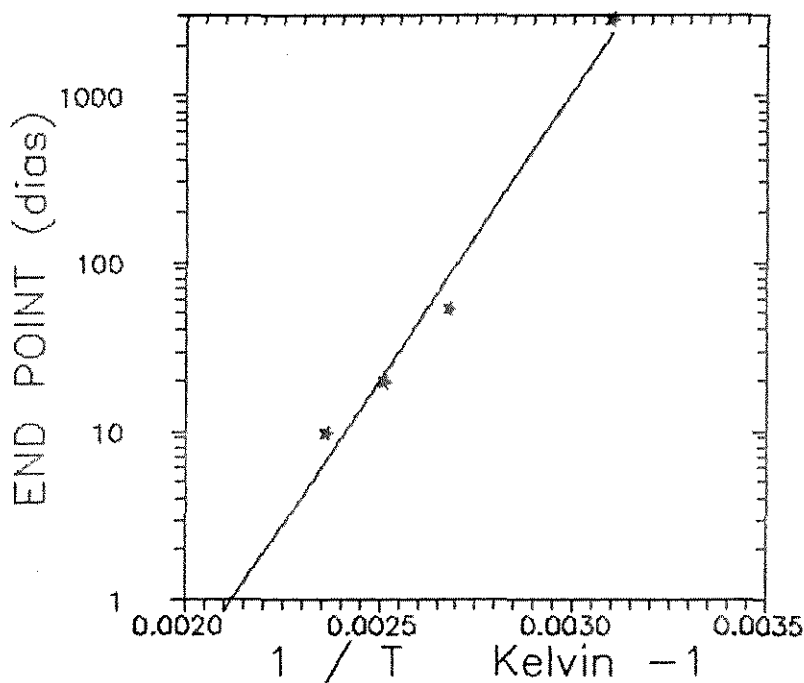


Figura 4.5 - Tempo crítico em função da temperatura, para filmes CN.

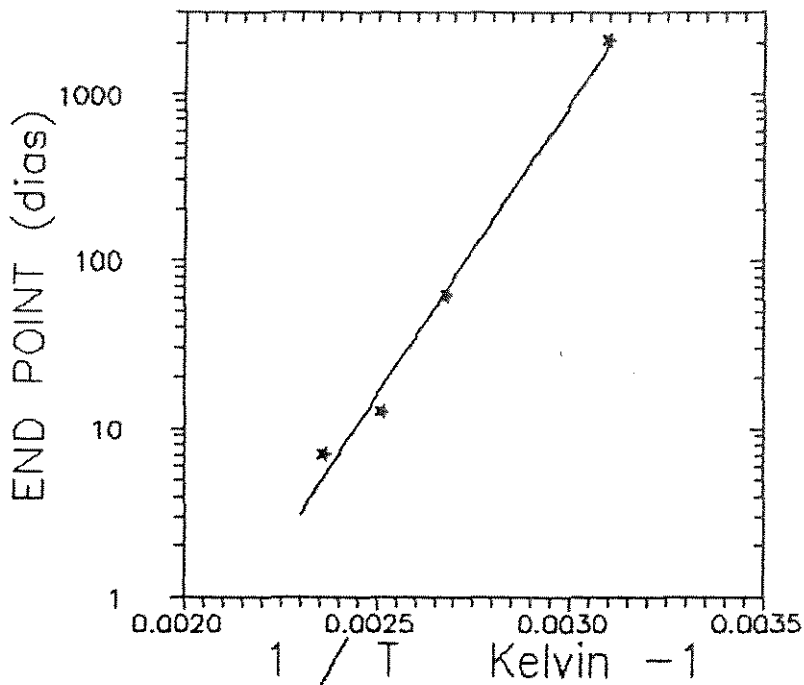


Figura 4.6 - Tempo crítico em função da temperatura, para filmes CI

A degradação do material polimérico está sendo tratada como um conjunto de reações, cuja taxa pode ser determinada pela taxa da reação mais lenta. A equação de Arrhenius, que tem origem empírica, leva ao conceito de uma energia de ativação, uma barreira energética que deve ser superada para chegar ao equilíbrio. Se a energia térmica pode ser suplantada pela ativação, a probabilidade de se atingir esta energia deve ser computada pela estatística de Maxwell-Boltzmann, e a equação de Arrhenius então se segue. A equação de Arrhenius analisa cineticamente um processo pela medida da taxa na qual ocorre e pode ser expressa por :

$$\log \text{ taxa} = \log (\text{constante}) - E_a / (2.303 RT) \quad (26)$$

sendo que 2,303 é a conversão do logaritmo de base 10 para

logaritmo natural. A energia de ativação deve ser obtida da inclinação da reta. Com relação ao presente trabalho a inclinação B (equação 24) teria o seguinte valor:

$$B = - E_a / (2,303 R) = 2567.98 \quad (\text{LMPI } 3/2) \quad (27)$$

$$= 3443.43 \quad (\text{CND}) \quad (28)$$

$$= 3491.61 \quad (\text{CI}) \quad (29)$$

Os valores encontrados para as energias de ativação dos processos de degradação são: 12.43 (LMPI 3/2), 15.76 (CND), e 15.98 Kcal/gmol (CI).

Grune e Talarico [30] apresentaram valores de energia de ativação para os seguintes processos de degradação:

- jaquetas de PVC à 98% RH, usando a como solubilidade em THF como critério de ponto crítico,  $E_a = 19.19$  kcal/mo

- tubos de PE à 98% RH, usando 70% de alongação como critério de ponto crítico,  $E_a = 2.81$  Kcal/mol

- filmes de PET à 98 + 2% RH, usando 20% de alongação como critério de ponto crítico,  $E_a = 29.49$  Kcal/mol

Com relação aos três diferentes materiais em questão, filmes obtidos à partir de resina comercial nacional apresentaram menor perda de propriedades mecânicas quando submetido à diferentes e crescentes temperaturas e ao longo do tempo. Em seguida temos o filme comercial importada e, por fim, a formulação LMPI 3/2; esta última apresentou uma grande perda das propriedades quando envelhecida. Este efeito pode ser atribuído à baixa eficiência na síntese dos oligômeros, resultando em muitas cadeias sem terminação acrilato, isto é, ramos da rede termofixa soltos agindo

como plastificante de cadeias.

Das propriedades aqui estudadas, tensão de ruptura, alongação na ruptura e módulo de elasticidade, a única que se adaptou ao modelo de Arrhenius foi o módulo de elasticidade, o que foi muito oportuno uma vez que esta é a propriedade mais representativa em revestimentos de fibra óptica, pois é a responsável pela proteção da fibra contra forças externas.

As curvas de módulo em função do tempo de envelhecimento apresentaram uma maior taxa de variação no início, por isto sua linearização foi feita desconsiderando-se o valor inicial desta propriedade para todas as temperaturas. Este efeito foi associado a perda de voláteis (monômeros residuais, fotoiniciador, isto é porções não reagidas), apresentando um enrijecimento inicial rápido seguido de uma cinética mais lenta, que pode ser representada pelo modelo de Arrhenius.

Para previsão do tempo de vida útil de um material, é necessário prever o valor da propriedade no ponto crítico de sua utilização. No presente trabalho se fez uma estimativa conservadora deste valor crítico como sendo o tempo necessário para que o módulo dobre em relação ao seu valor inicial, critério este adotado por Cutler [28].

As figuras 4.4 (LMPI 3/2), 4.5 (CN) e 4.6 (CI) apresentam a variação do tempo crítico com a temperatura. Para valores de  $T = 25^{\circ}\text{C}$ . Por extrapolação da reta, obteve-se valores de "tempo de vida útil" de 2 anos para filme LMPI 3/2, 49 anos para filmes CN e 42 anos para filmes CI.

Uma comparação dos valores obtidos com dados de literatura é apresentada nas tabelas 4.1 e 4.2.

MATERIAL	Tensão (MPa) de ruptura	Alongamento	Módulo (MPa) 2,5%
Silicone Uretano Acrilato	0,48	20	2,2
RTV Silicone	24,5	160	1,4
Poliuretano Acrilato	0,34	35	1,4
Intermediário I	8,27	40	41,4
Intermediário II	10,3	40	52,8
CN	7,25	30	50
CI	7,25	39	29
LMPI 3/2	8,00	20	104

Tabela 4.1 - Propriedades mecânicas de revestimentos fotocuráveis do presente trabalho e dados de literatura [28].

MATERIAL \ Tempo para dobrar o módulo	T amb.	T=54 °C	T=88 °C	T=125 °C
Silicone Uretano Acrilato	----	>100anos	10 anos	>9 meses
RTV Silicone	----	>100anos	>10 anos	>9 meses
Poliuretano Acrilato	5 anos	5 meses	2semanas	mudança rápida
Intermediário I	50 anos	8 anos	8 meses	1 mês
Intermediário II	50 anos	8 anos	8 meses	1 mês
CN	49 anos	5 anos	6 meses	22 dias
CI	43 anos	4 anos	5 meses	17 dias
LMPI 3/2	2 anos	4 meses	21 dias	5 dias

Tabela 4.2 - Previsão de tempo de vida útil de revestimentos fotocuráveis do presente trabalho e dados de literatura [28].

A tabela 4.1 mostra que os valores das propriedades mecânicas dos materiais CN e CI encontram-se na mesma faixa dos materiais comerciais da literatura, utilizando o mesmo critério de tempo crítico de degradação. Dados de tempo de vida útil obtidos no presente trabalho também estão próximos dos valores de Cutler [28], o que oferece uma maior segurança quanto aos testes realizados e aos resultados encontrados. O filme LMPI 3/2 apresentou um módulo de elasticidade sensivelmente maior que os demais materiais, bem como "tempo de vida útil" bem abaixo dos valores encontrados para os outros materiais. Um dos fatores relevantes para o ocorrido provém do desconhecimento das demais formulações. Outro fator provém da falta de controle do processo de síntese, que pode ser confirmada pelos diferentes valores de viscosidade e resultados de ensaios mecânicos em filmes provenientes de uma mesma formulação [1,2].

Enquanto a exposição de filmes a temperaturas acima da ambiente tende a aumentar o módulo do material, o ambiente úmido (banho) tende a diminuir os valores de módulo. Em 100 dias de banho a temperatura ambiente os filmes chegaram a 74% (LMPI 3/2), 30% (CN), e 58% (CI) dos valores de módulo inicial.

#### 4.2 - ENSAIOS MECÂNICOS EM FIBRAS

Ensaio mecânicos em fibras foram correlacionados por estatística de Weibull, 50 ensaios em fibras são dispostos em gráfico segundo probabilidade acumulada de fratura. As figuras 4.7

(LMPI 3/2), 4.8 (CN) e 4.9 (CI) apresentam diagramas de Weibull para alguns dos diferentes tratamentos de envelhecimento: (1) fibras de controle, sem tratamento; (2) após 7 dias a 150°C; (3) após imersão em água por 28 dias a 25°C; (4) fibra anterior submetida a 24 horas com 740 mm Hg de vácuo; e (5) após imersão em água por 100 dias a 25°C.

As fibras de controle apresentam uma distribuição estreita de tamanho de fissuras, característica de fibras de alta resistência.

O acondicionamento de fibras a diferentes temperaturas levou a um pequeno deslocamento da curva de Weibull para a direita em alguns filmes o que pode ser evidenciado pelas fibras expostas a 150 °C por 7 dias, que foi o mais alto grau de envelhecimento a que se chegou.

As fibras imersas em água apresentaram baixa tensão média de ruptura. A imersão em água tem um efeito drástico na resistência da fibra, o que é enfatizado pelas fibras imersas por 100 dias em água. Este efeito está associado à presença de água acumulada no revestimento e na sua interface com a fibra de vidro acelerando o crescimento das falhas na superfície da fibra (corrosão sob tensão).



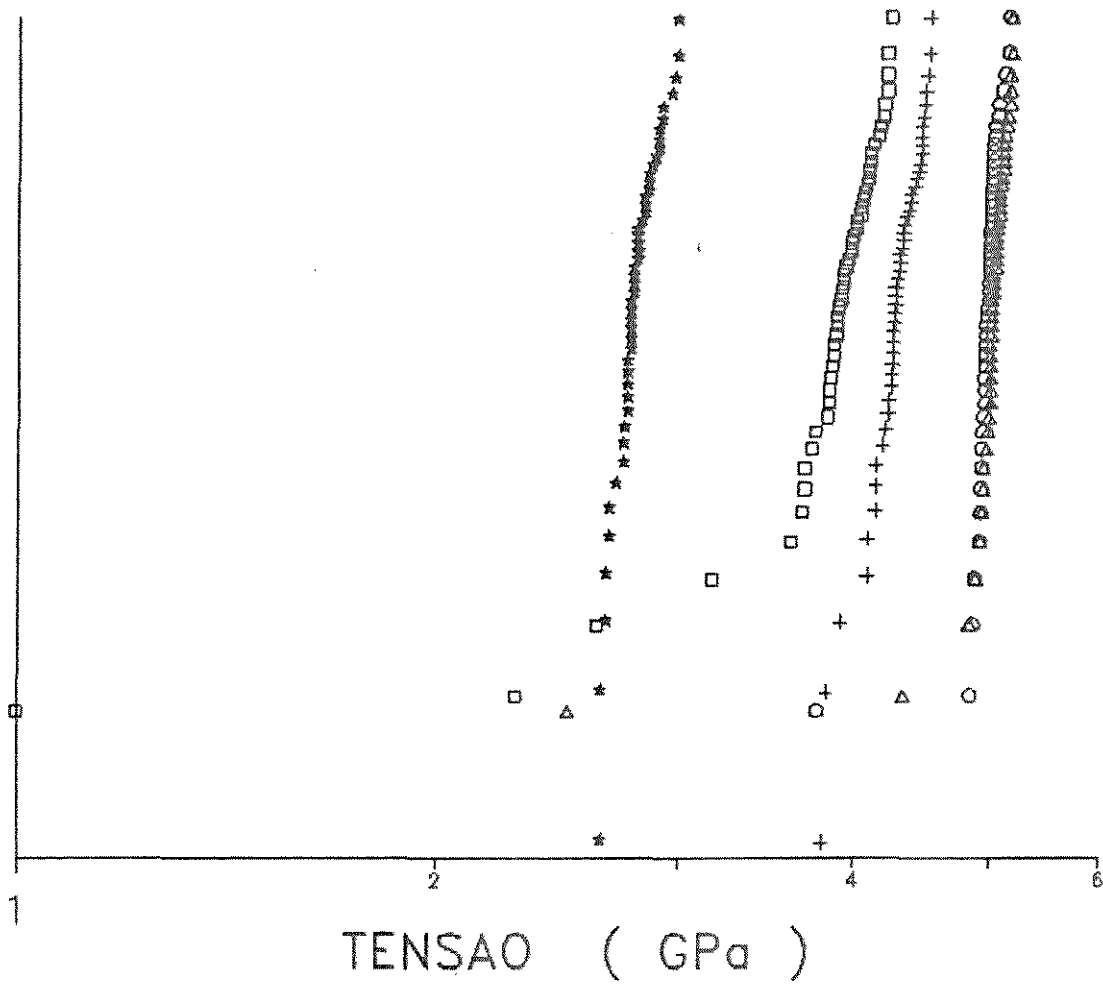


Figura 4.7 - Diagrama de Weibull para fibras com diferentes tratamentos de envelhecimento (revestida com resina LMPI 3/2).

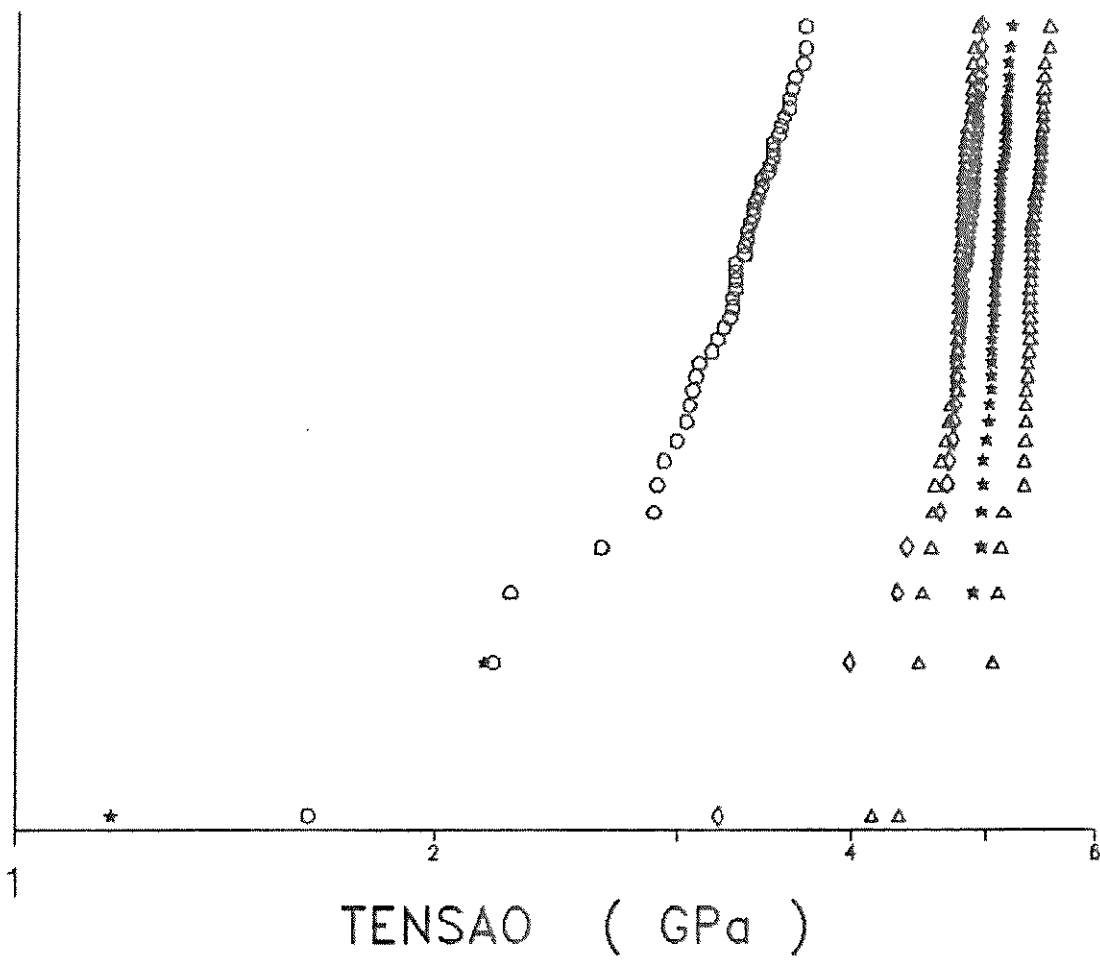


Figura 4.8 - Diagrama de Weibull para fibras com diferentes tratamentos de envelhecimento (revestida com resina CND).

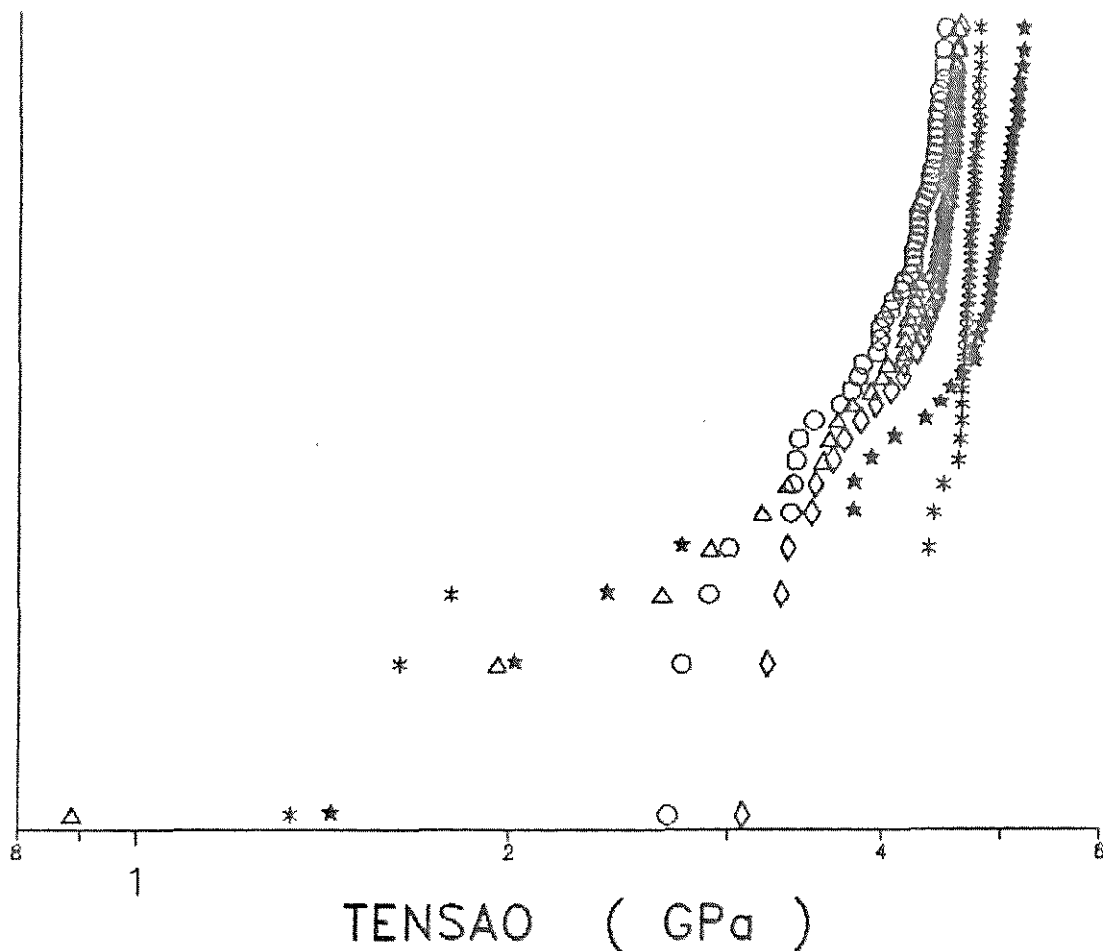


Figura 4.9 - Diagrama de Weibull para fibras com diferentes tratamentos de envelhecimento (revestida com resina CID).

Em estudos similares Proctor et alii [35] verifica que para fibras descobertas, a resistência não é afetada pela água durante o envelhecimento, mas depende somente do nível de água da atmosfera no momento do ensaio de tensão. Como no caso da fibra recoberta, o vidro não está diretamente em contato com a atmosfera durante o teste de tensão, sua resistência deve ser mais sensível ao nível de umidade da camada orgânica do que da atmosfera de

teste. Portanto, a redução da resistência observada na fibra recoberta se deve provavelmente a água absorvida durante o envelhecimento em água que interage com a sílica, sob influência da carga aplicada durante o teste de tensão. Este comportamento pode ser comprovado pela aplicação de vácuo na fibra, que retirando água do revestimento e da superfície da fibra, recupera parcialmente a resistência mecânica. A fibra 4 (figura 4.7) mostra que isto ocorreu pois sua resistência mecânica se encontra entre os valores da fibra 3 (figura 4.7), sem tratamento a vácuo e a fibra de controle.

Uma vez que o teste de tensão leva apenas alguns segundos, a reação tensão ativada deve ser mais sensível a água disponível na interface vidro-polímero do que a umidade contida na camada orgânica. Assim o tempo de vida útil de uma fibra revestida será influenciada principalmente pelo grau de proteção do filme contra a permeação da umidade ambiente.

O agente agressivo ao vidro é a umidade, ou seja, quando o filme de revestimento não conseguir isolar a fibra do ambiente, esta será atacada pela umidade. Enquanto isso, o fator limitante da resistência da fibra será a capacidade do filme polimérico de isolá-la do ambiente úmido.

As figuras 4.10 (LMPI 3/2), 4.11(CND) e 4.12(CI) mostram a tensão média para todos os tratamentos de envelhecimento inclusive os citados acima, podendo ser confrontado o efeito de diferentes temperaturas e o efeito da água na resistência da fibra. A exposição do material a água leva a acentuadas variações na tensão média, chegando a valores de 60% da tensão média inicial. A exposição a diferentes temperaturas leva a um pequeno acréscimo da

tensão média na ordem de até 8%. valores de tensão média em função do tempo de envelhecimento encontram-se tabelados no apêndice, tabela A.

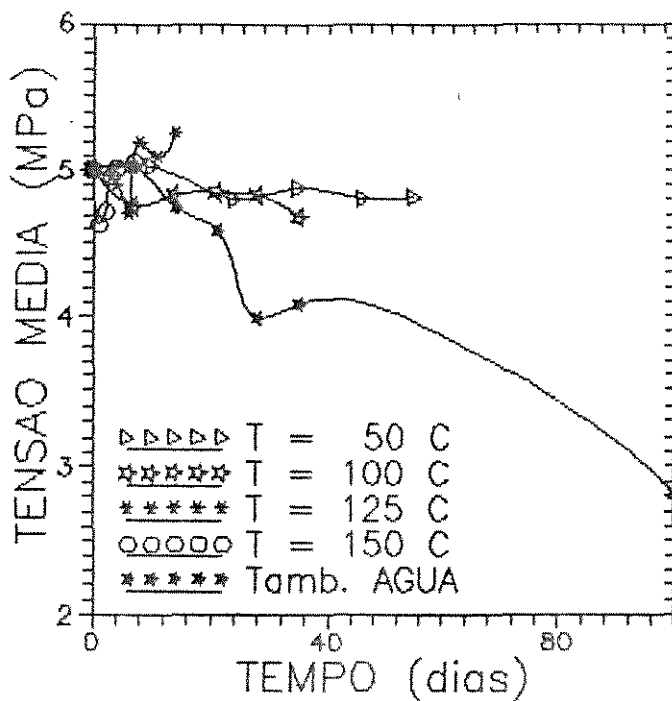


Figura 4.10 - Tensão média de fibras em função do tempo de envelhecimento, para diferentes tratamentos (LMPI 3/2).

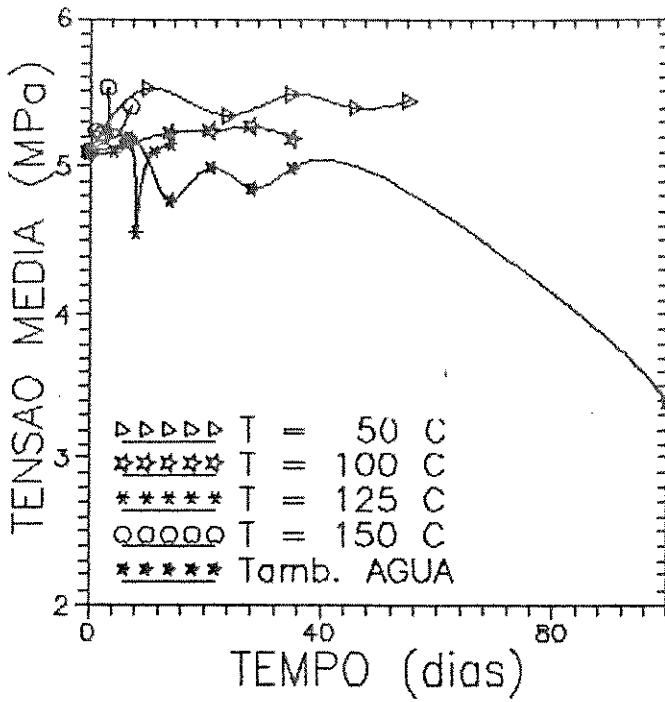


Figura 4.11 - Tensão média de fibras em função do tempo de envelhecimento, para diferentes tratamentos (CCND)

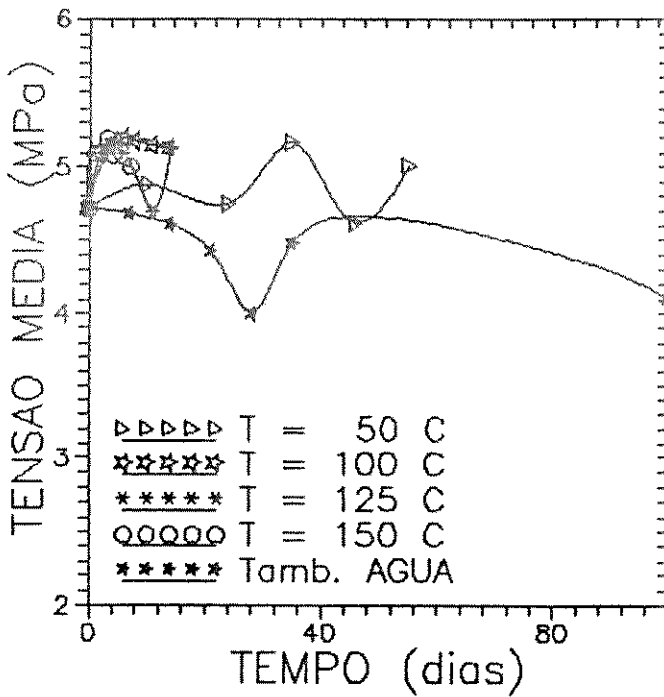


Figura 4.12 - Tensão média de fibras em função do tempo de envelhecimento, para diferentes tratamentos (CID).

## 4.3 - ANÁLISE DE PERDA DE PESO EM FILMES

O ensaio de absorção de água seguiu a norma ANSI/ASTM D570-77.

FILME	CN	CI	LMPI 3/2
% ganho de peso	3	-0.5	2
% perda de peso	4	0.3	2,5
% material extraído	0.8	0.9	0,2

Tabela 4.3 - Dados de perda de peso de filmes não envelhecidos

Grau de envelhecimento em horas ( LMPI 3/2 )	0	24	48	72	96	168
% ganho de peso	1.5	-0.9	-0.7	-1.3	-0.5	-2.3
% perda de peso	2.1	5.5	4.6	3.9	4.7	2.9
% material extraído	0.72	6.3	5.3	5.4	5.2	5.2

Tabela 4.4 - Dados de perda de peso de filmes LMPI 3/2 envelhecidos.

A análise de perda de peso foi feita da seguinte maneira: O material foi acondicionado a 50% RH e temperatura ambiente, obtendo peso A; em seguida foi mantido por 24 horas em água a temperatura ambiente, peso B; retornou então à condição inicial por mais 24 horas (50% RH - temperatura ambiente), peso C. A diferença (B-A) foi denominada % de ganho de peso, A diferença

(B-C), % de perda de peso, e a diferença (C-A), % de material extraído.

A tabela 4.3 compara a sensibilidade dos três materiais em estudo, enquanto a tabela 4.4 apresenta a variação da sensibilidade a água de um material com o tempo de envelhecimento.

Ensaio de absorção em filmes LMPI 3/2 e CN revelam uma % de ganho de peso sensivelmente mais alta que a do material importado o que é um inconveniente, visto que o vidro sofre uma ação corrosiva da água. Os valores de % de perda no entanto, revelam que este processo é reversível, revelando uma alta sensibilidade destes materiais ao ambiente. Esta alta sensibilidade pode ser evidenciada pela acentuada faixa de deslocamento das curvas de Weibull (figuras 4.7 e 4.8) em relação às curvas do material importado (figura 4.9).

Os filmes envelhecidos apresentam valores negativos de ganho de peso em relação ao material não envelhecido, isto é, esta havendo extração de material dos filmes expostos a água. Isto vem de acordo com o deslocamento das curvas de Weibull 2 para a direita (figuras 4.8 e 4.9). O fato do mesmo não ocorrer com as fibras LMPI 3/2 (figura 4.7, fibra 2) é atribuído ao baixo teor de umidade no revestimento mesmo quando não envelhecido.



#### 4.4 - ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA

O ensaio de DMTA foi realizado com a intenção de se detectar variações de  $T_g$  de filmes, com o envelhecimento, visto que resinas epoxi apresentaram variações em  $T_g$  com o tempo de envelhecimento [37].

Filmes produzidos à partir de resina LMPI 3/2 apresentaram dois valores de  $T_g$ . Estes valores não são influenciados pelo grau de envelhecimento, como pode ser visto pelas figuras 4.13 e 4.14.

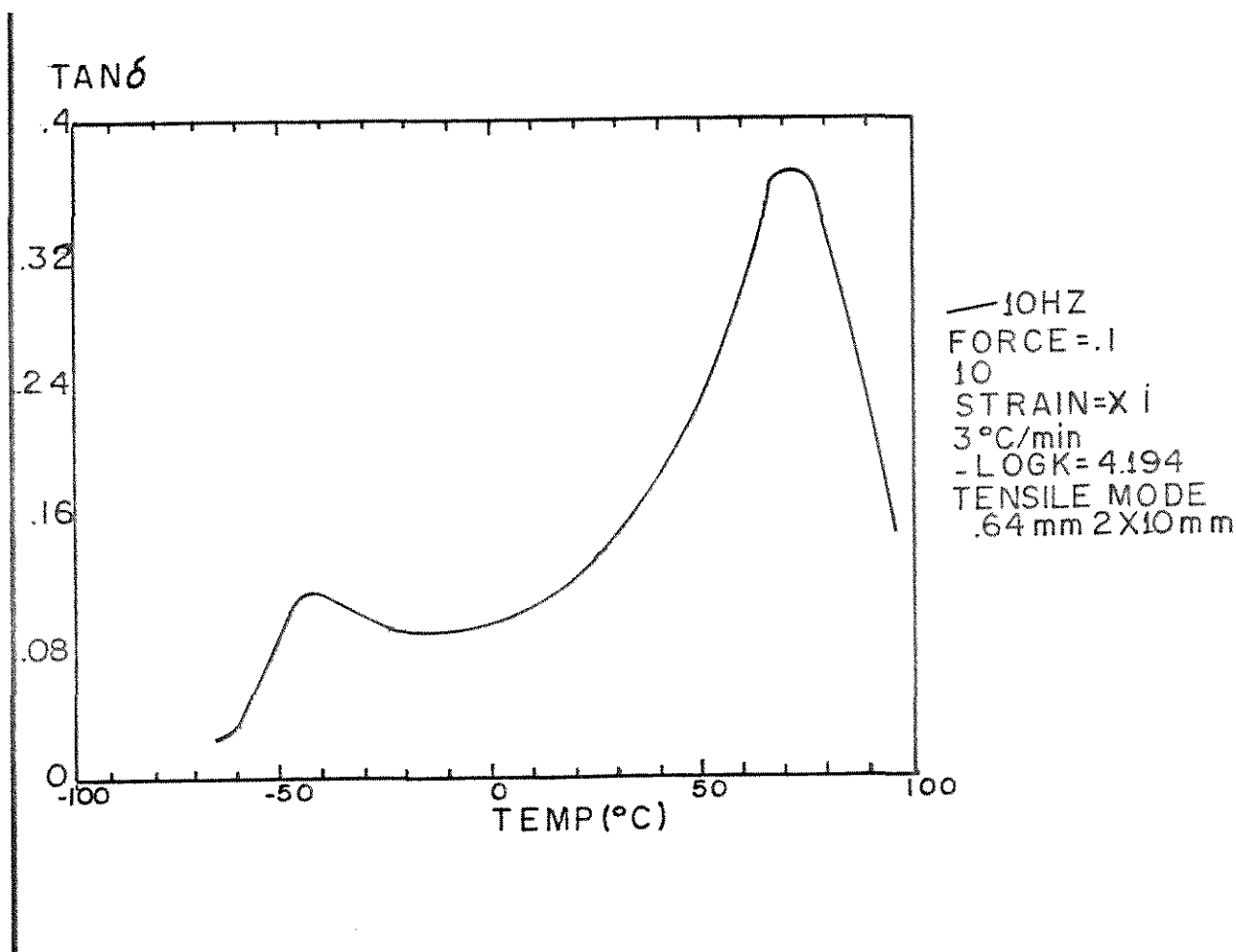


Figura 4.13 - DMTA de filme LMPI 3/2 não envelhecido.

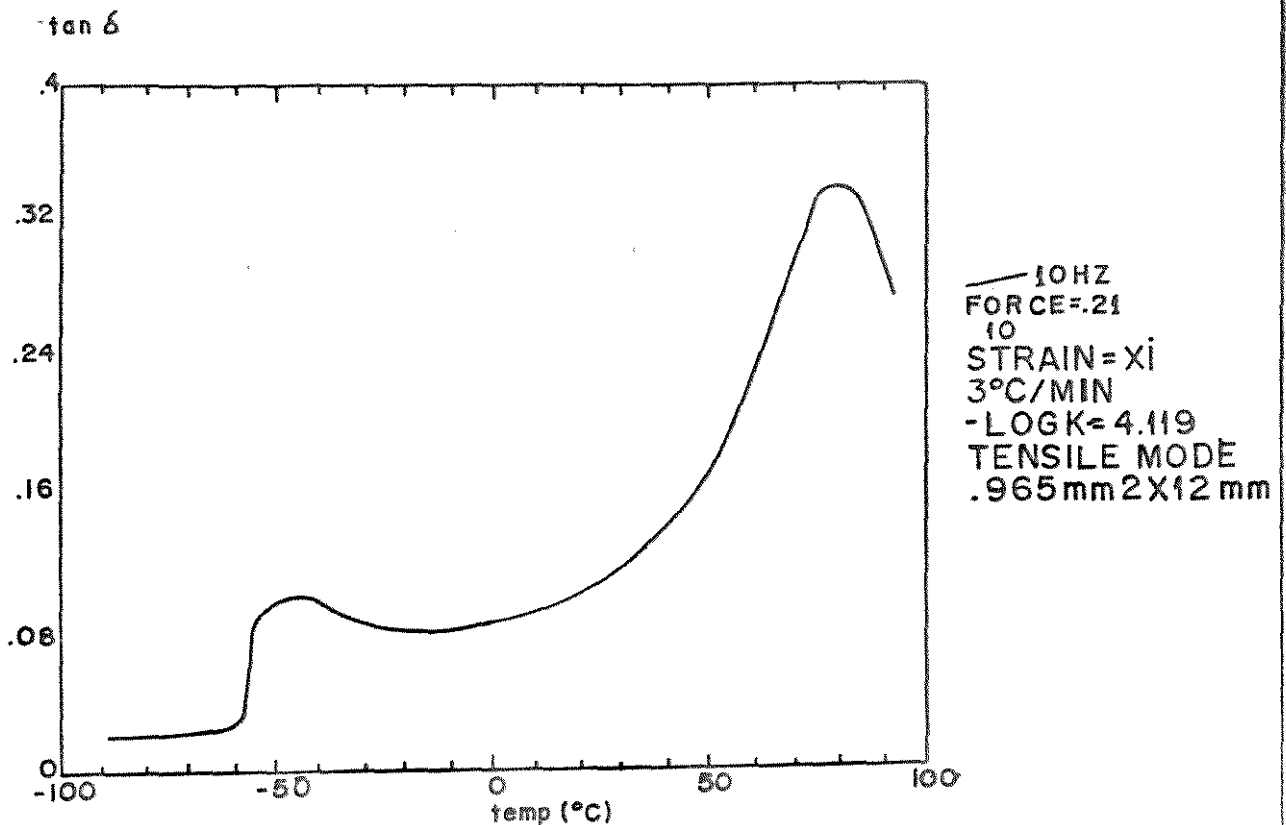


Figura 4.14 - DMTA de filme LMPI 3/2 envelhecido a 100°C por 21 dias.

Devido ao alto grau de reticulação dos filmes após a cura, o aumento de ligações cruzadas durante o envelhecimento não foi suficiente para alterar fortemente os valores de Tgs, houve apenas uma pequena variação em relação ao alto grau de degradação do material envelhecido.

O filme LMPI 3/2 apresentou dois valores de Tg, o que já era esperado uma vez que a resina é composta basicamente de dois oligômeros diferentes.

## 4.5 - COLORIMETRIA

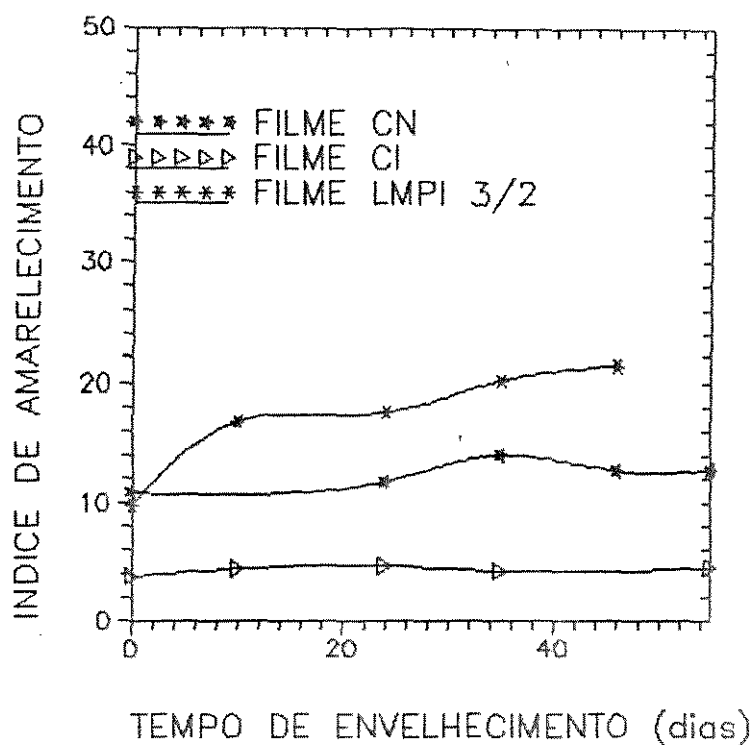


Figura 4.15 - Índice de amarelecimento em função do tempo de envelhecimento a 50°C.

Os ensaios de colorimetria foram realizados no sentido de quantificar as variações em cor decorridas do processo de degradação. Exposição do filme a baixas temperaturas (50°C) apresentam pequenas variações em cor, sendo esta mais sensível em filmes LMPI 3/2. Exposição a 125°C mostrou maiores inclinações da curva, sendo que à esta temperatura foi o filme CI que apresentou

maior sensibilidade à variação na cor.

A variação do índice de amarelecimento foi estabelecida por ensaios de colorimetria segundo norma ASTM-D1925 e ASTM-E313.

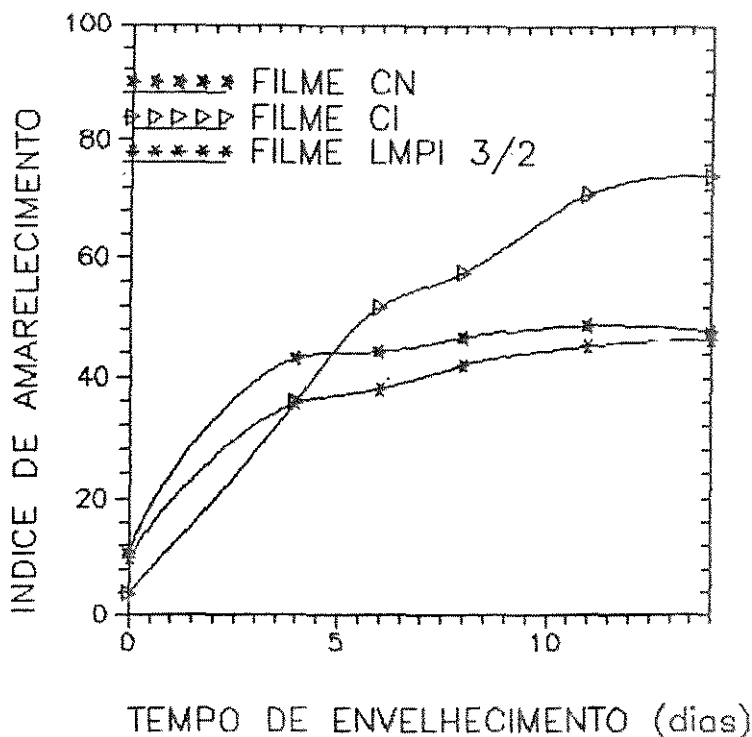


Figura 4.16 - Índice de amarelecimento em função do tempo de envelhecimento a 125°C.

O filme CI que apresentou maior variação em cor foi o que apresentou degradação mais lenta, o que leva a afirmar que a colorimetria não acompanha o processo de degradação como um todo, mas acompanha um dos processos desencadeados, podendo ser analisada com mais profundidade quando a apresentação visual do material for relevante.

## CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Foi desenvolvida uma metodologia de ensaios para determinação do tempo de vida útil de um material polimérico fotocurável. Devido ao material ser utilizado como revestimento de fibra óptica, confinado em cabos isolados da luz solar, optou-se por simular seu envelhecimento por exposições isotérmicas a diferentes temperaturas e avaliar o efeito da umidade no filme e na fibra revestida.

O material foi envelhecido isotermicamente em estufa a 50°C (55 dias), 100°C (35 dias), 125°C (14 dias), 150°C (7 dias) e em banho a 25°C (100 dias). O envelhecimento foi monitorado a partir de testes mecânicos.

As propriedades mecânicas dos filmes foram dispostas em gráficos em função do tempo de envelhecimento, mas apenas o módulo de elasticidade (2,5 %), uma propriedade muito representativa em revestimentos de fibra óptica se ajustou a uma reta. Assim, para cada temperatura de ensaio foi determinado um tempo crítico de

envelhecimento, que por sua vez se ajustou ao modelo de Arrhenius e, por extrapolação, foi determinado o tempo crítico de envelhecimento do material na temperatura ambiente.

Foi obtido valores de "tempo de vida útil" a 25°C de 2 anos para filme LMPI 3/2, 49 anos para filmes CN e 42 anos para filmes CI. O filme LMPI 3/2 apresentou um módulo de elasticidade sensivelmente maior que os demais materiais, bem como "tempo de vida útil" bem abaixo dos valores encontrados para os outros materiais. Um dos fatores relevantes para o ocorrido provém do desconhecimento das demais formulações. Outro fator provém da falta de controle do processo de síntese, que pode ser confirmada pelos diferentes valores de viscosidade e resultados de ensaios mecânicos em filmes provenientes de uma mesma formulação [1,2].

Enquanto a exposição de filmes a temperaturas acima da ambiente tende a aumentar o módulo do material, o ambiente úmido (banho) tende a diminuir os valores de módulo. Em 100 dias de banho a temperatura ambiente os filmes chegaram a 74% (LMPI 3/2), 30% (CN), e 58% (CI) dos valores de módulo inicial.

O efeito dos diferentes tratamentos realizados em fibra foi avaliado segundo ensaios de tração, onde a tensão média das fibras, obtida pelo modelo de Weibull, foi disposta graficamente em função do tempo de envelhecimento.

A fibra óptica revestida não se apresentou sensível a altas temperaturas, apresentando apenas um pequeno aumento na sua resistência devido a menor proporção de umidade no interior do polímero.

O ambiente úmido mostrou uma drástica perda de resistência devido a maior proporção em umidade na interface revestimento - vidro, acelerando o crescimento das trincas na superfície do vidro quando associado a esforços de tração (corrosão sob tensão). A aplicação de 24 horas de 740 mmHg de vácuo em fibras com 28 dias de exposição a água, mostrou uma pequena recuperação da tensão média da fibra de 3% em média.

A análise de perda de peso em filmes revela uma maior sensibilidade a água dos filmes nacionais em relação ao importado. O ensaio de perda de peso em filmes envelhecidos mostra um aumento crescente de % de material extraído com o tempo de envelhecimento.

Os ensaios de colorimetria quantificaram as variações em cor visualmente detectadas durante o processo de degradação.

Os ensaios de DMTA apenas detectaram uma pequena variação dos Tgs para um alto grau de envelhecimento. O filme LMPI 3/2 apresentou dois valores de Tg devido a resina ser composta basicamente de dois oligômeros diferentes.

## CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1 - Estudos de alternativas de síntese para elevar a estabilidade térmica temporal da resina LMPI 3/2.

2 - Estudo do mecanismo químico de degradação.

3 - Estudo da degradação em tempos curtos para avaliar a cinética no mesmo tempo.

4 - Estudo do efeito de diferentes ambientes nas propriedades mecânicas de fibras ópticas armazenadas com e sem tensão.

5 - Estudo da permeabilidade ao vapor de água e absorção de água bem como de outros ambientes químicos e a sua relação com a proteção das propriedades mecânicas das fibras.

6 - Avaliação da sensibilidade do critério utilizado, ou seja da modelagem de Arrhenius



## BIBLIOGRAFIA

1 - MALDONADO, L. Síntese, caracterização e aplicação de resinas fotocuráveis para revestimento de fibras ópticas. Tese de mestrado em Engenharia Química. UNICAMP, 1986.

2 - SANCHES, M. P. R. Avaliação e controle da estabilidade de armazenamento de compostos fotocuráveis tipo um componente para revestimento de fibras ópticas. Tese de mestrado em Engenharia Química, UNICAMP, 1989.

3 - ECCLESTON, D. J. Environmental Testing of Coated Optical Fibers. Wire Technology, :114 - 116, May 1982.

4 - HUSSAIN, A. Characterization of UV Curable Coatings for Optical Fibers. Journal of Radiation Curing, :18 - 21, July 1985.

- 5 - SCHIEF, C.L. and NARASIMHAM, P.L. Journal of Radiation Curing, :1 - 13, april 1982.
- 6 - LAWSON, K. and CUTLER, O.R., Jr. UV Cured Coating for Optical Fibers . Journal of Radiation Curing, :4 - 10, April 1982.
- 7 - LAWSON, K. Contributions and Effects of Coatings on Optical Fibers. Photon 83, International Conference on optical fibers and their applications, :1 - 10, may 18, 1983.
- 8 - KALISH, D., TARIYAL, B.K. and CHANDAN, H.C. Effects of Moisture on the Strength of Optical Fibers. Proceedings of the 27th International Wire and cable Symposium, Cherry Hill, New Jersey, :331 - 341, november 1978.
- 9 - IRWIN G. R. in Encyclopedia of Physics, vol.6 (1958) p.55.
- 10 - WEIBULL, W. A Statistical Theory of the Strength of Materials , Proc. Royal Swedish Inst. for Eng. Research, #151 (1939).
- 11 - GRIFFITH, A.A. Philos. Trans. Roy. Soc. London, A221 (1920) p.163.

- 12 - CHANDAN, H.C. and KALISH, P. Temperature Dependence of Static Fatigue of Optical Fibers Coated with a UV Curable Polyurethane Acrylate . Journal of the American Ceramics Society, 65 (3) :171 - 173.
- 13 - CHARLES, R.J. Static Fatigue of Glass I Journal Applied Physics 29, 111 1549-53 (1958).
- 14 - CHARLES, R.J. Static Fatigue of Glass II Journal Applied Physics 29, 111 1554-60.
- 15 - EVANS, A.G. Slow Crack Growth in Brittle Materials under Dynamic Loadings Conditions Int. J. Fract. 10 21 251-59 (1974).
- 16 - CHARLES R.J. and HILLIG, W.B. p.511-27 in Symposium on the Mechanical Strength of Glass and Ways of Improving It. Union Scientific Continentale du Verre. Charlensi. Belgium,1962.
- 17 - HILLIG, W.B. and CHARLES R.J. p.682-705 High Strength Materials. Edited by V.F. Zackay Wiley & Sons. New York. 1965.
- 18 - WIEDERHORN, S.M. and BOLTZ, L.H. Stress Corrosion and Static Fatigue of Glass J. Am. Cer. Soc. 53 101 543-48 (1970).
- 19 - WEIDMANN G.W. and HOLLOWAY D.G. Plastic Flow Slow Crack Propagation and Static Fatigue in Glass Phys. Chem. Glasses. 15(3) 68-75 (1974).

- 20 - COX, S.M. Glass Strenght and Ion Mobility, Phys. Chem. Glasses. 19(6) 226-39 (1969).
- 21 - WANG, T.T. , VAZIRANI, H.N. , SCHONHORN, H. and ZUPKO, M.M. Effects of Water and Moisture on Strengths of Optical Glass (Silica) Fibers Coated with a UV Cured Epoxy Acrilate. Journal of Applied Polymer Science, 23 :887 - 892, 1979.
- 22 - WANG, T.T. and ZUPKO, H.M. Long-Term Mechanical Behaviour of Optical Fibers Coated with a UV Cured EPOxi Acrilate. Journal of Material Science, 13 :2241 - 2248, 1978.
- 23 - SCHANABEL, W. Polymer Degradations: Principles and Practical Applications.
- 24 - AGNELLI, J. A. M. Degradação e Estabilização de Polímeros Curso apresentado em maio de 1990 IBM. Campinas.
- 25 - KINSTLE, J. F. Polymerization by U.V. radiation Part I Principles. Journal of radiation curing, january 1974.p. 1-10
- 26 - PAPPAS, S.P. U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, p. 7-16
- 27 - KELEN, T. Polymer Degradation. Editora Van Nostrand Reinhold Company, 1983.

28 - CUTLER, O.R., Jr. Thermal and aging characteristics of UV curable optical fiber coatings. International Conference on Radiation Curing, Atlanta, Georgia, september 12, 1984.

29 - RIVER, B.H. Accelerated, Real-Time Aging for Four Construction Adhesives Adhesives age. :16 - 21, February 1984.

30 - GRUNE, G.L. and TALARICO, T.L. International Wire & Simposium Proceeding 1985.

31 - AZUMA M., ORIMO K. and KAJIWARA M. "A Study on Life Communication Cable Isolation" TI-72021 The Furukawa Electric Co. Ltd. Tokio, Japan, sept. 1972.

32 -NIELSEN, L.E., COLLINS, E.A. and Bares, J. Mechanical Properties of Polymers and Composites. Vol 1, Marcel Dekker Inc.

33 - EHRENBERG, K. O Ensaio de Tração. UFSCAR, 1982

34 - Catálogo comercial Colorimetria Macbeth Color Communications 1990 São Paulo.

35 - Proctor, B. A., Whitney, I. and Johnson, J. W. Proc. Roy. Soc. 297 A (1967) 542.

36 - CANEVAROLO, S. V. Jr. Investigação da durabilidade de materiais poliméricos aplicados em coletores solares através do envelhecimento no itemperismo acelerado. Tese de mestrado em Engenharia de Materiais. UFSCAR, 1982.

37 - Schell Research Limited Effect of Thermal Aging on Mechanical Properties of an Epoxy Resin Sistem, 1972.

## APÊNDICE

Ambiente de teste	FILME LMPI 3/2									
50°C	tempo de envelhecimento	0	10	24	35	46	55			
	módulo à 2,5% (MPa)	104	157	162	165	165	191			
	% de elongação	20	16	16	18	17	13			
	tensão de ruptura (MPa)	8	11	7	11	11	11			
100°C	tempo de envelhecimento	0	7	14	21	28	35			
	módulo à 2,5% (MPa)	104	182	202	204	208	212			
	% de elongação	20	17	16	13	12	12			
	tensão de ruptura (MPa)	8	11	13	11	11	10			
125°C	tempo de envelhecimento	0	4	6	8	11	14			
	módulo à 2,5% (MPa)	104	198	208	211	215	221			
	% de elongação	20	14	15	16	16	16			
	tensão de ruptura (MPa)	8	12	12	12	13	12			
150°C	tempo de envelhecimento	0	1	2	3	4	7			
	módulo à 2,5% (MPa)	104	202	234	260	261	334			
	% de elongação	20	12	11	10	9	8			
	tensão de ruptura (MPa)	8	11	11	11	11	14			
Banho à Temp. Ambiente	tempo de envelhecimento	0	7	14	21	28	28*	35	35*	100
	módulo à 2,5% (MPa)	104	99	100	99	59	95	108	103	77
	% de elongação	20	23	25	20	16	15	14	12	14
	tensão de ruptura (MPa)	8	8	9	8	6	7	7	6	5

Tabela A - Resultados dos ensaios mecânicos em filmes LMPI 3/2

Ambiente de teste	Filme CN									
50°C	tempo de envelhecimento	0	10	24	25	46	55			
	módulo à 2,5% (MPa)	50	54	50	55	50	55			
	% de alongação	30	29	29	35	29	30			
	tensão de ruptura (MPa)	7	10	6	9	6	8			
100°C	tempo de envelhecimento	0	7	14	21	28	35			
	módulo à 2,5% (MPa)	50	65	69	78	80	82			
	% de alongação	30	41	39	37	31	35			
	tensão de ruptura (MPa)	7	10	9	12	9	9			
125°C	tempo de envelhecimento	0	4	6	8	11	14			
	módulo à 2,5% (MPa)	50	86	89	90	94	83			
	% de alongação	30	34	33	27	25	47			
	tensão de ruptura (MPa)	7	10	10	8	9	11			
150°C	tempo de envelhecimento	0	1	2	3	4	7			
	módulo à 2,5% (MPa)	50	48	50	52	55	89			
	% de alongação	30	33	13	16	13	10			
	tensão de ruptura (MPa)	7	6	3	4	4	4			
Banho à Temp. Ambiente	tempo de envelhecimento	0	7	14	21	28	28	35	35	100
	módulo à 2,5% (MPa)	50	45	48	43	42	30	45	34	15
	% de alongação	30	25	31	19	33	21	29	26	14
	tensão de ruptura (MPa)	7	6	8	5	8	4	7	6	2

Tabela B - Resultados dos ensaios mecânicos em filmes CN



Ambiente de teste	Filme CI									
50°C	tempo de envelhecimento	0	10	24	35	46	55			
	módulo à 2,5% (MPa)	29	30	32	30	-	31			
	% de elongação	39	37	31	36	29	27			
	tensão de ruptura (MPa)	7	8	7	6	4	5			
100°C	tempo de envelhecimento	0	7	14	21	28	35			
	módulo à 2,5% (MPa)	29	34	32	38	41	45			
	% de elongação	39	41	44	40	40	37			
	tensão de ruptura (MPa)	7	9	9	10	9	7			
125°C	tempo de envelhecimento	0	4	6	8	11	14			
	módulo à 2,5% (MPa)	29	48	52	55	57	58			
	% de elongação	39	41	47	42	42	37			
	tensão de ruptura (MPa)	7	10	10	11	11	9			
150°C	tempo de envelhecimento	0	1	2	3	4	7			
	módulo à 2,5% (MPa)	29	30	36	40	42	62			
	% de elongação	39	45	22	21	26	22			
	tensão de ruptura (MPa)	7	7	4	5	5	6			
Banho à Temp. Ambiente	tempo de envelhecimento	0	7	14	21	28	28*	35	35*	100
	módulo à 2,5% (MPa)	29	30	35	34	32	23	28	21	17
	% de elongação	39	29	27	26	24	19	31	32	22
	tensão de ruptura (MPa)	7	6	5	4	4	3	5	5	3

Tabela C - Resultados dos ensaios mecânicos em filmes CI.

Ambiente de teste	TENSÃO MÉDIA DE FIBRAS REVESTIDAS (GPa)									
	tempo de envelhecimento	0	10	24	35	46	55			
50 °C	tempo de envelhecimento	0	10	24	35	46	55			
	Fibra LMPI 3/2	5.0	5.0	4.8	4.9	4.8	4.8			
	Fibra CN	5.1	5.5	5.3	5.5	5.4	5.5			
	Fibra CI	4.7	4.9	4.8	5.2	4.6	5.0			
100 °C	tempo de envelhecimento	0	7	14	21	28	35			
	Fibra LMPI 3/2	5.0	4.8	4.8	4.9	4.8	4.7			
	Fibra CN	5.1	5.2	5.2	5.2	5.3	5.2			
	Fibra CI	4.7	5.1	5.2	5.2	5.1	5.1			
125 °C	tempo de envelhecimento	0	4	6	8	11	14			
	Fibra LMPI 3/2	5.0	4.9	4.7	5.2	5.1	5.3			
	Fibra CN	5.1	5.1	5.2	4.6	5.1	5.1			
	Fibra CI	4.7	5.2	5.1	-	4.7	5.1			
150 °C	tempo de envelhecimento	0	1	2	3	4	7			
	Fibra LMPI 3/2	5.0	4.6	4.7	5.0	5.0	5.0			
	Fibra CN	5.1	5.2	5.2	5.5	5.2	5.4			
	Fibra CI	4.7	5.1	5.1	5.2	5.1	5.0			
Banho à Temp. Ambiente	tempo de envelhecimento	0	7	14	21	28	*	35	*	100
	Fibra LMPI 3/2	5.0	5.0	4.8	4.6	4.0	4.3	4.1	4.0	2.8
	Fibra CN	5.1	5.2	4.8	5.0	4.9	4.8	5.0	4.8	3.4
	Fibra CI	4.7	4.7	4.6	4.4	4.0	4.5	4.5	4.5	4.1

Tabela D - Resultado dos ensaios mecânicos em fibras revestidas com filmes LMPI 3/2, CN e CI

FILME LMPI 3/2	tempo de envelhecimento- 50°C	0	10	24	35	46	55
	Índice de amarelecimento	10	17	18	20	21	18
	tempo de envelhecimento-125°C	0	4	6	8	11	14
	Índice de amarelecimento	10	36	38	42	45	46
FILME CN	tempo de envelhecimento-50°C	0	10	24	35	46	55
	Índice de amarelecimento	10	12	14	-	18	18
	tempo de envelhecimento-125°C	0	4	6	8	11	14
	Índice de amarelecimento	10	43	44	47	49	48
FILME CI	tempo de envelhecimento-50°C	0	10	24	35	46	55
	Índice de amarelecimento	3.7	4.4	4.6	4.2	-	4.5
	tempo de envelhecimento-125°C	0	4	6	8	11	14
	Índice de amarelecimento	3.7	36	52	58	71	74

Tabela E - Índice de amarelecimento dos filmes envelhecidos

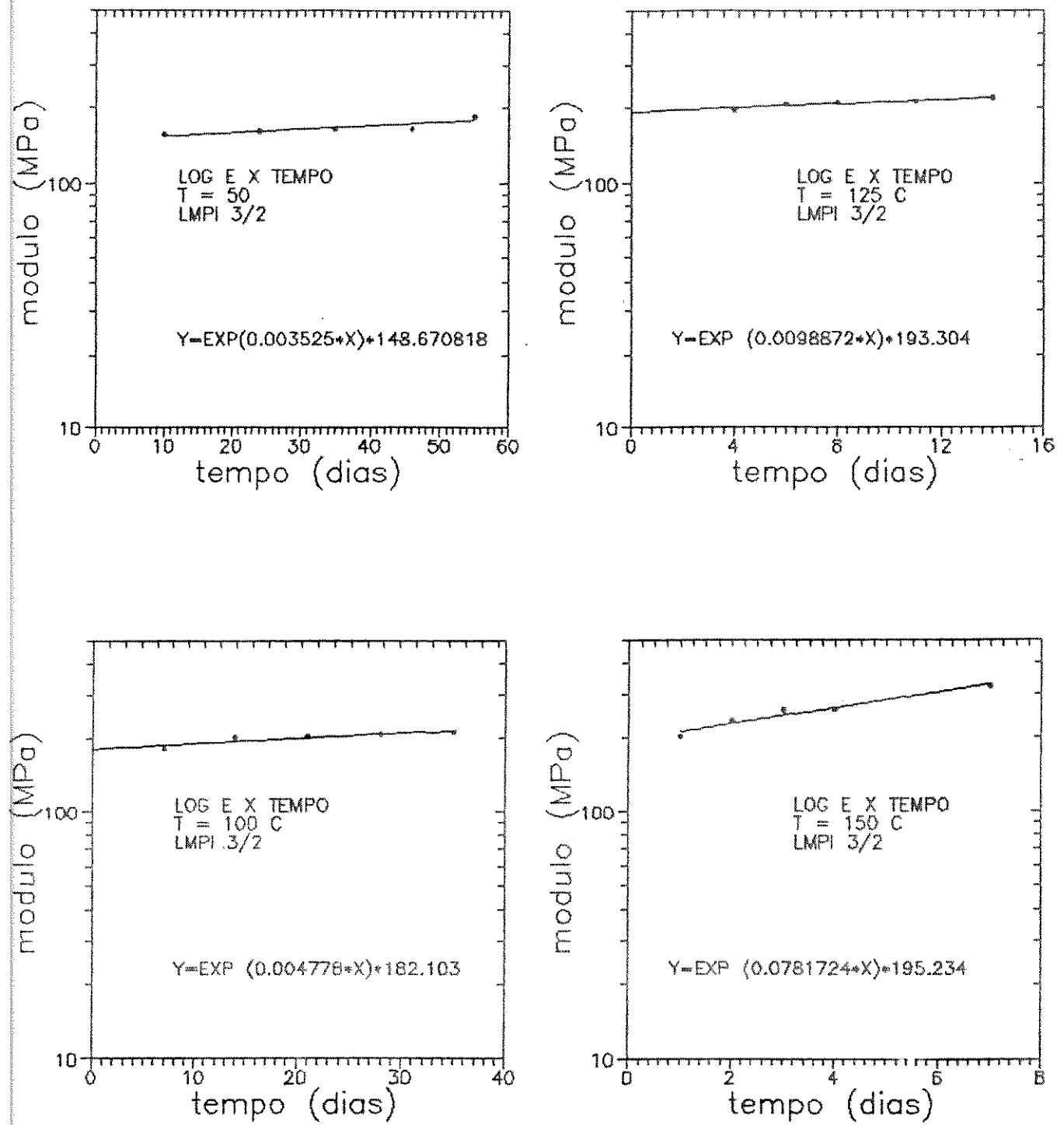


Figura A - Log do módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento, para diferentes temperaturas (filmes LMPI 3/2).

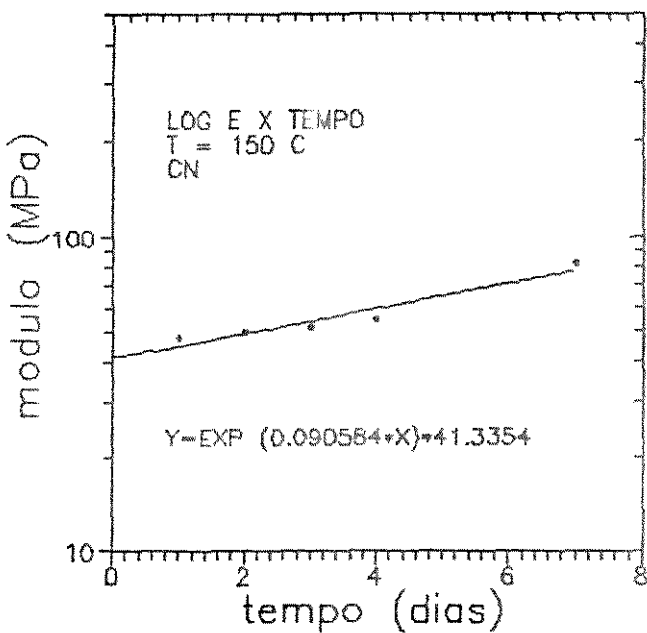
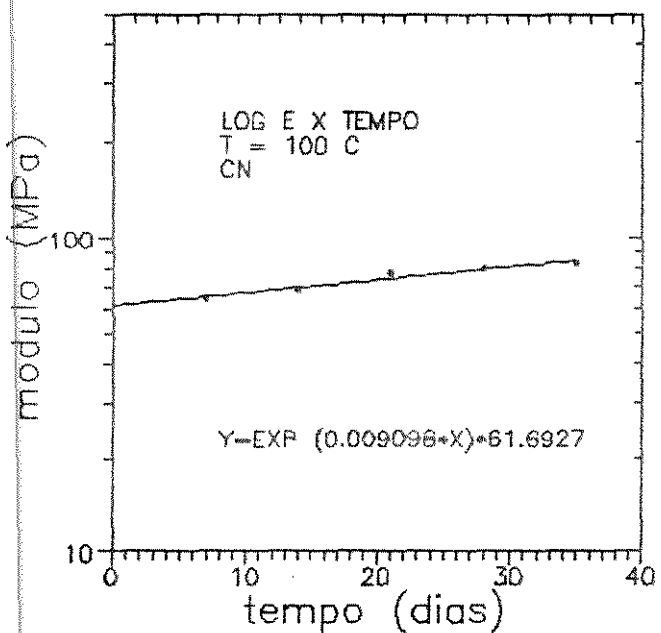
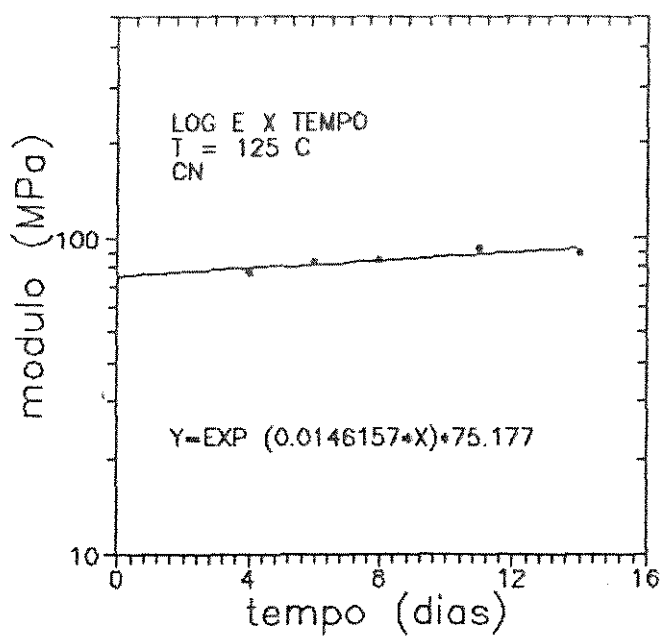
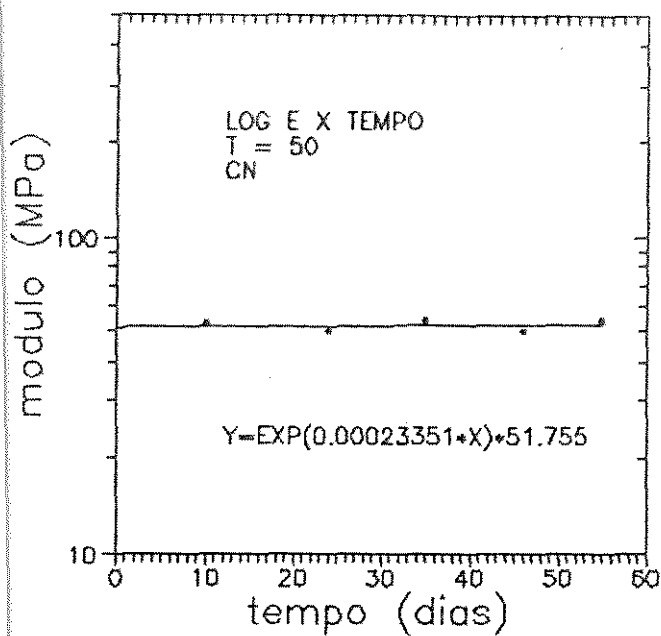


Figura B - Log do módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento, para diferentes temperaturas (filmes CN).

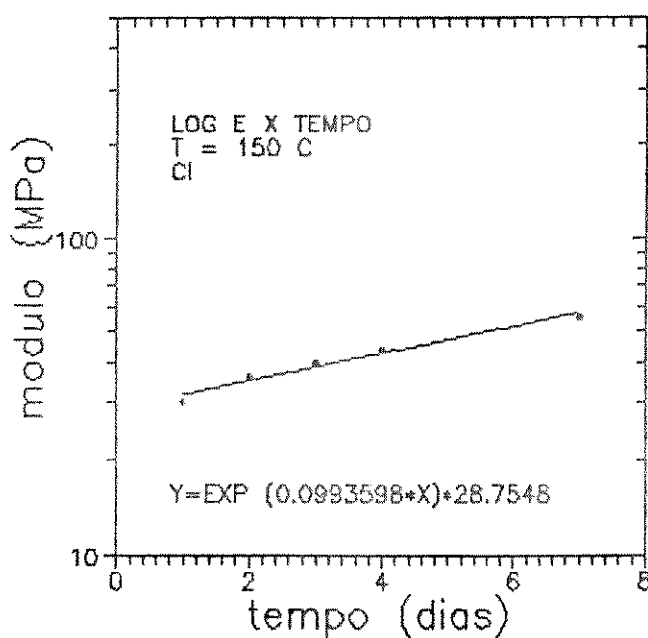
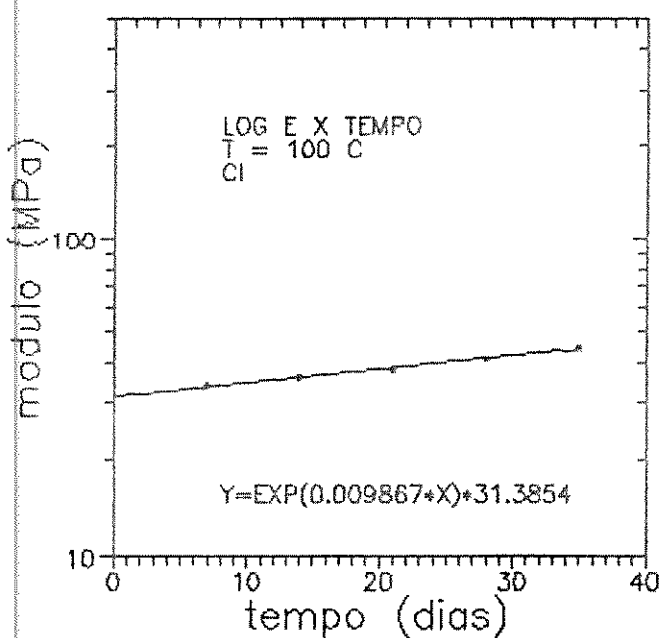
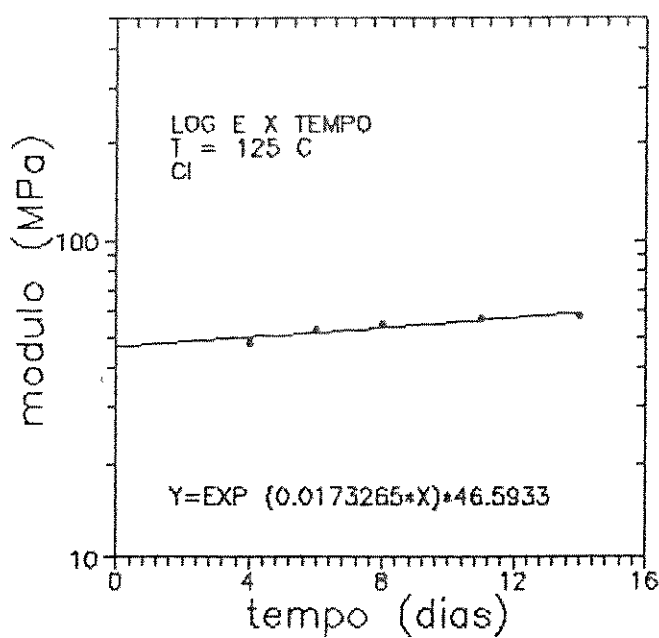
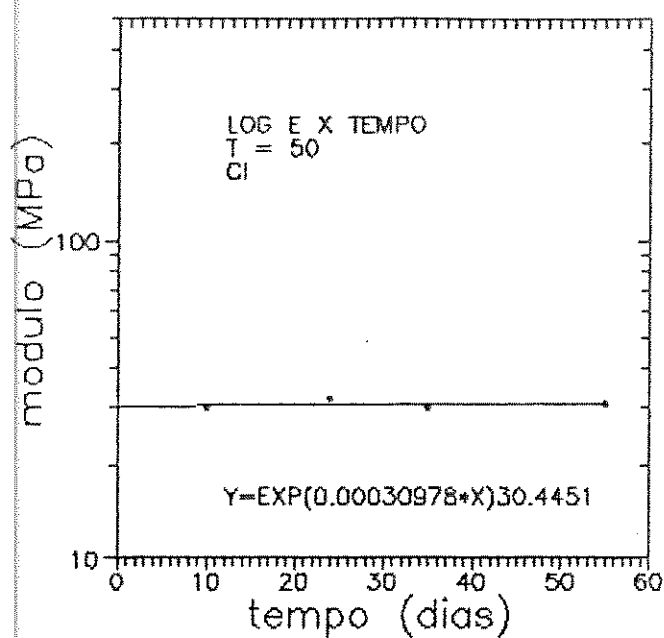


Figura C - Log do módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento, para diferentes temperaturas (filme CI)