



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

OBTENÇÃO DE POLIAMIDA LUMINESCENTE E AVALIAÇÃO DE SUA ESTABILIDADE TÉRMICA.

Duclerc F Parra^{1*}, Thalles Campos^{1(IC)}, Leonardo G. Marchini^{2(ME)}
Bruna V. de Lima^{1 (D)}, Rosângela R. L. Vidal² e Rosângela de C. Balaban^{1*}

Endereço institucional do(s) autor(es). Incluir o e-mail do autor designado para receber as correspondências. Ex.:

1 – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paul, São Paulo –SP, dfparra@ipen.br

2 – Celanese Group – Av. Jorge Bei Maluf, 2.081- Suzano- SP

Resumo: Neste trabalho foram preparados filmes de poliamida (PA) dopados com complexo de európio [Eu(tta)₃(H₂O)₂] e propriedades de estabilidade térmica e luminescentes no estado sólido foram investigadas. O comportamento térmico foi investigado através de análise de termogravimetria (TGA). Devido a adição do dopante [Eu(tta)₃(H₂O)₂] na matriz de PA foram observadas mudanças na estabilidade térmica. Um aumento de intensidade no espectro de emissão e a bandas características das transições ⁵D₀→⁷F_J sendo (J=0-4) do íon Eu³⁺ indicam a influência do polímero na transferência de energia do sistema dopado. A aplicação desse marcador óptico em processamento de polipropileno permitiu a obtenção da poliolefina luminescente.

Palavras-chave: luminescência, európio, poliamida, polipropileno.

Luminescent polyamide synthesis and thermal stability evaluation

Abstract: In this work luminescent polyamide (PA6) films doped with europium complex [Eu(tta)₃(H₂O)₂] were prepared and their thermal stability and luminescent properties in the solid state are reported. The thermal behavior was investigated by utilization of Thermogravimetry (TG). Due of the addition of [Eu(tta)₃(H₂O)₂] into polyamide matrix, changes were observed in the thermal stability. Enhancement emission intensity and characteristic broadened narrow bands arising from the ⁵D₀→⁷F_J (J=0-4) Eu³⁺ ion indicates the incorporation of the Eu³⁺ ions in the polymer and the influence of the PA in the energy transfer of the system. Addition of this optical marker in polypropylene extrusion process allows to obtain the luminescent polyolefin.

Keywords: luminescence, europium, polyamide, polypropylene.

Introdução

Os compostos de íons terras raras vêm sendo atrativos para inúmeras aplicações como materiais avançados destacando-se aplicações como: materiais emissores em dispositivos eletroluminescentes, fluoroimunoensaios, e optoeletrônicos [1-7]. O íon de európio Eu³⁺ vêm sendo o mais empregado no campo de luminescência intensa. A importância da luminescência dos íons terras raras está relacionada com suas características intrínsecas como bandas de emissão e absorção, estados excitados de longa duração e grandes deslocamentos de Stokes.[4,8] Matrizes poliméricas uma vez dopados com complexos de európio agem como sensibilizadores do sistema luminescente e como foco do presente estudo procurou-se utilizar uma matriz que propicie um sistema luminescente mais estável possível de utilização em processo de extrusão.

Experimental

Para a realização da síntese de PA6 dopadas com complexo de európio foram pesados 0,2g de PA6, e posteriormente dissolvidos em ácido fórmico em um béquer de 40 mL e misturados com uma solução em acetona de diferentes concentrações: 1, 5 ou 10% (% m/m) do complexo de európio [Eu(tta)₃(H₂O)₂], em relação à massa de PA6. A solução viscosa formada foi despejada em uma placa Petri e secada em uma estufa a 110 °C por 20 minutos, formando assim um filme transparente.

Os filmes de PA6 dopados com 1%, 5% ou 10% de complexo de európio picotados manualmente, foram extrudados com PP. A extrusora do modelo Haake PolyLab OS dupla-rosca foi aquecida em suas zonas de temperatura de 190 a 210 °C e ajustada a uma velocidade de rotação da rosca apropriada. Os extrudados da blenda PP/PA:Eu foram analisados por espectroscopia de emissão e análise térmica.

Resultados e Discussão

Os materiais obtidos da poliamida dopada com complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ em forma de filme (A) bem como os extrudados do processamento desses com a poliolefina (B) apresentaram luminescência, Fig. 1.

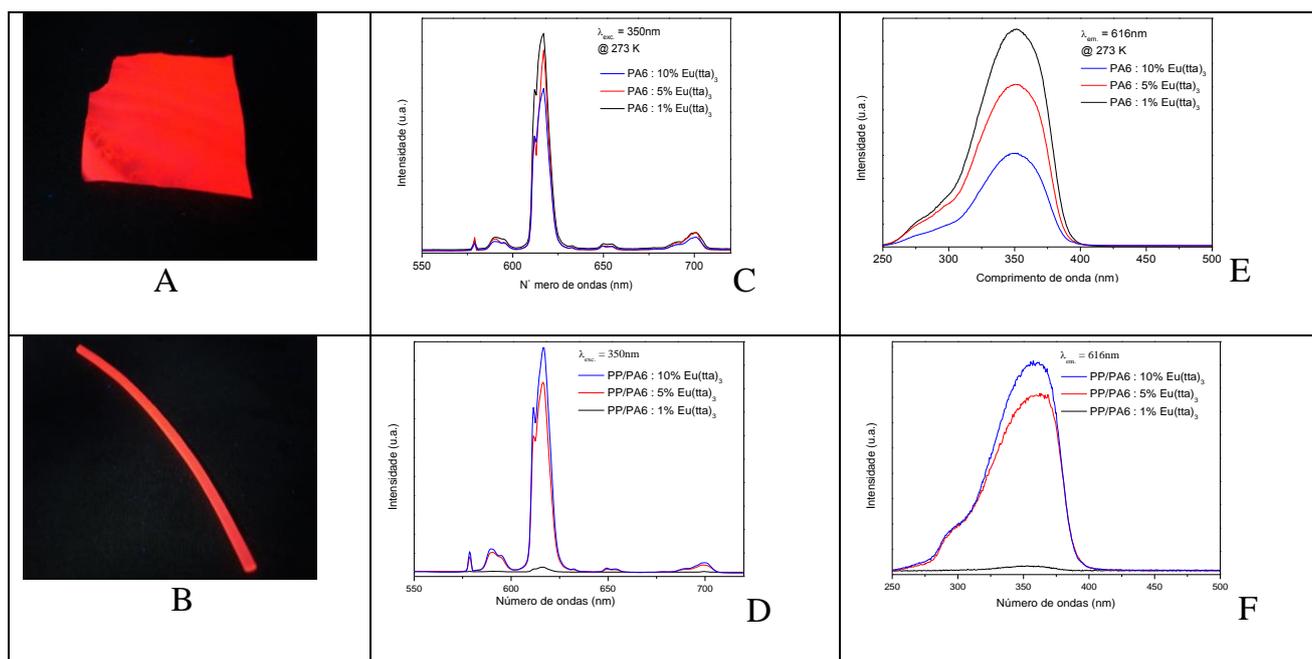


Figura 1 - Materiais obtidos a partir de dopagem de PA com complexo de európio (A), aplicação em processo de polipropileno (B), e respectivamente, seus espectros de emissão (C) e (D) a $\lambda_{exc}=350\text{nm}$, e seus espectros de excitação a $\lambda_{em}= 616\text{ nm}$.

A poliamida dopada com complexo de európio apresenta os espectros de emissão (A) registrados no intervalo de 550 a 750nm, onde notam-se bandas oriundas das transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ (onde $J = 0-4$) provenientes do íon Eu^{3+} . Vale ressaltar que não foram observadas bandas largas oriundas da fosforescência do ligante tta^- entre 420-550nm indicando boa transferência de energia entre os estados tripleto do ligante e o íon Eu^{3+} . Adicionalmente, as bandas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ não foram observadas devido a muito baixa intensidade. A transição mais intensa é a hipersensitiva $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, correspondendo à banda de emissão em 616nm, a qual implica que o íon Eu^{3+} não ocupa um sítio de simetria com centro de inversão, e é observada na região espectral do vermelho. Observa-se um alargamento no pico da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em comparação a transição observada no complexo precursor. Esse resultado sugere que quando o complexo de európio é incorporado nas macromolécula polimérica, muito provavelmente combinando-se aos terminais de cadeia, o íon de európio exibe um comportamento local diferente por causa da influência da vizinhança do polímero PA. A simetria da esfera de coordenação para os íons de Eu^{3+} muda

moderadamente no sistema PA:Eu em relação à simetria do complexo precursor. Quando incorporado na matriz de PA os complexos sofrem certa desordem da configuração em pequena magnitude. A influência do PA no ambiente de coordenação modifica a probabilidade de transferência de energia das transições por dipolo elétrico com conseqüente aumento na intensidade de luminescência. Um comportamento semelhante foi observado e assim descrito, em dopagem, com complexo de európio, de uma matriz de polimetacrilato de metila (PMMA).⁹

No espectro de emissão (D) do polipropileno extrudado com poliamida dopada (PA:Eu), com complexo de európio, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ não foi observada com desdobramento quando perturbada pelo campo ligante (polímero e contra-íon tta) em torno do íon Eu^{3+} , o que sugere a existência de um centro de simetria sem centro de inversão. Porém também não se observou alargamento do pico relativo à mesma transição. Isto sugere que o íon európio está em um ambiente polimérico idêntico ao do sistema PA:Eu. Nesses casos a poliolefina não altera a simetria do sistema, o que é de se esperar pela distância entre o PP e o íon de Eu^{3+} , fato que dificulta o acoplamento dinâmico¹⁰.

Tabela 1– Valores de Tonset em atmosfera de N₂ e O₂ do complexo e dos filmes de PA6 dopada com 5 e 10% do complexo

Amostra	Tonset (°C) em N ₂ (tta)	Tonset (°C) N ₂	Tonset (°C) em O ₂ (tta)	Tonset (°C) em O ₂
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	229,0	229,0	222,7	222,7
PA	-	412,2	-	404,2
PA: 5%Eu(tta) ₃	270,0	410,7	270,0	392,9
PA:10% Eu(tta) ₃	270,0	406,8	270,0	385,2

Os resultados da análise de termogravimetria estão apresentados na Tab. 1. Verifica-se que a dopagem do complexo na matriz de poliamida altera a estabilidade térmica do complexo tornando-o mais estável. A decomposição do ligante orgânico (tta) é deslocada de cerca de 40°C acima da temperatura de decomposição do ligante no complexo de európio.

Conclusões

A dopagem da matriz de poliamida com o complexo luminescente de európio possibilitou a obtenção de um material luminescente de estabilidade térmica superior aquela do complexo por si. A utilização da matriz PA:Eu dopada, em processamento de extrusão de PP conduziu a um material também luminescente.

Agradecimentos

À FAPESP projeto 2012/0236-1, CNPQ, aos técnicos Eleosmar Gasparin e Nelson Bueno.

Referências Bibliográficas

1. J-C. G. Bünzli, G. R. Choppin, Lanthanide Probes in Life, Chemical e Earth Sciences - Theory e Practice, Elsevier, Amsterdam, Ch.7, 1989.
2. R. Bonzanini; D. T. Dias; E .M. Giroto; E.C. Muniz; M. L. Baesso; J. M. A. Caiut; Y. Messaddeq; S. J. L. Ribeiro; A. C. Bento; A .F. Rubira, *J. Lumin.*, 117, 2006, 61.
3. D. F. Parra; A. Mucciolo; H. F. Brito *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (2004) 865.
4. D. F. Parra; H. F. Brito; J. R. Matos; L. C. Dias *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002,83, 2716.
5. G. F. de Sá; O. L. Malta; C. de Mello Donega; A. M. Simas; R.L. Longo; P. A. Santa-Cruz; E. F. da Silva Coord. *Chem. Rev.* 2000, 196, 165.

6. E. Niyama, H. F. Brito, M. Cremona, E. E. S Teotonio, R. Reyes, G. E .S. Brito; M. C. F. C. Felinto, *Spectrochim. Acta part A*. 2005, *61* , 2643.
7. I.A. Hemmilä, *Application of Fluorescence in Immunoassays*, Wiley, New York, 1991.
8. G. F. Buono-Core, H. Li, and B. Marciniak *Coord. Chem. Rev.*, 1990, *99*, 55.
9. D.B.A. Raj; F. Biju; M.L.P. Reddy; R.R. Butorac; V.M. Lynch; A.H. Cowley *Inorganic Chemistry*, 2010, *49*, 9055.
10. O.L. Malta; L.D. Carlos *Química Nova*, 2003, *26*, 6, 1.