

ESTABILIDADE TÉRMICA DE FILMES DE POLIACRILATOS DOPADOS COM COMPLEXO DE NEODÍMIO.

Fabiola Atanzio de Oliveira¹, Duclerc F. Parra^{*2}, Hermi F. de Brito³, Ademar Benévolo Lugão²

¹Universidade Oswaldo Cruz, R. Brigadeiro Galvão 540 –Barra Funda-CEP 01151000 - São Paulo/SP; ²Instituto de Pesquisa e Energia Nuclear –Cidade Universitária - Av. Lineu Prestes, 2242- CEP-05508900, Butantã-São Paulo/ SP
dfparra@iq.usp.br, ablugao@net.ipen.br

³Instituto de Química da Universidade de São Paulo – São Paulo/SP, hefbrito@iq.usp.br

Thermal stability of polyacrylic films doped with Neodymium complex

Rare earth doped polymers can exhibit certain properties of the dopant as luminescent properties. Acrylic polymers were doped with Neodymium complex in concentration of 1,5 and 10% and the thermal stability of these materials were evaluated. It was observed that increasing the Nd concentration, decreases the onset temperature of the samples of doped polymer.

Introdução

Materiais acrílicos despertam interesse devido as suas propriedades. Eles têm boa transparência e boa compatibilidade com aditivos e plastificantes e podem ser usados em fibras ópticas para transmissão de luz. Sistemas de polímeros acrílicos contendo íons terras-raras (TR^{3+}) têm sido estudados pelas diversas características dos dopantes, que lhe são agregadas [1]. Os íons TR^{3+} possuem transições intraconfiguracionais $f \rightarrow f$ que apresentam bandas finas e que permitem sua aplicação em sondas luminescentes, marcadores e sensores ópticos[2]. Neste estudo, a resina acrílica metacrilato de butila foi dopada com complexo $[Nd(TTA)_3(H_2O)_2]$ objetivando caracterizar sistemas poliméricos luminescentes semelhante a estudos anteriores estabelecidos com európio e térbio [3,4].

Experimental

A síntese do complexo $[Nb(TTA)_3(H_2O)]$ foi feita através da reação de solução aquosa do cloreto de neodímio (III) com solução em etanol de 2-tenoiltrifluoroacetona, com controle de pH. O sólido obtido foi filtrado e seco sob vácuo.

A matriz orgânica foi dopada com o complexo nas proporções de 1, 5 e 10% em massa deste. Tanto a resina quanto o complexo são dissolvidos em acetona e as soluções são misturadas a quente (60° C) e secadas.

A caracterização dos materiais foi feita através de:

- Análise elementar de C, H, N;

- Análise termogravimétrica (TGA) realizada em aparelho Mettler-Toledo modelo TGA/SDTA851 em atmosfera de Nitrogênio, de 25 a 550°C a 10°C/min.
- Infravermelho (IV), feito no intervalo de 400 - 4000 cm^{-1} , em pastilhas de KBr (proporção KBr - amostra de 100 : 2), em espectrômetro Bomem modelo FTIR - MB102;
- Espectroscopia eletrônica, em um espectrofluorímetro SPEX Fluorolog 2, modelo FL212, com monocromadores duplos 0,22 m SPEX 1680 e lâmpada de xenônio contínua de 450 W. Os espectros de emissão e excitação são obtidos à temperatura ambiente (298 K) nos intervalos de 200 - 700 nm, para a observação da parte orgânica.
- Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta - Espectrômetro UV240 Shimadzu.

Resultados e Discussão

A partir dos resultados obtidos por análise elementar de C, H, N e de titulação complexométrica, pode-se obter a seguinte fórmula para o precursor hidratado: $[Nd(TTA)_3(H_2O)_2]$.

Até através do infravermelho para os compostos poliméricos dopados verifica-se a presença de absorções relativas ao grupo acrilato. Apesar do espectro complexo não possibilitar a observação de deslocamento de bandas do polímero acrílico, o Nd provavelmente ligou-se através do oxigênio deste grupo, pois a análise de TGA (Figura 1) demonstra

ausência de perda no intervalo típico de perda de água nas amostras de polímero dopado (1, 5 e 10% do complexo dopante).

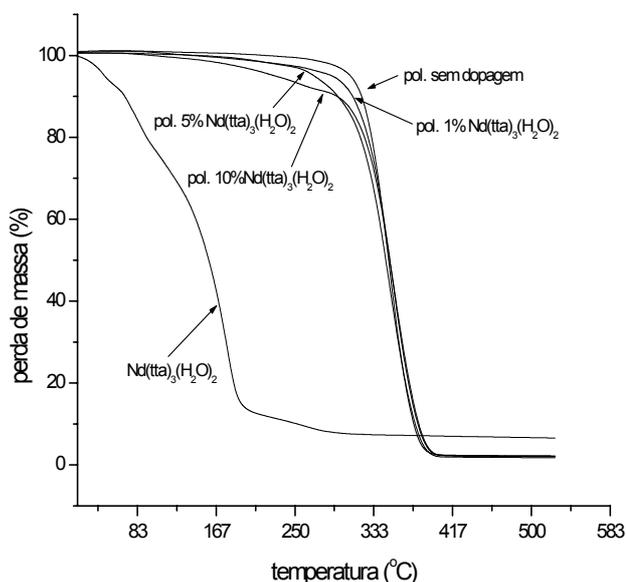


Figura 1- Curvas de TGA, N₂, 10°C/min, 25 a 550 °C.

A figura 1 indica a comparação das curvas de decomposição dos polímeros dopados e do complexo precursor. No intervalo de 30 a 90°C observa-se perda de água do complexo relativo a duas moléculas de água do complexo. Os polímeros dopados não apresentam perda de água o que sugere o complexo dopante reage com o polímero com perda das moléculas de água. A figura indica a perda de estabilidade térmica associada ao grau de dopagem.

O espectro de absorção indica banda larga em torno de 250 a 420 nm, que corresponde à absorção da parte orgânica dos compostos e sua intensidade diminui com o aumento da concentração do complexo Neodímio (III). Serão obtidos espectros de emissão no intervalo de 700 a 1500 com excitação a 798 nm para observação das transições típicas do íon Nd. Os resultados de início de decomposição são de temperatura decrescente para a ordem crescente de dopagem (1, 5 e 10%) com os valores: 300°C, 275°C, 255°C.

O espectro de absorção do polímero dopado com o complexo de neodímio [Nd(TTA)₃(H₂O)] apresenta banda de absorção a 580nm atribuída à transição hipersensitiva de ⁴I_{9/2} → ⁴G_{5/2} (⁴I_{9/2} → ⁴G_{5/2} + ⁴G_{7/2}). E bandas a 801,4 nm atribuída a ⁴I_{9/2} → ⁴F_{7/2} + ⁴H_{9/2} e a 744,5 nm para ⁴I_{9/2} → ⁴S_{3/2} + ⁴F_{7/2}.

Conclusões

Os resultados obtidos de TGA de infravermelho indicam que o íon metálico coordena-se

ao grupo carbonílico do acrilato. A reação de dopagem se processa com perda das moléculas de água do complexo de neodímio. Com o aumento da porcentagem de agente dopante diminui a resistência térmica do material pela diminuição da temperatura de início de decomposição. Espectro típico [5] de absorção de complexo de neodímio dopado em polímero acrílico foi observado indicando um potencial de aplicação em materiais para lasers e amplificadores de sinal.

Agradecimentos

Ao CNPq e FAPESP pelos auxílios concedidos.

Referências Bibliográficas

1. S. Ermer, J. F. Valley, R. Lytel, G. F. Lipscomb, T. E. Van Eck, D. G. Garton, *Appl. Phys. Lett.* 1988, 24, 528.
2. J. C. G. Bünzli, G. R. Choppin, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*; Elsevier, Amsterdam (1989).
3. D. F. Parra, H. F. Brito, J. R. Matos, L. C. Dias; *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 83 (12), 2716.
4. D. F. Parra, A. Mucciolo, H. F. Brito, L. C. Thompson; *J. Solid State Chem.* 2003, 171, 412
5. K. Kuruki, Y. Koike, Y. Okamoto, *Chem. Rev.*, 2002, 102, 2347.

