

## ANÁLISE TÉRMICA DA POLIAMIDA DOPADA COM COMPLEXO DE EURÓPIO

Leonardo G. Marchini<sup>1</sup>, Duclerc F. Parra<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN - CNEN/SP  
Av. Professor Lineu Prestes 2242  
05508-000 São Paulo, SP  
[dfparra@ipen.br](mailto:dfparra@ipen.br)

### Resumo

Filmes de poliamida (PA 6) dopado com complexo luminescente de európio tem sido desenvolvido e estudado para aplicações em tecnologias avançadas. A estabilidade térmica da poliamida luminescente é o foco do presente trabalho. Os filmes foram preparados pela dissolução de PA 6 em ácido fórmico com a adição de 5% de complexo de európio. As matrizes poliméricas luminescentes foram caracterizadas usando-se as técnicas de Espectroscopia no infravermelho (FTIR), Termogravimetria (TGA/DTG) e Calorimetria Exploratória diferencial (DSC).

**Palavras-chave:** Poliamida, Complexos, Luminescência

### Abstract

Films of polyamide (PA 6) doped with Europium complex have been developed and studied for applications in advanced technologies. Thermal stability of luminescent polyamide is the focus of the present study in which films were prepared by dissolution of PA 6 in formic acid with addition of 5% europium complex. The luminescent polymer matrices were characterized using techniques of infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TGA/DTG) and differential scanning calorimetry (DSC).

**Key-words:** Polyamide, Complexes, Luminescence

## 1. INTRODUÇÃO

Complexos trivalentes de terras raras ( $RE^{3+}$ ) altamente luminescente contendo enolatos como ligantes, em particular  $\beta$ -dicetonatos, vêm sendo intensamente investigados dentre os compostos de coordenação de  $RE^{3+}$  [1]. O grande interesse de pesquisa nas propriedades luminescentes dos complexos de terras raras é principalmente devido ao potencial de aplicação em medicina diagnóstica, marcadores ópticos e também materiais para lasers [1]. A matriz polimérica composta de poliamida e complexo de európio é foco e estudo devido à estabilidade térmica desse polímero o que incentiva a sua investigação. As estabilidades térmica e oxidativa foram investigadas como fundamento para futuras aplicações deste novo material.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

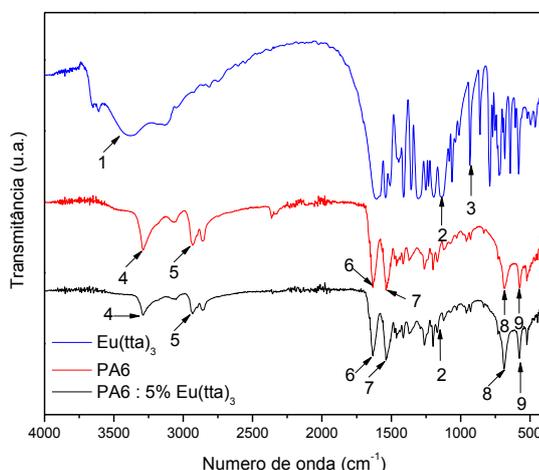
A poliamida 6 (PA6), Zytel® 7301 NC010 foi fornecida pela Du Pont™. O complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})]$  foi preparado pela dissolução do polímero PA6 em ácido fórmico com posterior adição do complexo de európio dissolvido em acetona. A análise de infravermelho (FTIR) das amostras em forma de filmes foi feita no intervalo de  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  usando-se o espectrofotômetro Thermo Nicolet model 6700 FTIR. A termogravimetria (TGA) foi realizada em equipamento Mettler-Toledo TGA / SDTA 851 sob atmosferas de oxigênio ou nitrogênio ( $50\text{ mL min}^{-1}$ ), em programa de temperatura de 25 a  $750\text{ °C}$  com taxa de aquecimento de  $10\text{ °C min}^{-1}$ , em amostras de massa entre 2 - 5 mg colocadas em cadinho de alumina.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada no equipamento 822 Mettler-Toledo sob atmosfera de nitrogênio ( $50\text{ mL min}^{-1}$ ) com taxa de aquecimento de  $10\text{ °C min}^{-1}$ , em programa de temperatura de 25 to  $250\text{ °C}$ , mantendo-se em  $250\text{ °C}$  por 5 minutos, resfriando-se de  $250$  até  $-50\text{ °C}$  com taxa de  $50\text{ °C min}^{-1}$  e reaquecendo-se de  $-50$  até  $250\text{ °C}$  com taxa de aquecimento de  $10\text{ °C min}^{-1}$ . A massa da amostra de 10 - 15 mg foi colocada em painéis de alumínio seladas.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 FTIR

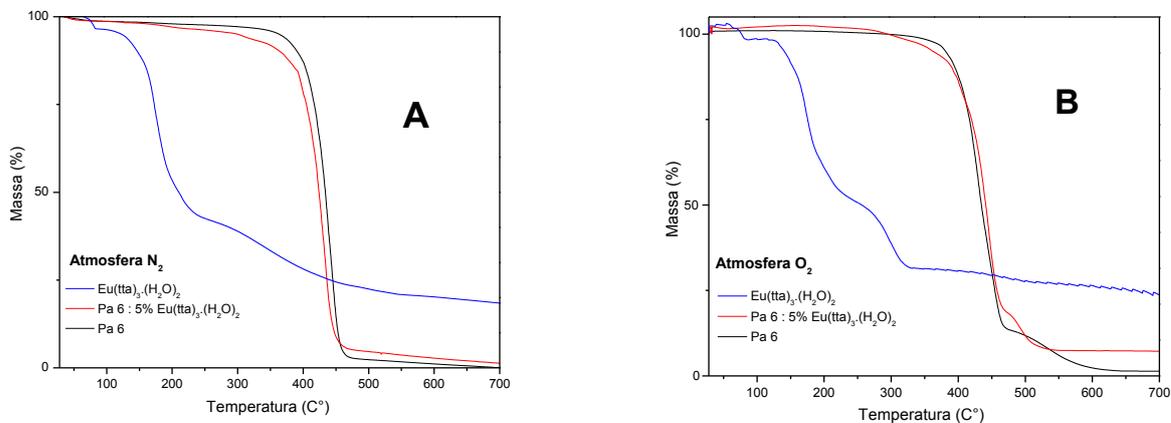
A análise de infravermelho foi realizada com o propósito de verificar a interação química entre a poliamida e o complexo de európio.



**Fig. 1.** Espectro infravermelho do complexo de európio  $\text{Eu}(\text{tta})_3$ , PA6 pura e PA6 dopada com 5%  $\text{Eu}(\text{tta})_3$ . (1)  $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s$  e  $\nu_{as}$  OH), (2)  $1140\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$   $\text{CF}_3$ ), (3)  $933\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$   $\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{O}$ ), (4)  $3289\text{ cm}^{-1}$  (estiramento axial assimétrico N-H livre), (5)  $2932\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de C-H em  $\text{CH}_2$ ), (6)  $1633\text{ cm}^{-1}$  (amida I), (7)  $1538\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  grupo da NH +  $\nu$  da CN – amida II), (8)  $690\text{ cm}^{-1}$  grupo (NH) e (9)  $580\text{ cm}^{-1}$  (grupo C=O da amida).

#### 3.2 Análise de termogravimetria (TGA)

A análise de termogravimetria foi realizada com o propósito de avaliar a estabilidade térmica da PA 6 dopada com o complexo em relação a PA 6 pura.



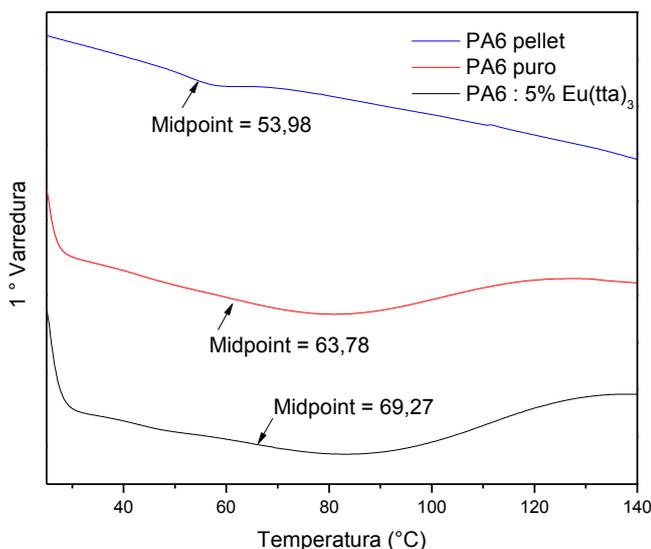
**Fig. 2.** Curva de decomposição do complexo de európio  $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ , PA6 pura e PA6 dopada com 5%  $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  em atmosfera de Nitrogênio (A) e Oxigênio (B).

**Tabela 1.** Temperatura de Onset de decomposição das amostras.

Amostra	Onset (°C)	Amostra	Onset (°C)
$\text{Eu}(\text{tta})_3$ em $\text{N}_2$	229,0	PA6 : 5% $\text{Eu}(\text{tta})_3$ em $\text{N}_2$	393,5
$\text{Eu}(\text{tta})_3$ em $\text{O}_2$	222,7	PA6 : 5% $\text{Eu}(\text{tta})_3$ em $\text{O}_2$	412,8
PA6 puro em $\text{N}_2$	418,0	$\text{Eu}(\text{tta})_3$ na PA6 em $\text{N}_2$	270,6
PA6 puro em $\text{O}_2$	404,2	$\text{Eu}(\text{tta})_3$ na PA6 em $\text{O}_2$	249,7

### 3.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Calorimetria exploratória diferencial foi realizada com o propósito de observar a possível mudança na transição vítrea da PA 6 pura quando dopada com complexo de európio.



**Fig. 3. Curva da primeira varredura do DSC da PA6 em Pellet, PA6 puro e PA6 dopada com 5% de  $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .**

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As bandas no IR que caracterizam poliamidas foram observadas em  $3289\text{ cm}^{-1}$  (estiramento axial assimétrico N-H livre),  $3064\text{ cm}^{-1}$  (estiramento axial simétrico N-H livre),  $2932\text{ cm}^{-1}$  e  $2860\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de C-H em  $\text{CH}_2$ ),  $1633\text{ cm}^{-1}$  (amida I),  $1538\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  grupo da NH +  $\nu$  da CN – amida II),  $1371\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-N com deformação N-H),  $1262\text{ cm}^{-1}$  (deformação axial do grupo C-N),  $1199\text{ cm}^{-1}$  (modo de vibração de carbonila em fase cristalina) e as bandas que podem ser usadas para caracterizar o grupo amida em poliamidas são:  $690\text{ cm}^{-1}$  grupo (NH),  $580\text{ cm}^{-1}$  (grupo C=O). A complexidade do espectro da PA6 impede a atribuição dos picos do complexo de európio, porém há picos caracterizados que comprovam que a PA6 esta dopada com o complexo de európio estando localizados nas regiões  $1508\text{ cm}^{-1}$ ,  $1140\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao  $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$  e  $1301\text{ cm}^{-1}$ . Na análise de infravermelho os picos relacionados à água do complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  estão atribuídos nas regiões  $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}$  e  $\nu_{\text{as}}$  OH) e  $1630\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  (HOH def. angular) e estão ausentes da PA6 dopada, o que pode indicar que as águas do complexo foram substituídas por funções oxigenadas da PA6. A transição vítrea do PA6 em pellet é de  $53,9^\circ\text{C}$ , enquanto que o filme processado PA6 é de  $63,78^\circ\text{C}$  sendo deslocada para  $69,27^\circ\text{C}$  no PA6:(Eutta) 5%. A mudança de temperatura se deve à dificuldade das cadeias poliméricas se conformarem durante o aquecimento, com a presença do complexo na matriz, aumentado assim a Tg. A PA6 com 5% de complexo de európio dopado na matriz apresenta aumento de estabilidade termooxidativa de cerca de  $10^\circ\text{C}$ , porém, a estabilidade térmica diminui quando na decomposição sob atmosfera de  $\text{N}_2$  em relação ao polímero puro. O complexo dopante apresenta uma temperatura superior de decomposição quando na matriz (de  $229$  para  $270^\circ\text{C}$ ).

Semelhante a outras matrizes anteriormente testadas o polímero age como encapsulador do complexo de terra rara [2,3,4].

## 5. CONCLUSÕES

Através da análise de infravermelho foi possível verificar a presença do complexo de európio na matriz polimérica da PA 6 dopando-a em substituição a moléculas de água. O polímero dopado mostrou um decréscimo na estabilidade térmica quando em atmosfera inerte comparada com a PA 6 pura, porém, quando a mesma é realizada em atmosfera oxidativa apresentou um acréscimo de estabilidade termooxidativa em relação a PA 6 pura. O complexo de európio teve sua estabilidade térmica aumentada devido ao encapsulamento na matriz polimérica.

## AGRADECIMENTOS

CNPQ, CNEN, FAPESP

## REFERÊNCIAS

1. BINNEMANS, K. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Rare- Earth Beta-Diketonates. **Elsevier**, v. 35, 2004.
2. FORSTER, P. L.; PARRA, D. F.; BRITO, H. F.; LUGAO, A. B. Calorimetric investigations of luminescent films polycarbonate (PC) doped with europium complex  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ . **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 497–502, 2009.
3. MORAIS, G. F.; FORSTER, P. L.; PARRA, D. F.; LUGAO, A. B.; MARCHINI, L. G. Luminescent polymethyl methacrylate modified by gamma radiation. **International Nuclear Atlantic Conference – INAC**, p. 28, 2011.
4. MARCHINI, L. G.; PARRA, D. F.; LUGAO, A. B. Stabilization of modified polyamide matrix. **International Nuclear Atlantic Conference – INAC**, p. 74, 2011.