

**ESTUDO DA ESTABILIDADE A UV DOS SISTEMAS LUMINESCENTES DE
POLICARBONATO DOPADO COM COMPLEXO DE EURÓPIO [Eu(tta)₃(H₂O)₂]**

Duclerc F. Parra, Vinicius Lima, Pedro L. Forster, Ademar B. Lugão
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Av. Professor Lineu Prestes, 2242 – São Paulo, SP

Resumo

O Policarbonato foi dopado com complexo de európio III para obter sistemas luminescentes de PCE sobre porcentagens de 1, 2, 5 e 7 %. O polímero luminescente foi então caracterizado e submetido a condições de radiação UV com o intuito de se verificar a estabilidade do sistema polimérico luminescente.

Palavras-chave: Policarbonato, Európio, Estabilidade.

Abstract

Polycarbonate was doped with complex of europium III in order to obtain luminescent PCE in concentrations of 1,2,5,e 7% of europium complex. The luminescent polymer was characterized and submitted to UV radiation to analyse it stability.

Key-words: Polycarbonate, Europium, Stability.

INTRODUÇÃO

Sabe-se que os complexos de terras raras são promissores por terem uma vasta potencialidade para investigação como sensores, sondas, lasers, dispositivos para conversão de luz, entre outros, devido suas propriedades luminescentes e longo tempo de vida. O desenvolvimento de matrizes poliméricas incorporadas com materiais luminescentes a partir de íons de terras raras forma um material com estabilidade térmica e resistência mecânica. O presente estudo foca o desenvolvimento de sistemas luminescentes à base do complexo diaquadris (thenoyltrifluoroacetate) europium (III) [Eu(tta)₃(H₂O)₂], buscando assim características de estabilidade térmica e fotoluminescentes.

1. OBJETIVO

Observar a estabilidade térmica e a degradação do policarbonato uma vez que o mesmo foi dopado com complexo de európio III [Eu(tta)₃(H₂O)₂].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Materiais utilizados para a realização da síntese do complexo de [Eu(tta)₃(H₂O)₂]:

- Cloreto de európio hexa-hidratado 99,9%; fórmula molecular EuCl₃.6H₂O com massa molar de 366,41 g mol⁻¹.

- Tenoiltrifluoroacetona 99,9%; fórmula molecular $C_8H_5F_3O_2S$ com massa molar de $222,18 \text{ gmol}^{-1}$.
- Hidróxido de amônio P.A; fórmula molecular NH_4OH com massa molar de $35,04 \text{ gmol}^{-1}$.
- Álcool etílico P.A; fórmula molecular C_2H_6O com massa molar de $46,06 \text{ gmol}^{-1}$.

Materiais utilizados para a realização da síntese dos filmes poliméricos dopados com complexo de európio:

- Acetona P.A; com fórmula molecular CH_3COCH_3 com massa molar de $58,08 \text{ gmol}^{-1}$.
- Vidraria em geral

2.2. Métodos

- Análise de Termogravimetria: A análise submete um material a determinada temperatura e atmosfera controladas para avaliação de sua estabilidade e decomposição.
- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): Refere-se à investigação das propriedades entálpicas do material sob um programa de temperatura e atmosfera controladas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estabilidade térmica é um aspecto importante no comportamento e na processabilidade dos sistemas luminescentes. Neste trabalho abordaremos a estabilidade térmica do polímero policarbonato (PC) dopado com complexo de európio $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ (PCE – X%).

Foi possível observar que mesmo sobre concentrações baixas do complexo no policarbonato, existe um deslocamento da temperatura em atmosfera N_2 . Os resultados mostram que o PC puro passa de 434° C para $415, 428, 396$ e 373° C nos sistemas PCE – X% ($X=1, 2, 5, 7$) respectivamente, demonstrando que o polímero possibilita o encapsulamento do complexo na matriz polimérica.

Em estudo anterior (Forster, et al 2009) utilizando dessa mesma técnica, mas dessa vez sobre uma atmosfera de O_2 , o PC puro degradou deslocando-se de 405° C para $396, 408, 367$ e 336° C no primeiro evento de perda de massa, e em um segundo evento o PC puro de 517° C para $493, 514, 484, 461$ e 422° C nos mesmos sistemas PCE – X% sob as respectivas porcentagens de $X = 1, 2, 5$ e 7% . Demonstrou-se que em ambas situações, as curvas TG/DTG dos sistemas luminescentes PCE-X% não apresentaram perda de massa, entre 80 e 120° C , indicando os sistemas dopados são anidros.

Durante a degradação térmica do policarbonato foi possível constatar a presença de dióxido de carbono (CO_2), fenol, bisfenol A e uma pequena quantidade de monóxido de carbono (CO), alquilfenol e difenilcarbonato.

No presente trabalho analisou-se a estabilidade sob UV em câmara escura sob lâmpada de comprimento de onda de $\lambda = 330 \text{ nm}$ a diferentes períodos de tempo (horas), do polímero policarbonato (PC) dopado com complexo de európio $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ (PCE – X%). Realizou-se o DSC e a espectroscopia de emissão conforme mostra-se nas fig. 1 e 2.

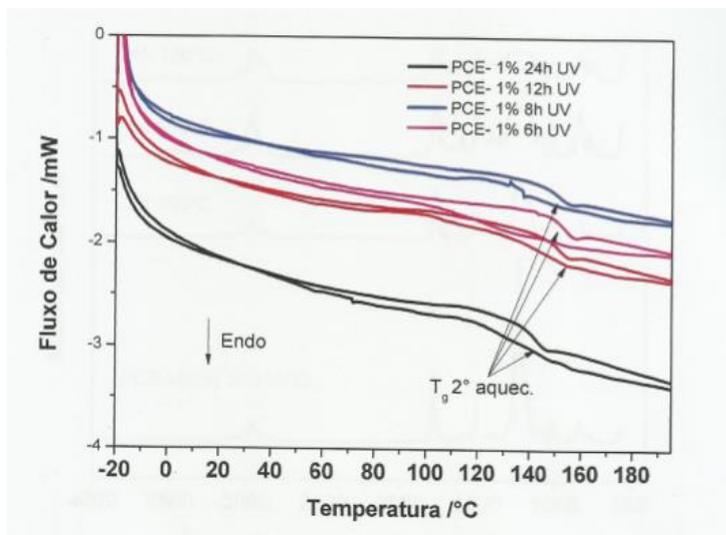


Fig. 1. Curva de DSC em atmosfera de N₂, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ do sistema PCE-1%, após exposição a UV por 6, 8, 12 e 24h.

A transição vítrea, T_g não diminui nos sistemas luminescentes PCE-X% expostos em câmara de UV. Isto é um indicativo de que sob exposição a UV o material luminescente não altera sua propriedade de resistência a impacto, que é uma propriedade dependente da transição vítrea do material.

Os resultados de TGA obtidos em estudo anterior na presença de oxigênio, ocorre a aceleração do processo de degradação de policarbonato, conduzindo o aparecimento de mais cetonas na região de baixa perda de massa. O sistema PCE-5% exposto à temperatura apresentou os espectros de emissão da fig. 2.

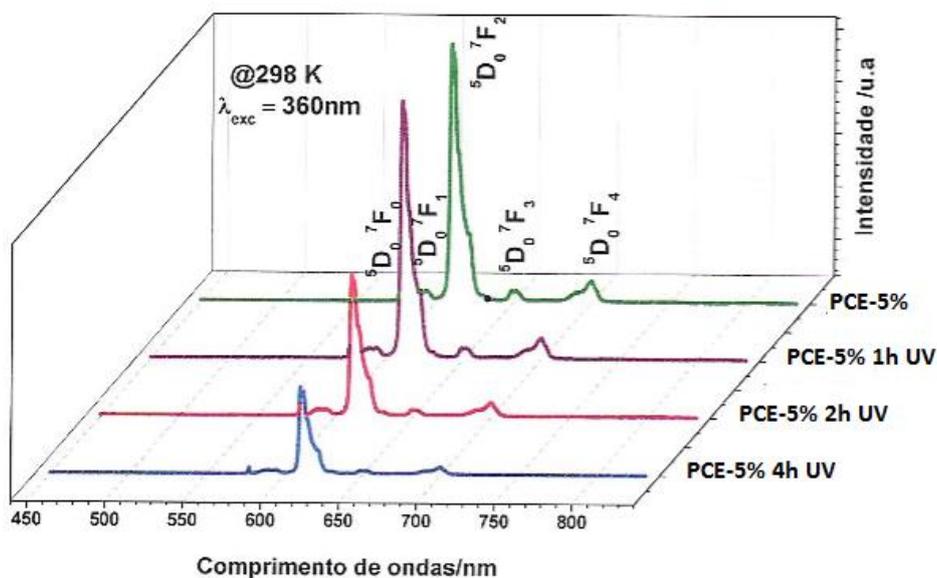


Fig. 2. Espectros de emissão do sistema PCE-5% à temperatura de 298K, com excitação em $\lambda_{exc} = 360\text{nm}$ após exposição a UV por 1, 2 e 4h.

Os dados espectrais do sistema luminescente PCE-5% expostos a UV apresentaram um intenso decréscimo luminescente após 1 hora de exposição, indicando uma sensibilidade a agentes térmicos. A dopagem pode ter acelerado a degradação do policarbonato, porém mesmo degradados, os filmes

continuam apresentando luminescência, indicando o encapsulamento e proteção do complexo na cadeia polimérica.

4. CONCLUSÃO

Foi desenvolvido um sistema polimérico luminescente a partir do PC dopado com complexo de európio III. Foi observado que existe uma interação da matriz polimérica com o complexo aumentando a luminescência quando o complexo é dopado em matriz polimérica. O complexo assim encapsulado mostrou uma temperatura superior de início de decomposição. Sob exposição a ultravioleta foi possível verificar que o sistema PCE-x% perde em parte sua luminescência porém mantém sua Tg inalterada, segundo resultados de DSC permanecendo suas condições de resistência a impacto. Contudo, a interação da matriz polimérica com o dopante promove a estabilidade do sistema com o que estabelece uma proteção ao UV, nas condições testadas.

5. AGRADECIMENTOS

Aos órgãos de fomento: FAPESP 2014/26393-1, CNPQ 163791/2015-5

6. REFERÊNCIAS

GARCIA-TORRES, J.; BOSCH-JIMENEZ, P.; TORRALBA-CALLEJA, E.; KENNEDY, M.; AHMED, H.; DORAN, J.; GUTIERREZ-TAUSTE, D.; BAUTISTA, L.; DELLA PIRRIERA, M. Modulating the photoluminescence of europium-based emitting polymers: Influence of the matrix on the photophysical properties. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.275, p. 103-113, 1 February 2014.

DAVIS, A.; GOLDEN, J.H.; Stability of Polycarbonate, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol.Chem.*, v. C 3., p. 49-68, 10 March 2008.

JANG, B. N.; WILKIE, C. A.; A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate, *Polym. Degrad. Stab.*, v. 86, p. 419-430, 01 December 2004.

FORSTER P. L; PARRA D.F.; Calorimetric investigations of luminescent films polycarbonate (PC) doped with europium complex $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, *J. of Thermal Anal. Cal. Vol.* 97, p. 497-502, 28 July 2009