

ESTUDOS DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE BLENDA DE PC/PMMA DOPADAS COM TENOILTRIFLUOROACETONATO DE EURÓPIO(III)

A. P. de Moura¹ (PG), R. Bonzanini²(PG), D.S.Velasco³ (PG), A. C. Bento³ (PQ),
J.M.A. Caiut⁴ (PQ), S.J.L.Ribeiro⁴(PQ), E. Radovanovic¹(PQ),
E. M. Giroto¹(PQ), E.C.Muniz¹(PQ), A. F.Rubira¹(PQ)*.

¹Departamento de Química, UEM, Av. Colombo 5790, 87020-900, Maringá-Pr,

²Instituto de Química, UNICAMP, CP 6154, 13084-862, Campinas-SP,

³Departamento de Física, UEM, Av. Colombo 5790, 87020-900, Maringá-Pr,

⁴Instituto de Química, UNESP, CP 355, 14801-970, Araraquara-SP.

* afrubira@uem.br

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades luminescentes de blendas de PC e PMMA dopadas com tenoiltrifluoroacetato de európio(III) ([Eu(TTA)₃(H₂O)₂]). Os espectros de FTIR mostraram bandas referentes ao ligante tenoiltrifluoroacetato e através de MEV verificou-se que a presença do complexo provoca uma maior uniformidade nas blendas. As análises de EDS mostraram que o Eu⁺³ está distribuído de maneira uniforme nos materiais. As análises de espectroscopia fotoacústica mostraram bandas na região de 270-370 nm referente à absorção do ligante TTA. As análises de luminescência mostraram que as blendas dopadas apresentaram cinco bandas (580, 592, 612, 650 e 702 nm) referente às transições ⁵D₀ → ⁷F_J (J= 0,1,2,3,4) características do Eu⁺³. Os valores de tempo de vida e eficiência quântica obtidos para as blendas dopadas foram superiores aos valores do complexo puro, indicando que as blendas atuam de forma a melhorar a emissão do íon, mantendo suas propriedades luminescentes.

Palavras-chave: blendas de PC/PMMA, európio, propriedades luminescentes.

1. INTRODUÇÃO

As propriedades fotoluminescentes do complexo de Eu^{+3} com β -dicetonas(TTA) tem sido muito investigadas nas últimas décadas devido a alta luminescência destes complexos, e isto está relacionado, com a capacidade que o ligante tem na seqüência: absorção \rightarrow transferência de energia \rightarrow emissão. Esse processo depende da intensidade de absorção do ligante, da eficiência de energia do ligante, da eficiência de energia ligante-metal e da eficiência da energia do metal. Conseqüentemente este sistema tem grande aplicação como marcadores e sensores ópticos⁽¹⁾.

Para evitar o processo de saturação da intensidade do sinal da luminescência, os complexos de terras raras vêm sendo dispersos em uma matriz para melhorar as estabilidades térmicas e mecânicas dos materiais. E para isso, tem se utilizado vários tipos de matrizes como: sol-geis, zeólitas e polímeros⁽²⁾. Várias pesquisas têm desenvolvido a dopagem de materiais poliméricos com íons de terras raras^(3,4). Este interesse nesses novos materiais esta relacionada à vasta utilização destes em sistemas fluorescentes e lasers.

Dentre os polímeros estudados o poli(metacrilato de metila) (PMMA) tem atraído uma atenção particular como matriz polimérica para complexos de íons de terras raras. Isto está relacionado a algumas características como, por exemplo, baixa absorção óptica e alta transparência. Porém, o PMMA possui algumas desvantagens, como por exemplo, fragilidade à ruptura e alta absorção de água. Com o intuito de melhorar essas propriedades o PMMA têm sido utilizado em copolimerização e/ou blendas poliméricas⁽⁵⁾.

As blendas poliméricas são materiais formados pela mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros. Esse método tem a vantagem de ser mais econômico do que a síntese de novos tipos de polímeros e visa o desenvolvimento de novos materiais poliméricos com propriedades diferentes e muitas vezes superiores a dos componentes puros.

Blendas de PMMA com poli(bisfenol carbonato A) (PC) são bastante estudadas⁽⁶⁻¹⁰⁾ e isso é devido às excelentes propriedades que o PC apresenta, como por exemplo, transparência semelhante ao vidro, alta resistência ao impacto a baixas temperaturas e baixa absorção de água. Devido às suas propriedades o PC é

utilizado em aplicações industriais tais como: janelas de segurança, painéis de instrumentos, componentes do interior de aeronaves e capacetes de proteção.

A grande vantagem do uso do complexo tenoiltrifluoroacetato de európio(III) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ dopado em matrizes poliméricas é a alta luminescência que esses materiais podem vir a apresentar e isso é devido à eficiência da transferência de energia do estado tripleto do ligante TTA para o nível emissor trivalente do íon európio $^5\text{D}_0$. O ânion TTA^- atua como um excelente agente quelante bidentado que protege o íon de terra rara de outras moléculas por efeito quelato⁽¹⁾. Além disso, existe a possibilidade de aumentar a eficiência de luminescência do complexo de β -dicetonas por substituição parcial de moléculas de água coordenadas por um polímero que age como um sensibilizador do complexo.

Neste trabalho estudamos as propriedades luminescentes de blendas de poli(carbonato bisfenol A) (PC) e poli(metacrilato de metila) (PMMA) dopadas com o complexo tenoiltrifluoroacetato de európio(III). As blendas foram caracterizadas utilizando espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia fotoacústica (PAS) e espectroscopia de emissão de luminescência.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Os polímeros utilizados para a obtenção das blendas foram o poli(carbonato bisfenol A), (PC) com $M_w = 64.000\text{g/mol}$ e o poli(metacrilato de metila) (PMMA) com $M_w = 120.000\text{ g/mol}$, Aldrich. As unidades monoméricas repetitivas dos polímeros estão apresentadas na Figura 1.

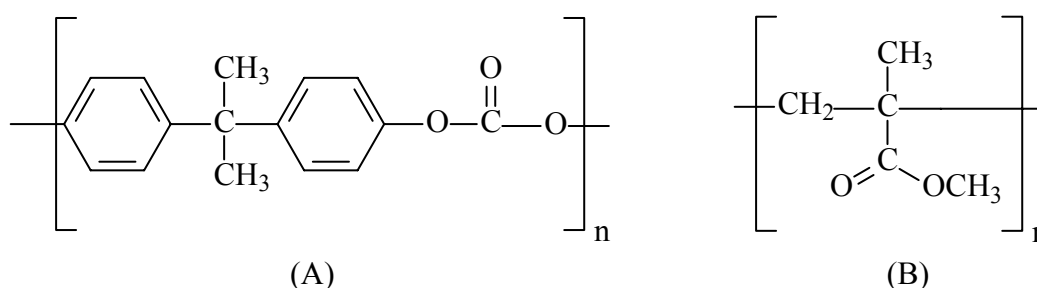


Figura 1: Unidades monoméricas do (A) poli(carbonato bisfenol A)(PC) e (B) poli(metacrilato de metila) (PMMA).

O complexo de terra rara utilizado foi tenoiltrifluoroacetato de európio (III), $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Figura 2).

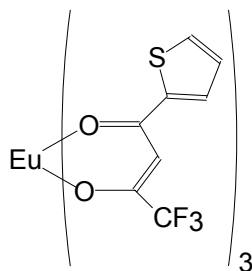


Figura 2: Estrutura do complexo de tenoitrifluoroacetato de európio (III).

2.2. Preparação das blendas

As blendas dopadas foram preparadas pelo método descrito por Bonzanini et al⁽¹¹⁾ da seguinte maneira: adicionou-se uma mistura dos polímeros de PC e PMMA em THF, com concentração de 2%(g/mL) sob agitação durante 24 horas. Após esse tempo foi adicionada a essa solução diferentes quantidades do complexo(%(m/m)), e a mistura foi deixada sob agitação por mais 24 horas. Após a homogeneização a solução foi gotejada lentamente em 50mL de hexano sob agitação.

O precipitado obtido foi filtrado, lavado com hexano e em seguida foi seco em estufa à 85°C por 48 horas. Após a obtenção das blendas, filmes transparentes de 500 µm de espessura foram obtidos inserindo uma quantidade do pó das blendas numa lâmina de metal com perfurações de 8 mm de diâmetro. Em seguida este material foi prensado a 155°C por 15 min.

2.3. Caracterização das amostras

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foi realizada nas amostras na forma de pó. Os espectros foram realizados na região de 4000 e 400 cm⁻¹ em um espectrofotômetro Bomem, modelo MB 100, em modalidade de fotoacústica.

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no microscópio Shimadzu, modelo SS-550. As amostras na forma de filmes de espessura de 500 µm foram inicialmente fraturadas em nitrogênio líquido e fixas em um porta amostra com auxílio de fita adesiva de carbono dupla face (material condutor). Uma vez que a amostra não é condutora, se faz necessário o recobrimento da mesma com uma fina camada condutora de ouro. A tensão de aceleração utilizada foi de 15,0 kV.

As análises de PAS foram realizadas em amostras na forma de filmes de espessura de 500 µm e diâmetro de 5 mm. Uma célula convencional de PAS foi utilizada para medidas de espectroscopia fotoacústica⁽¹²⁾.

Os espectros de emissão e excitação foram medidos nas amostras na forma de filme de espessura de 500 μm . Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente em um espectrômetro de fluorescência SPEX, Fluorolog F212I, utilizando uma lâmpada de Xenônio de 450 W e monocromador duplo para excitação e emissão modelo 1680 e uma fotomultiplicadora R928 Hamatsu.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de FTIR medidos para o complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e blendas 20/80 pura e dopada com 50%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ estão apresentados na Figura 3. Os picos referentes aos modos de vibração da molécula de H_2O do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ aparecem na região de $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ (ν_s and ν_{as} OH) e $1630\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ (HOH). Os modos de estiramento vibracional ν_{as} (C-O-C) e ν_s (C-O-C) ao redor de 1100 cm^{-1} são difícil de ser atribuídos devido ao fato de que as transições vibracionais do ligante TTA (ν_{as} C-F₃, ν_s C-F₃ and ν_s C-F) são mascaradas. A banda larga que aparece na blenda dopada em torno de 1607 cm^{-1} é provavelmente devido ao sinal do estiramento do grupo C=O que acontece em 1602 cm^{-1} , referente ao ligante TTA. Este fato sugere uma interação entre o complexo($[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$) e a blenda. A presença de alargamento de sinais em 1015 , 1081 , $1148\text{-}1195$, 1384 and 1539 cm^{-1} são atribuídos à combinação do európio presente no complexo com as blendas.

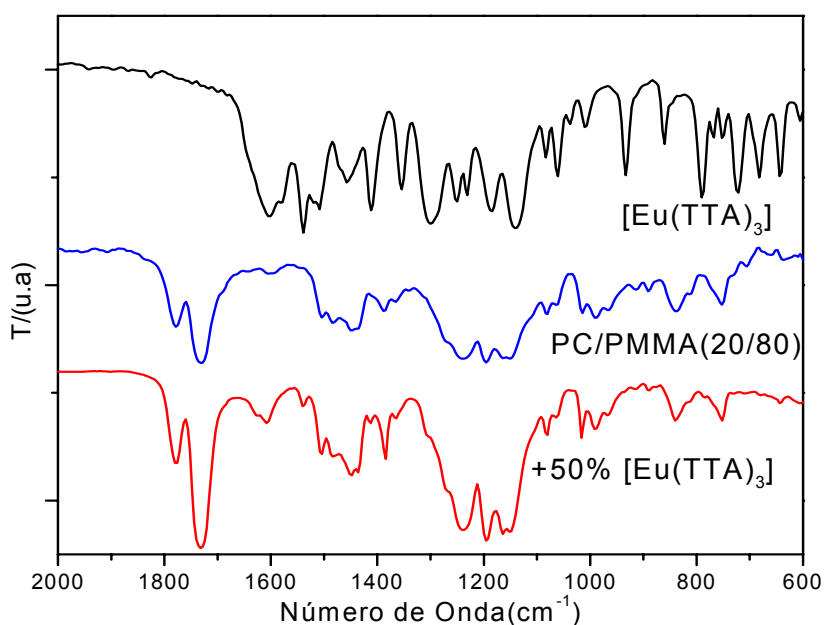


Figura 3: Espectros de FTIR para (a) o complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (b) blenda PC//PMMA (20/80) pura e (c) blenda 20/80 dopada com 50% do $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

A morfologia dos polímeros e blendas puras e dopadas foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 4 podem ser visualizadas as micrografias de fraturas para o PMMA e PC puros e dopados com 8% (m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Verificou-se que a presença do complexo em ambos os polímeros acarretou uma mudança na morfologia do material sendo que a morfologia do PMMA dopado (Figura 4(B)) parece ser mais uniforme do que a morfologia do PMMA puro. A presença do complexo no PC(Figura 4(D)) fez com que ocorresse uma diminuição dos orifícios presentes na superfície do polímero puro.

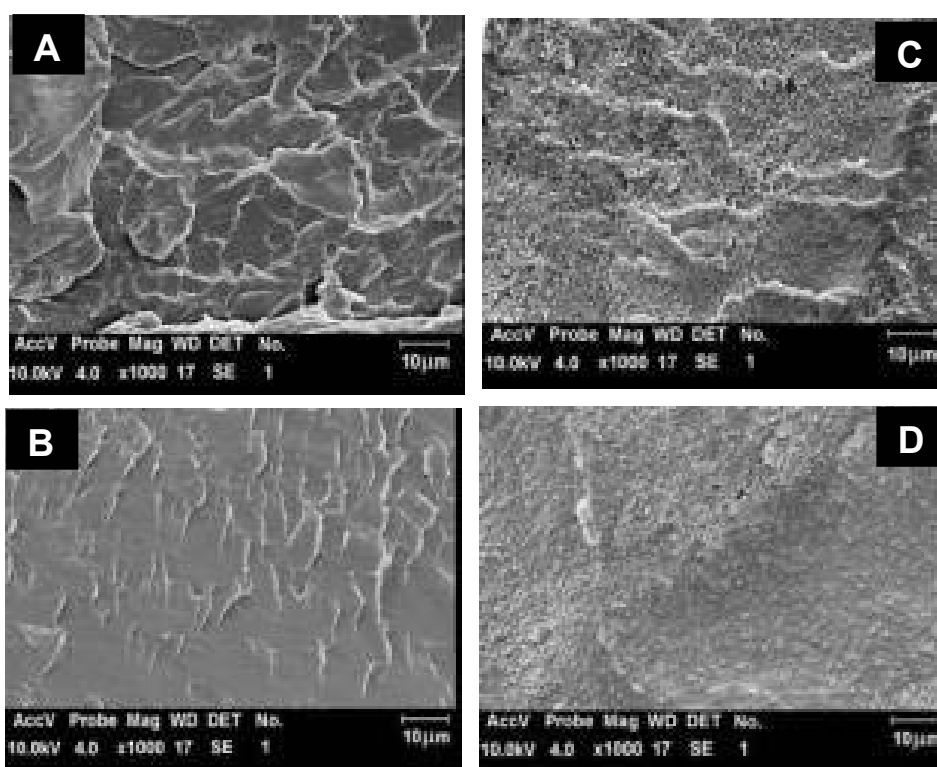


Figura 4: Micrografias eletrônicas de varredura do (A) PMMA, (B) PMMA + 8% de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (C) PC e (D) PC+8% de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Micrografias realizadas para as blendas 20/80 e 60/40 (Figuras 5 e 6) dopadas com 8%(m/m) do complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresentam uma morfologia bem mais uniforme quando comparadas com as blendas puras, o que indica que o complexo esta atuando como compatibilizante.

Por meio de mapeamento da distribuição de európio realizada para amostras 20/80 (Figura 7(A)) e 60/40 (Figura 7(B)) dopadas com 4% do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foi possível observar que o európio está distribuído de maneira uniforme em todo o material.

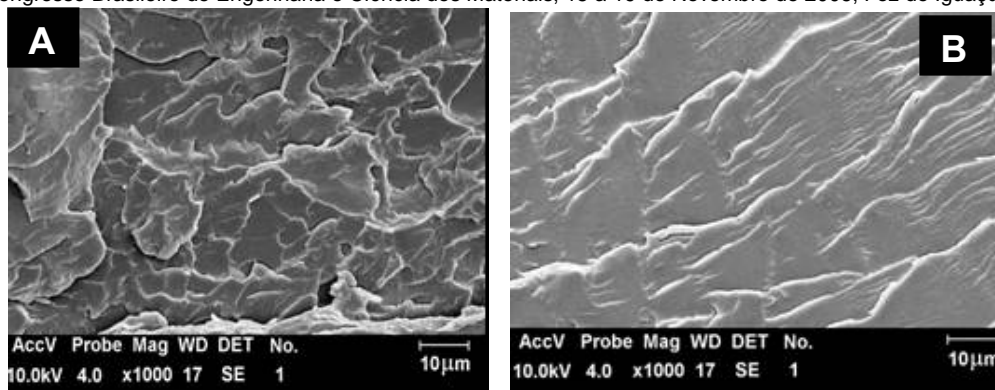


Figura 5: Micrografias eletrônicas de varredura de blenda 20/80 (A) pura e (B) dopada com 8% de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

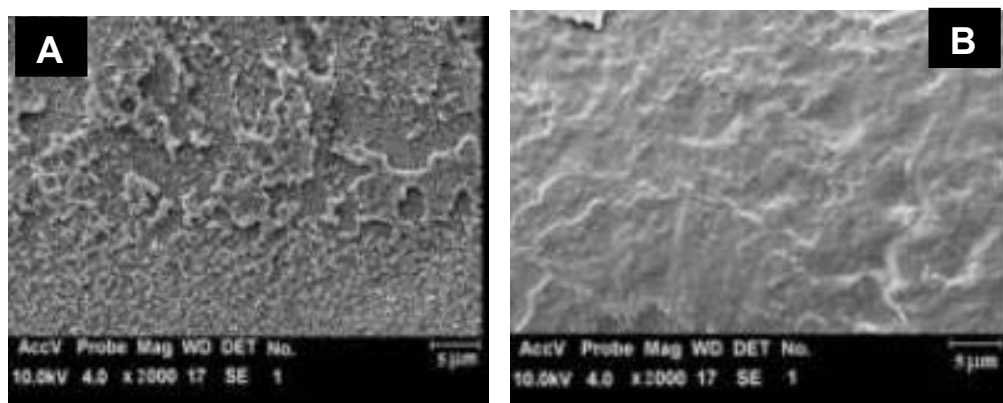


Figura 6: Micrografias eletrônicas de varredura de blenda 60/40 (A) pura e (B) dopada com 8% de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

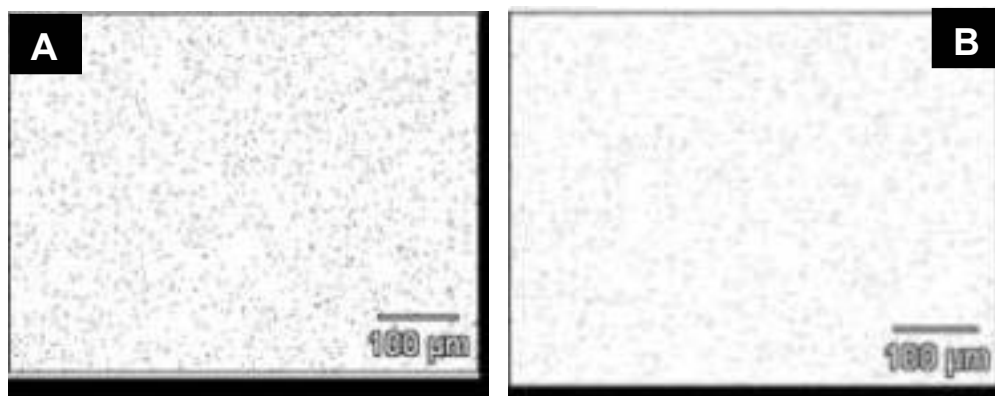


Figura 7: Mapeamento da distribuição de európio de blendas 20/80 (A) e 60/40(B) dopada com 4% de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

As análises por espectroscopia fotoacústica (PAS) foram realizadas para investigar as propriedades ópticas das blendas dopadas; os espectros foram realizados a temperatura ambiente na região do UV-VIS (200-530 nm). Na Figura 8 temos uma tendência do sinal fotoacústico em função da %(m/m) do complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtidos para as blendas 60/40 e 20/80. Verificamos por meio do gráfico que o sinal fotoacústico aumenta com a quantidade do complexo

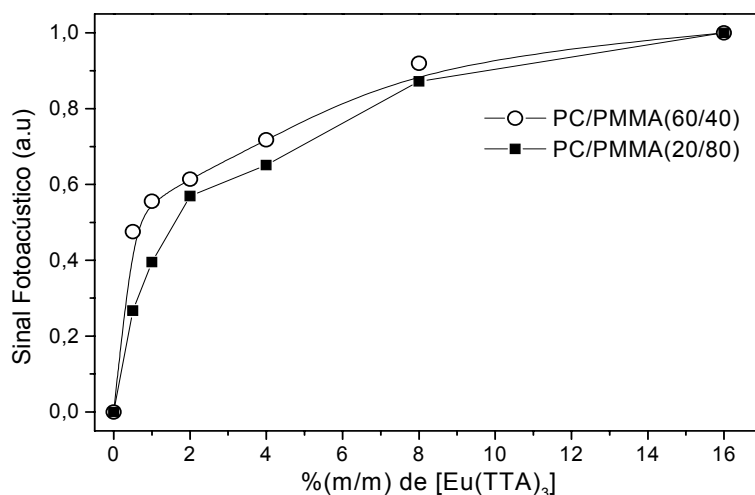


Figura 8: Intensidade máxima do sinal fotoacústico em função da concentração de $[Eu(TTA)_3]$ para as blendas:60/40 e 20/80.

Os espectros de excitação realizados para os polímeros PC, PMMA e blendas 20/80 e 60/40 dopado com 8% (m/m) de $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$ (Figura 9) foram obtidos à temperatura ambiente sob emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Através dos espectros foi possível verificarmos a presença de uma banda larga e intensa na faixa de 270-450nm referente ao ligante tenoiltrifluoro acetato que está envolvida com a transição $^7F_4 \rightarrow ^6G_5$ 5H_4 e 6L_5 características do íon Eu^{+3} , indicando a interação do complexo na matriz polimérica.

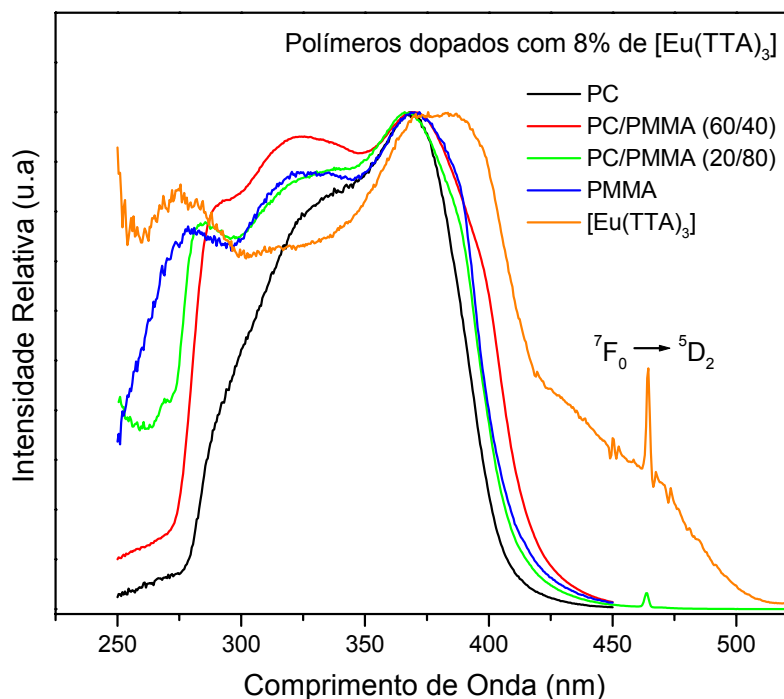


Figura 9: Espectro de excitação dos polímeros e blendas de PC/PMMA(20/80 e 60/40) dopadas com 8% do complexo de $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$.

A Figura 10 apresenta os espectros de emissão realizados para os polímeros e blendas (20/80 e 60/40) dopadas 8% de Eu^{3+} , os espectros foram obtidos com excitação na região de 334 nm e realizados a temperatura ambiente. É possível verificar que as amostras dopadas apresentam bandas de relaxação do estado excitado $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} em 580nm referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, 592.5nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 612nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 650.5nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$) e 702nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$).

Pode-se observar que a taxa de transição dos polímeros e blendas dopadas acontece na mesma faixa observada para o complexo puro, indicando, a incorporação do complexo nos polímeros e blendas.

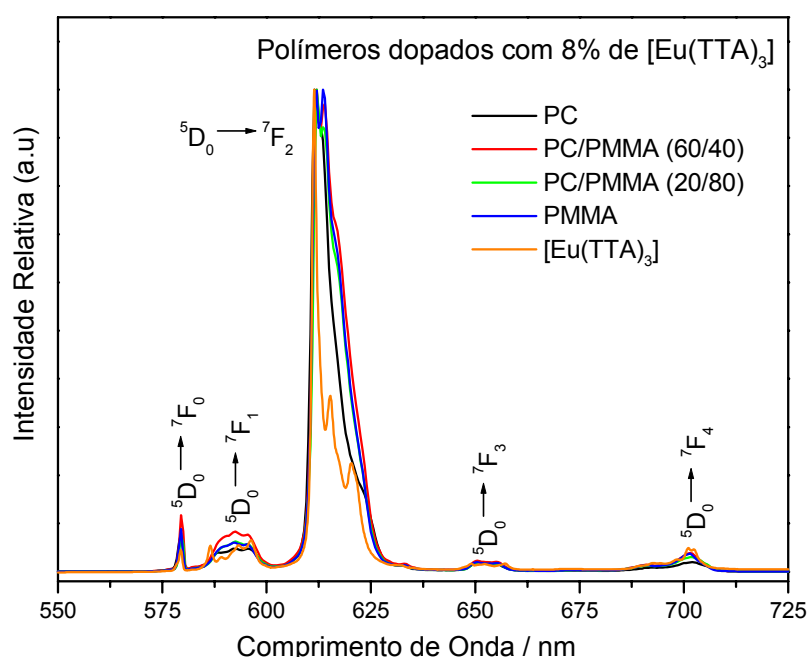


Figura 10: Espectro de emissão dos polímeros e blendas de PC/PMMA(20/80 e 60/40) dopadas com 8% do complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

As análises de tempo de vida (τ_{exp} (ms)) realizados para os polímeros PC e PMMA dopados com 8% do complexo apresentaram valores de 0,35 ms e 0.60 ms que são valores superiores ao do complexo puro (que é de 0,26 ms), indicando assim, que os polímeros dopados atuam de maneira a favorecer a emissão do íon luminescente. A eficiência quântica (η (%)) de emissão foi determinada (Tabela 1) por meio das taxas de decaimento experimental do nível emissor $^5\text{D}_0$, do tempo de vida (τ) e da taxa radiativa (A_{rad}). Os valores foram calculados levando em consideração a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^5\text{F}_1$, pois sua intensidade não depende do campo ligante e é permitida por dipolo magnético. Observa-se na Tabela 1 que a eficiência quântica do complexo puro é bem menor do que as medidas de eficiência quântica

analisadas para as blendas (tanto 20/80 quanto 60/40), indicando que a matriz polimérica age como um sensibilizante facilitando a transferência de energia do ligante para o íon. É possível verificar também que as blendas 20/80 apresentaram tempo de vida e eficiência quânticas superiores aos das blendas 60/40 em todas as concentrações do complexo estudadas. Verificamos também que o tempo de vida dos polímeros puros dopados com 8%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ é menor que o das blendas 20/80 e 60/40 dopadas na mesma concentração, indicando que a blenda atua de maneira mais eficiente na transferência de energia do ligante para o íon do que os polímeros puros dopados.

Tabela 1: Medidas de tempo de vida (τ_{exp} (ms)) e eficiência quântica (η (%)) de amostras de blendas PC/PMMA(60/40 e 20/80) dopadas com $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

-----	τ_{exp} (ms)		η (%)	
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	0,26		29,0	
-----	Blendas 60/40		Blendas 20/80	
% do Complexo	τ_{exp} (ms)	η (%)	τ_{exp} (ms)	η (%)
0.5%	0.61	46.9	0.56	49.56
1.0%	0.58	46.7	0.56	51.85
4.0%	0.58	44.2	0.52	51.48
8.0%	0.57	44.9	0.52	47.71
16.0%	0.55	43.6	0.53	51.46

4. CONCLUSÕES

A partir das medidas de FTIR foi possível verificar que o complexo foi incorporado nas blendas de policarbonato (PC) e poli(metacrilato de metila)(PMMA). Através das micrografias observou-se que a presença do complexo acarreta uma melhora na morfologia das blendas e polímeros. Foi possível analisar também, que o complexo está distribuído uniformemente em todo material. Por meio de análises de PAS analisou-se que o sinal fotoacústico aumenta com a porcentagem do complexo. Por meio de análises de fotoluminescência observou-se que os polímeros e blendas dopadas apresentaram bandas de emissão referente às transições características do európio ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (580,0), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (592.5nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (650.5nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (702nm)). Os valores de tempo de vida e eficiência quântica mostraram que as blendas apresentaram valores superiores que o complexo puro e

que os respectivos polímeros dopados, indicando que as blendas atuam de forma a melhorar a emissão do íon, mantendo suas propriedades luminescentes.

5. AGRADECIMENTOS

A CAPES, CNPq e UEM

6. REFERÊNCIAS

1. PARRA, D.F.; BRITO, H.F; MATOS, J.R; DIAS, L.C. Enhancement of the luminescent intensity of the novel system containing Eu³⁺- β -diketonate complex doped in the epoxy resin. **Journal of Applied Polymer Science**, v.83, p.2716-27226.
2. LIU, H. G.; PARK, S.; JANG, K.;ZHANG, W. S.; SEO, H. J.; LEE, Y. Different photoluminescent properties of binary and ternary europium chelates doped in PMMA. **Materials Chemistry and Physics**, v. 83, p. 84, 2003.
3. VICENTINI, G.; ZINNER, L. B.; Zukerman-Schpector, J., Zinner, K. Luminescence and structure of europium compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 353, 2000.
4. DU, C.; XU, Y.; MA, L.; Li, W. Synthesis and fluorescent properties of europium-polymer complexes containing naphthoate ligand. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 265, p. 81, 1998.
5. OHNAGA, T.; SATO, T.; NAGATA, S. Miscibility and phase behaviour of methyl methacrylate copolymer and polycarbonate blends. **Polymer**, v. 38, p.1073, 1997.
6. AGARI, Y.; UEDA, A.; OMURA, Y.; NAGAI, S. Thermal diffusivity and conductivity of PMMA/PC blends. **Polymer**, v.38, p.801, 1997.
7. KYU, T.; SALDANHA, J. M. Miscible blends of polycarbonate and polymethyl methacrylate. **Journal Polymer Science**, Part C, v. 26, p. 33, 1988.
8. CHIOU, J.S.; BARLOW, J. W. Miscibility of bisphenol-A polycarbonate with poly(methyl methacrylate). **Journal Polymer Science**, v. 25, p. 1459, 1987.
9. KYU, T.; SALDANHA, J. M. Influence of solvent casting on the evolution of phase morphology of PC/PMMA blends. **Macromolecules**, v. 20, p. 2840, 1987.
10. BONZANINI, R.; GIROTTO, E.M.;RADOVANOVIC, E.; MUNIZ, E.C.; RUBIRA, A.F. Effects of europium (III) acetylacetonate doping on the miscibility and photoluminescent properties of polycarbonate and poly(methyl methacrylate) blends. **Polymer**, v.46.p.253-259.2005

11. BONZANINI, R.; DIAS, D.T.; GIROTTO, E.M.; MUNIZ, E.C.; BAESSO, M.L.; CAIUT, J.M.A.; MESSAFDDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L.; BENTO, A.C.; RUBIRA, A.F. Spectroscopic properties of polycarbonate and poly(methyl methacrylate) blends doped with europium (III) acetylacetonate. **Journal of Luminescence**, v. 117. p. 61-67. 2006.

12. DIAS, D.T.; BONZANINI, R.; MUNIZ, E.C.; RUBIRA, A.F.; MEDINA, A. N.; BAESSO, M.L.; NUNES, L.A.O.; BENTO, A.C. **Journal of Physics IV**, v.125.p.387-390.2005

LUMINESCENT PROPERTIES OF PC/PMMA BLENDS DOPED WITH THENOYLTRIFLUOROACETONATE EUROPIUM (III)

ABSTRACT

The luminescent properties of polycarbonate (PC) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) blends doped with the thenoyltrifluoroacetate europium (III). [Eu(TTA)₃(H₂O)₂] were studied. FTIR spectra confirmed the presence of the complex into the polymeric matrix. The micrographies showed that the complex provides a higher uniformity in the blends. EDS results suggested that the Eu⁺³ ions are well distributed into the polymeric matrixes. PAS analysis showed bands in the region of 270-370 nm regarding to the absorption of the TTA ligand. The luminescence spectra showed that the doped blends present five bands (580, 592, 612, 650 and 702 nm) characteristic to the transitions ⁵D₀→⁷F_J (J = 0,1,2,3,4) of the Eu⁺³. Values of life time and quantum efficiency obtained for the doped blends were higher than those of the pure complex, suggesting that the blends improve the ion emission, maintaining its luminescent properties.

Key-words: PC/PMMA blends, europium, luminescent properties.