

**FOTOCALORIMETRIA DIFERENCIAL APLICADA AO ESTUDO  
DA INFLUÊNCIA DE OXIGÉNIO NA INIBIÇÃO DE REAÇÕES  
INDUZIDAS POR RADIACÃO ULTRAVIOLETA**

Carmen Silvia Bentivoglio Ruiz (PG)\*; Luci Diva Brocardo Machado (PO)\*\*;

Jose Eduardo Volponi (PO)\*\*\*

\*Instituto de Química – Universidade de São Paulo

\*\*Fundação Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Telecomunicações –  
cabentiv@quim.iq.usp.br e lmachado@net.ipen.br

CPqD

Palavras-chave: Inibição O<sub>2</sub>, Fotopolimerização, Fotocura por Radicais Livres

As reações de cura de materiais poliméricos acrilados induzidas por radiação ultravioleta (UV) são realizadas, usualmente, em atmosfera de ar e na presença, de oxigênio dissolvido na formulação. Entretanto, o efeito do oxigênio molecular nas formulações fotocuráveis pode ser prejudicial ao desempenho do processo de cura e às características do produto curado.

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da presença de oxigênio nas reações de fotopolimerização induzidas por radiação UV, utilizando a técnica de fotocalorimetria diferencial (DPC). O estudo foi realizado com formulações de vernizes constituídas de resina uretana alifática diacrilada comercial (Ebecryl 270), monômero 1,6 hexanodiol diacrilato (HDODA), fotoiniciador 2-hidroxi-2-metil-2-fenil-propan-1-ona (Darocur 1173), absorvedor UV (Tinuvin 292), e supressor de radicais (Tinuvin 400). Os experimentos foram conduzidos em equipamento DPC 930/DSC 2910, da TA Instruments, Inc., provido de lâmpada de mercúrio de média pressão, em temperatura de 25°C. Os resultados obtidos mostram que, em atmosfera de ar, ocorre uma redução na cinética de reação e no grau de conversão obtido no produto curado. Este comportamento é significativamente acentuado nas amostras contendo agentes retardantes do envelhecimento na formulação.

(FAPESP, CNPq, UCB do Brasil e Ciba Especialidades Química Ltda.)

**SPECTROSCOPIC EFFECTS AND THERMAL BEHAVIOR  
OF ND AND EU NITRATE COMPLEXES WITH AMIDES  
AND CYCLIC AMINOXIDES**

G. Vicentini (PO)<sup>a</sup>, L. B. Zinner(PQ)<sup>b</sup>, D. M. Araujo Melo(PQ)<sup>b</sup>, R. F. Bezerra(PG)<sup>c</sup>, H. K. Silva de Souza(PG)<sup>c</sup>, M. K. S. Batista(PG)<sup>c</sup> and A. M. Garrido Pedrosa(CC)

<sup>a</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1662, 59072-970, São Paulo-SP, Brazil

<sup>b</sup>Departamento de Química, CCET, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 1662, 59072-970, Natal - RN, Brazil.

Keywords: amide, aminoxyde cyclic and thermal decomposition

Complexes of the rare earths nitrates with  $\epsilon$ -caprolactame ( $\epsilon$ -CAPRO), 2-azacyclonanone (AZA), bis(pentamethylbenzene-N-oxide) (BPMU), 4-methylmorpholine-N-oxide (MMNO) and 2,2'dithiobis(pyridine-N-Oxide) (DTPO) were synthesized with composition  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{L}$  and  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{DTPO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (where L =  $\epsilon$ -CAPRO, AZA, BPMU, MMNO). The compounds were characterized by elemental analysis, titration of lanthanides with EDTA, IR spectra, visible absorption spectra of the Nd compounds, emission spectra of the Eu compounds and thermogravimetric analysis. IR data indicate that three nitrates are bidentate ligands in the complexes. In the amide complexes the coordination occurs through the CO and in the aminoxyde through the NO group. Spectroscopic parameters indicate that metal-ligand interactions are essentially electrostatic. The most frequent symmetry of these Eu<sup>3+</sup> complexes is C<sub>2v</sub> and C<sub>3v</sub>. The luminescence data show a decrease in the hypersensitive of the <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub> europium transition as follows: Eu( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>·3CAPRO > Eu( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>·3AZA > Eu( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>·2DTPO·4H<sub>2</sub>O > Eu( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>·3MMNO > Eu( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>·3BPMU. Thermal stability decrease in the order Ln( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>·3MMNO > Ln( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>·3BPMU > Ln( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>·3AZA > Ln( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>·3CAPRO > Ln( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>·2DTPO·4H<sub>2</sub>O probably by inductive effect of the ligands in the interaction with the central ion. The final residues of 1073 K are the respective oxides. DSC curves of the amides show that melting and decomposition occurs in distinct events. In the complexes with amine melting event is not observed.

**PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA  
DO IPEN  
DEVOLVER NO BALCÃO DE  
EMPRÉSTIMO**

8519