

Tese de Doutorado

Polissilanos e polissilanos ramificados: síntese e fotoxidação de filmes

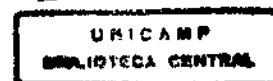
Patrícia Pommé Confessori Sartoratto

Orientador: Inez Valéria Pagotto Yoshida



Março de 1998

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Biblioteca



Agradecimentos

À Prof^ª. Inez Valéria Pagotto Yoshida pela orientação, amizade e lições de profissionalismo e solidariedade durante estes dez anos de convivência.

Ao Prof. Celso Ulysses Davanzo pela orientação nas medidas por espectroscopia infravermelho, pela amizade e lições de otimismo.

À Prof^ª. Lucila Cescato e ao Prof. Jaime Frejlich do Instituto de Física da Unicamp pela oportunidade de utilização dos equipamentos do Laboratório de Ótica, necessários para realização dos experimentos de fotoxidação, e pela orientação nas medidas das propriedades óticas dos filmes.

Ao Prof. Francisco Pessine pelo auxílio na operação do laser de nitrogênio utilizado na irradiação dos filmes.

À Prof. Tereza Atvars pela oportunidade de utilização da lâmpada de Hg/Xe na irradiação dos filmes e pelas valiosas discussões sobre fotofísica e fotoquímica.

À Prof^ª. Maria do Carmo Gonçalves pela realização das microscopias eletrônicas de varredura.

Ao Prof. Edmundo Braga da Faculdade de Engenharia Elétrica da Unicamp pela oportunidade de utilização do "spinner" na deposição de alguns dos filmes poliméricos estudados.

Aos técnicos do Laboratório de Ótica do Instituto de Física da Unicamp pelo grande auxílio nos experimentos lá realizados.

Aos funcionários do Instituto de Química que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

Aos colegas do antigo Laboratório de Organometálicos do IQ-Unicamp que acompanharam a realização deste trabalho, pela amizade e incentivo.

Aos colegas do antigo Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, pelo incentivo.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás pela licença concedida no período de setembro a novembro de 1996.

À Fapesp, à Finep e ao CNPq pelo financiamento dos projetos que permitiram a realização deste trabalho e pela bolsa de estudos.

**"A ação é a energia da imaginação;
a imaginação é a energia do pensamento;
o pensamento é a energia da luz divina de Deus"**

Aos meus entes queridos.

Índice

Abreviaturas

Resumo

Abstract

Capítulo I. Introdução

1. Polissilanos e Polissilinos - Aspectos gerais.....	1
2. Métodos de síntese de polímeros de silício.....	5
2.1. Acoplamento redutivo de organossilanos clorados com sódio metálico.....	5
2.2. Acoplamento redutivo de organossilanos clorados com liga Na/K e ultrassom de alta intensidade.....	7
2.3. Acoplamento redutivo de organossilanos clorados com potássio intercalado em grafite.....	8
2.4. Acoplamento Redutivo de Organossilanos Clorados com Complexos sódio/receptores.....	8
2.5. Polimerização por abertura de organociclossilanos.....	9
2.6. Polimerização aniônica de dissilenos “mascarados”.....	9
2.7. Polimerização dehidrogenativa de silanos catalisada por metais de transição.....	10
2.8. Desproporcionamento de alcóxidissilanos na presença de alcóxissilanos catalisada por etóxido de sódio.....	10
3. Algumas considerações sobre o mecanismo de polimerização de organossilanos clorados por acoplamento tipo Wurtz.....	11
4. Alguns aspectos da fotofísica e fotoquímica dos polímeros de silício.....	14
4.1. Características dos espectros de absorção de polissilanos lineares na região do ultravioleta e natureza das transições eletrônicas.....	15
4.2. Fotoquímica de polissilanos lineares.....	18
4.3. Características dos espectros de absorção de polissilinos e polissilanos ramificados e natureza das transições eletrônicas.....	20
4.4. Fotoquímica de polissilinos e polissilanos ramificados.....	21

5. Polímeros de Silício como materiais para registro ótico.....	22
---	----

Objetivos	24
------------------------	----

Capítulo II. Parte Experimental

Metodologia	25
--------------------------	----

1. Síntese dos polímeros.....	26
-------------------------------	----

1.1. Condições gerais de síntese.....	28
---------------------------------------	----

1.2. Síntese dos Homo e Copolímeros Ramificados.....	28
--	----

1.3. Síntese do Homopolímero Linear (SiPhMe) _n	29
---	----

2. Caracterização dos polímeros.....	30
--------------------------------------	----

2.1. Análise dos grupos constituintes.....	30
--	----

2.2. Determinação da composição.....	31
--------------------------------------	----

2.3. Massa Molar Numérica Média (Mn) e Grau de Polimerização (N).....	31
---	----

2.4. Absortividade na região do ultravioleta-visível	31
--	----

2.5. Análise estrutural.....	32
------------------------------	----

3. Estudo da fotoxidação de filmes finos	33
--	----

3.1. Obtenção e caracterização dos filmes.....	34
--	----

3.1.1. Preparação dos filmes.....	34
-----------------------------------	----

3.1.2. Espessura dos filmes.....	34
----------------------------------	----

3.1.3. Absortividade na região do ultravioleta-visível.....	36
---	----

3.2. Irradiação dos Filmes	36
----------------------------------	----

3.2.1. Irradiação com laser - $\lambda=337$ nm.....	36
---	----

3.2.2. Irradiação com lâmpada Hg/Xe	37
---	----

3.3. Medidas por espectroscopia de absorção UV-vis.....	38
---	----

3.4. Medidas por espectroscopia infravermelho	38
---	----

3.4.1. Determinação do coeficiente de absorção molar do oscilador OH-(SiOH)	39
---	----

3.4.2. Determinação do coeficiente de absorção molar do oscilador SiOSi	40
---	----

3.4.3. Estimativa da concentração de grupos siloxano e silanol	41
--	----

3.4.4. Estimativa da quantidade de oxigênio incorporada por método gravimétrico.....	42
--	----

4. Estudo das alterações das propriedades óticas de filmes finos.....	43
4.1. Preparação dos filmes	44
4.2. Irradiação dos Filmes.....	44
4.3. Caracterização ótica dos filmes.....	46
4.3.1. Método de difração	46
4.3.2. Medida da intensidade da luz difratada e obtenção da modulação ótica das redes de transmissão e de reflexão.....	48
4.3.3. Determinação do sentido da modulação de relevo.....	50
4.3.4. Determinação das Modulações de Índice de Refração	51
4.4. Análise do Relevo por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	51

Capítulo III. Resultados e Discussão

1. Síntese e características dos polímeros.....	52
1.1. Observações Gerais das Sínteses	53
1.2. Rendimentos sintéticos.....	54
1.3. Aspecto físico e cor dos polímeros	55
1.4. Solubilidade dos polímeros.....	56
1.5. Grupos constituintes.....	56
1.6. Grau de oxidação dos polímeros recém sintetizados.....	65
1.7. Estrutura.....	68
1.8. Composição.....	76
1.9. Grau de polimerização.....	80
1.10. Absortividade na região ultravioleta-visível.....	81
1.11. Estabilidade dos polímeros.....	85
2. Estudo da fotoxidação dos filmes poliméricos.....	86
2.1. Análise do efeito da radiação ultravioleta sobre a absortividade dos filmes poliméricos na região do UV-vis.....	88
2.1.1. Análise do efeito do comprimento de onda de irradiação	88
2.1.2. Análise comparativa do efeito da radiação UV (337 nm) nos polissilanos ramificados e linear.....	91

2.2. Análise do efeito da radiação ultravioleta sobre as absorções dos filmes poliméricos na região do infravermelho médio.....	96
2.2.1. Principais modificações estruturais.....	96
2.2.2. Estimativa da quantidade de oxigênio incorporada nos filmes irradiados.....	106
2.3. Considerações sobre a quantidade de oxigênio incorporada na fotoxidação dos filmes poliméricos.....	113
2.3.1. Estimativa da densidade dos filmes poliméricos.....	114
2.3.2. Estimativa do grau de oxidação dos filmes poliméricos irradiados.....	118
3. Propriedades óticas dos filmes irradiados	120
3.1. Alterações na espessura dos filmes	120
3.2. Modulação ótica – índice de refração e relevo.....	122
3.2.1. Efeito do λ de irradiação na modulação de índice de refração e de relevo em filmes do polímero (SiPh) _m	122
3.2.2. Modulação de índice de refração e de relevo em filmes dos polissilanos ramificados e linear.....	126
Conclusão	128
Referências	130

Abreviaturas

A - área

α - coeficiente de absorção (filme)

Abs - absorbância

b - caminho ótico

C - concentração

c-hex - cicloexila ($-\text{C}_6\text{H}_{11}$)

δ - deslocamento químico (relativo à espectroscopia RMN)

D - dose de radiação

δ_{ass} - deformação assimétrica (relativo à espectroscopia Infravermelho)

δ_{s} - deformação simétrica (relativo à espectroscopia Infravermelho)

ϵ - coeficiente de absorvidade (soluções)

EPR - ressonância paramagnética de elétrons

Et - etila ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$)

gem - geminal

η - índice de refração

h - modulação ótica

I - intensidade

J - constante de acoplamento (relativo à espectroscopia RMN)

λ - comprimento de onda

M - número de interfranjas

max - máximo

Me - metila ($-\text{CH}_3$)

min - mínimo

MM - massa molar média da unidade monomérica

$\overline{\text{Mn}}$ - massa molar média numérica

ν - estiramento (relativo à espectroscopia Infravermelho)

N - grau de polimerização

ν_{ass} - estiramento assimétrico (relativo à espectroscopia Infravermelho)

ν_s - estiramento simétrico (relativo à espectroscopia Infravermelho)

Ph - fenila ($-\text{C}_6\text{H}_5$)

ρ - "rocking"

t - espessura de filmes

T - transmitância

THF - tetrahidrofurano

TMS - tetrametilsilano

u.a. - unidades arbitrárias

UV - ultravioleta

vic -vicinal

vis - visível

Vol - volume

Resumo

O polissilino $(\text{SiPh})_m$, o polissilano linear $(\text{SiPhMe})_n$ e os polissilanos ramificados $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$, $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$, $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ e $[(\text{Si-c-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$, com m/n variando entre 0,50/0,50 e 1,0/0,0, foram sintetizados em bons rendimentos através do acoplamento redutivo dos organoclorossilanos apropriados, em presença de sódio metálico e tolueno como solvente. Os materiais obtidos foram caracterizados com relação aos grupos constituintes, composição, massa molar numérica média, absortividade na região do ultravioleta-visível e grau de oxidação.

O processo de fotoxidação de filmes finos dos diferentes polímeros, efetuado por irradiação na região do ultravioleta, foi comparativamente estudado em função das características de cada material. Este estudo envolveu o acompanhamento das alterações nas absortividades dos filmes, nas regiões do ultravioleta-visível e do infravermelho médio. Nas exposições realizadas em 337 nm (laser de N_2), as principais alterações químicas foram a formação de grupos siloxano e silanol, com razão SiOSi/SiOH variando entre 1,4 e 3,0, indicando a degradação parcial das estruturas ramificadas. O grau de oxidação dos filmes variou entre 35 e 41%, mas a quantidade de oxigênio incorporada foi significativamente maior para os filmes dos polímeros mais ramificados devido, provavelmente, à maior concentração de ligações Si-Si nesses filmes.

As alterações no índice de refração e na espessura dos filmes, nos processos de fotoxidação dos polímeros, foram estudadas através de métodos de difração de luz e por microscopia eletrônica de varredura. Observou-se diminuições no índice de refração e aumentos simultâneos de espessura de até 5% dos valores iniciais, de acordo com a quantidade de oxigênio incorporada nos filmes e com as características dos polímeros. A expansão na espessura dos filmes mostrou-se maior para os polímeros mais ramificados.

As modulações de índice de refração e de relevo observadas sugerem que estes polímeros apresentam potencialidade como materiais para registro ótico para construção de componentes óticos envolvendo processos que não requerem revelação via úmida.

Abstract

The polysilynes $(\text{SiPh})_m$, the linear polysilane $(\text{SiPhMe})_n$ and the branched polysilanes $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$, $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$, $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ and $[(\text{Si-c-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$, with m/n ranging from 0,50/0,50 to 1,0/0,0, were synthesized in good yields from the sodium/toluene reductive coupling of the appropriate organochlorosilanes. The materials were characterized in relation to composition, number average molecular weight, absorption in the ultraviolet-visible region and degree of oxidation.

The photooxidation process of thin films of the different polymers by ultraviolet irradiation, was comparatively studied in relation to the characteristics of each material. These studies were performed by accompanying the changes in the films absorption in the ultraviolet-visible and mid-infrared regions. The main chemical changes during 337nm (laser N_2) irradiation were the formation of siloxane and silanol groups with a ratio that varied from 1,4 to 3,0, indicating partial degradation of the branched structures. The degree of oxidation of the polymer films varied from 35 to 41%, but the amount of oxygen incorporation was greater for the more branched ones, probably due to the higher concentration of SiSi bonds in those films.

The changes in the index of refraction and in polymer film thickness, during the photooxidation process, were studied by light diffraction measurements and by scanning electron microscopy. A decrease in the index of refraction and a simultaneous increase in the thickness of the polymer films up to 5% of the initial values were observed. The expansion in film thickness was greater for the more branched polymers.

The index of refraction and relief modulations suggest that these material are potentially interesting as optical recording materials for the construction of optical components does not involve wet development.

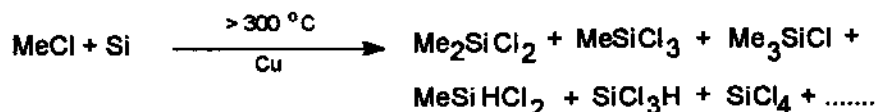
Capítulo I

Introdução

1. Polissilanos e Polissilinos - Aspectos gerais

O silício, apesar de ser vizinho do carbono na tabela periódica e de apresentar alguns compostos semelhantes, em relação à estrutura e reações, aos análogos de carbono, exibem inúmeras diferenças que têm se mostrado importantes tanto do ponto de vista acadêmico como do tecnológico¹⁻³. O silício e seus compostos têm proporcionado a concepção de novos materiais com aplicações na medicina, na microeletrônica e na construção de naves e foguetes, entre outras, contribuindo assim de forma bastante significativa para o desenvolvimento da tecnologia que marcou o século XX^{1,2}.

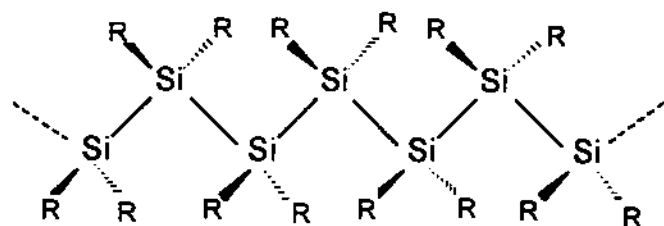
Um dos maiores passos que permitiu o desenvolvimento da química dos organossilanos, e consequentemente dos materiais à base de silício, foi a síntese direta de organossilanos clorados em 1941, conhecida como Processo Rochow⁴ (**Esquema 1**). A partir deste processo, ocorreu a industrialização dos poli(organossiloxanos), $(RR'SiO)_m$, que são polímeros conhecidos comercialmente como siliconas, e que possuem no mundo atual uma gama muito grande de aplicações^{5,6}. Esta área tem se expandido com a exploração de materiais híbridos orgânico-inorgânico, inclusive através do processo sol-gel envolvendo a condensação de organoalcoxissilanos^{6,7}.



Esquema 1. Síntese direta de cloroorganossilanos – Processo Rochow.

Analogamente ao carbono, o silício forma compostos contendo ligações Si-Si. O primeiro deles, o dissilano $\text{Et}_3\text{SiSiEt}_3$ foi preparado em 1869⁸, e em 1921 Kipping e Sands⁹ obtiveram os primeiros compostos cíclicos $(\text{SiPh}_2)_n$ ($n = 4$ a 6) contendo um maior número de ligações Si-Si. Apesar dessas primeiras descobertas, acreditou-se por muito tempo que o silício possuía uma capacidade limitada em formar cadeias longas. Esse mito foi de certa forma desfeito por Burkhard¹⁰ em 1949, com a preparação do primeiro polissilano de alta massa molar, o poli(dimetilsilano), $(\text{SiMe}_2)_n$, através da mesma rota sintética usada por Kipping, ou

seja, o acoplamento redutivo de SiMe_2Cl_2 com sódio metálico. O **Esquema 2** ilustra a estrutura de um polissilano linear genérico $(\text{R}_2\text{Si})_n$.



Esquema 2. Estrutura de um polissilano linear genérico $(\text{R}_2\text{Si})_n$.

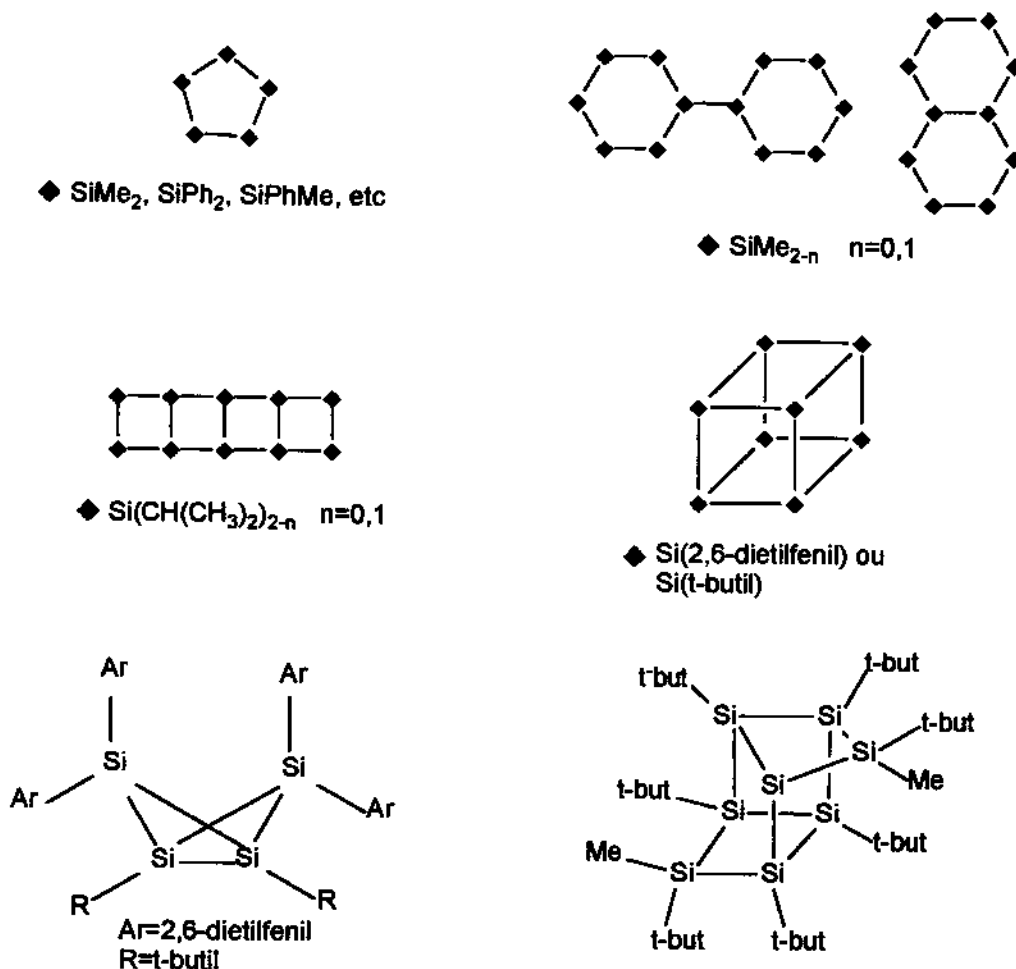
Pelo fato do poli(dimetilsilano) ser um material insolúvel nos solventes orgânicos comuns, não lhe foi dada muita importância até 1975, quando Yajima e colaboradores¹¹ descreveram-no como precursor polimérico de β -carbeto de silício.

Durante as décadas de 50 e 70, a maioria das pesquisas sobre compostos contendo ligações Si-Si concentrou-se na preparação e no estudo das propriedades químicas, fotoquímicas e fotofísicas de uma grande variedade de organossilanos lineares, cíclicos e policíclicos, de cadeia curta, destacando-se os trabalhos de Gilman¹², Kumada¹³ e Hengge¹⁴. Alguns exemplos podem ser vistos no **Esquema 3**, onde se incluem estruturas obtidas mais recentemente como a de anéis tencionados^{15,16} e a do cubano¹⁷⁻¹⁹.

Os polissilanos lineares e policíclicos de cadeia curta apresentam propriedades que se assemelhavam às dos hidrocarbonetos aromáticos, o que indica a ocorrência de delocalização de elétrons na ligação Si-Si²⁰⁻²². Um exemplo da semelhança entre as ligações Si-Si e C=C é a clivagem eletrofílica de Si-Si pelos mesmos reagentes que se adicionam à dupla ligação de olefinas²³. Outra característica de compostos contendo ligações Si-Si é a possibilidade de formação tanto de radicais catiônicos²⁴, tal como complexos de transferência de carga com tetracianoetileno^{21,23}, como de ânions radicais^{21,22,25}. Desde a década de 70 sabe-se que os polissilanos de cadeia curta são precursores fotoquímicos de sililenos ($\text{R}_2\text{Si}:$)^{22,26}, espécies de silício divalente análogas ao carbeno, que levaram mais tarde à síntese de compostos contendo ligação dupla Si=Si, conhecidos como dissilenos²⁷.

A síntese de compostos policíclicos a partir do acoplamento redutivo de misturas de R_2SiCl_2 e RSiCl_3 , mostraram-se muito sensíveis à natureza do redutor empregado (Na, Na/K ou Li), estequiometria dos reagentes, solvente e condições de

reação¹⁶. Em alguns casos eram obtidos somente polímeros significativamente oxidados, aos quais não foi dada muita atenção²⁸.

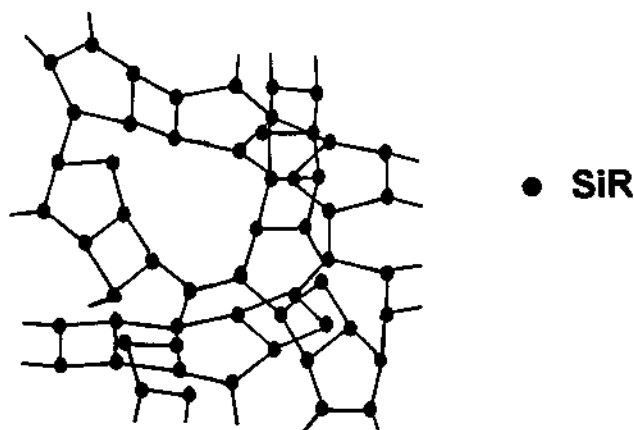


Esquema 3- Estrutura de alguns polissilanos cíclicos e policíclicos^{15,17}.

A preparação do primeiro polissilano linear de cadeia longa e solúvel, o copolímero $[(\text{SiMe}_2)_x(\text{SiPhMe})_y]$, foi descrita no início da década de 80 por West²⁹, e trouxe um novo rumo para as pesquisas, tanto do ponto de vista acadêmico como tecnológico. Este polímero podia gerar fibras e filmes de carbeto de silício^{30,31} e ainda apresentava propriedades fotoquímicas e fotofísicas interessantes para aplicações em microeletrônica e ótica³². Durante a década de 80, e até hoje, tem sido descrita uma grande variedade de polissilanos lineares solúveis, homo e copolímeros, contendo até 40000 unidades monoméricas³³⁻³⁵. O estudo de suas propriedades levaram ao desenvolvimento de uma lista de aplicações tecnológicas potenciais, tais como precursores de carbeto de silício³⁶, fotoresinas para

microlitografia de alta resolução^{34,37-42}, fotocondutores^{34,43,44}, fotoreceptores^{45,46} e material para ótica não linear⁴⁷⁻⁴⁹.

Em 1988, Weidman e Bianconi^{50,51} descreveram a preparação de uma outra classe de polímeros solúveis, contendo ligações Si-Si, de fórmula $(\text{SiR})_m$, a qual foi denominada polissilinos. Esses possuem estruturas do tipo rede, onde cada átomo de silício está ligado a outros três, através de orbitais híbridos sp^3 . A estrutura em rede pode ser entendida como constituída por anéis condensados de forma irregular^{50,51}, como ilustra o **Esquema 4**.



Esquema 4. Estrutura possível de um polissilino genérico $(\text{SiR})_m$.

Os polissilinos representam uma situação intermediária entre os polissilanos lineares e o silício amorfo, de modo que suas propriedades também tem sido caracterizadas como intermediárias⁵²⁻⁵⁴. Assim como os polissilanos lineares, os polissilinos tem sido descritos como fotoresinas para microlitografia^{55,56} e como material para construção de guias de onda^{57,58}.

Neste trabalho será utilizado, quando possível, o termo genérico “polímeros de silício” para designar polissilanos, polissilinos e polissilanos ramificados.

2. Métodos de síntese de polímeros de silício

Os métodos de preparação de polímeros de silício envolvem geralmente o acoplamento redutivo de diclorodiorganossilanos, triclorodiorganossilanos ou de misturas destes^{22,33,34,59-61}. Os agentes redutores utilizados nas reações de acoplamento incluem sódio metálico⁶²⁻⁶⁶, liga de sódio e potássio^{50-51,59-61}, potássio⁶², potássio intercalado em grafite⁶⁷⁻⁷⁰ e complexos sódio/receptores, como naftaleneto de sódio⁷¹.

Outros métodos de preparação de polissilanos lineares tem sido propostos, tais como o acoplamento dehidrogenativo de organossilanos, catalisado por compostos de metais de transição⁷², polimerização aniônica de dissilenos "mascarados"⁷³ e polimerização por abertura de anéis⁷⁴⁻⁷⁶. Mais recentemente, reações de desproporcionamento de alcoxidissilanos na presença de alcoxissilanos, catalisadas por etóxido de sódio, foram também propostas⁷⁷⁻⁷⁸. Cada um dos métodos apresenta suas vantagens e desvantagens, porém, o mais utilizado é o que emprega o acoplamento redutivo de organossilanos clorados, particularmente o que utiliza sódio metálico como agente redutor.

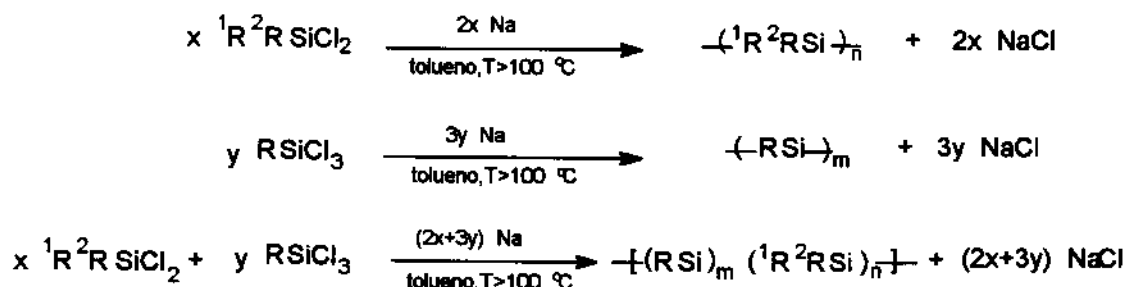
A seguir, serão descritos mais detalhadamente os métodos que envolvem acoplamento redutivo de organossilanos clorados. Os outros métodos serão apenas sucintamente apresentados.

2.1. Acoplamento redutivo de organossilanos clorados com sódio metálico

O acoplamento redutivo do tipo Wurtz, de diclorodiorganossilanos com sódio metálico, constitui o método mais antigo de preparação de polissilanos lineares²⁹ e tem sido considerado o método mais viável e amplamente utilizado^{22,33-35,59-66}, inclusive na preparação de polissilinos e polissilanos ramificados^{52-54,79-81}. O **Esquema 5** ilustra este método.

Essas reações são geralmente realizadas em solventes inertes, de ponto de ebulição superior ao de fusão do sódio metálico, sendo tolueno o mais amplamente empregado. Neste método estão envolvidas reações complexas, heterogêneas e exotérmicas, as quais resultam, de um modo geral, em produtos poliméricos com distribuição de massas molares larga e polimodal, incluindo quantidades significativas de produtos cíclicos^{33,34,62-66}. O rendimento da reação e a distribuição de massas molares do produto são sensíveis à temperatura, solvente, velocidade e ordem de adição de reagentes e velocidade de agitação³⁴. O uso de aditivos como

poliéteres e éteres coroa frequentemente melhora o rendimento do processo e diminui a polidispersão de massas, embora sempre reduza a massa molar dos polímeros^{34,62-66}.



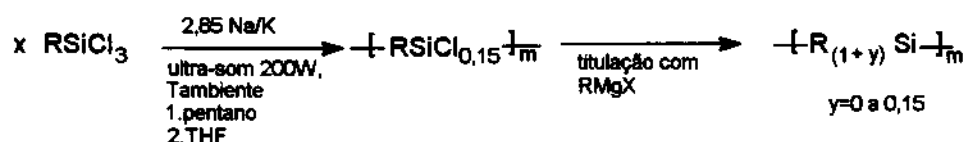
Esquema 5. Preparação de polímeros de silício por acoplamento redutivo de organossilanos clorados e sódio metálico.

Além da utilização de aditivos, tem sido também propostas alternativas na preparação de polímeros de silício que envolvem a realização das reações de acoplamento com sódio metálico, em temperaturas mais baixas (40°C)^{59,82-84} e na presença de ultrassom de alta intensidade⁶².

A maioria das reações de obtenção de polissilinos e polissilanos ramificados que utiliza sódio metálico como agente redutor, são conduzidas à temperatura de refluxo do tolueno (110°C), por tempos que podem variar de 2 a 5 horas^{52-54,79-81,85-88}. O emprego do éter coroa 15-crown-5 tem sido também usual^{52,81,85}. O bloqueio dos grupos terminais Si-Cl é geralmente efetuado com a adição de álcool ao sistema, sendo que o tempo para esta reação pode ser de minutos a horas. Os polímeros obtidos por este método são de baixa massa molar ($\overline{M}_n \approx 1000$ a 10000 g mol^{-1}), e os rendimentos nas sínteses são também variáveis, ficando entre 11 e 80%, ambos dependendo da natureza dos substituintes orgânicos no silício^{52-54,79-81,85-89}. Por este método já foram preparados polissilinos (RSi)_m com R=fenila^{79,81,85-89}, hexila^{52-54,81,89}, isobutila⁵², cicloexila⁵²⁻⁵⁴, β-fenetila⁵²⁻⁵⁴, α-fenilpropila⁵²⁻⁵⁴, pentila⁸¹, e copolímeros ramificados [(RSi)_m(¹R²RSi)_n] com R=fenila e ¹R/²R= fenila/metila^{79,87}; R= hexila e ¹R/²R=cicloexila/metila⁸⁵ e, R=hexila e ¹R=²R=hexila⁸⁹.

2.2. Acoplamento redutivo de organossilanos clorados com liga Na/K e ultrassom de alta intensidade

O primeiro polissilino adequadamente descrito, o poli(n-hexilsilino), foi obtido por Weidman e Bianconi⁵⁰ em 1988 a partir do acoplamento redutivo de n-hexilSiCl₃ com Na/K, na presença de ultrassom de imersão de alta potência (**Esquema 6**). De acordo com os autores, este método de preparação apresenta vantagens em relação ao tradicional que utiliza sódio metálico, e condições de refluxo de solvente^{50,51,90}. Entretanto, a análise das vantagens é consideravelmente empírica, não tendo sido sistematizadas à luz dos mecanismos envolvidos.



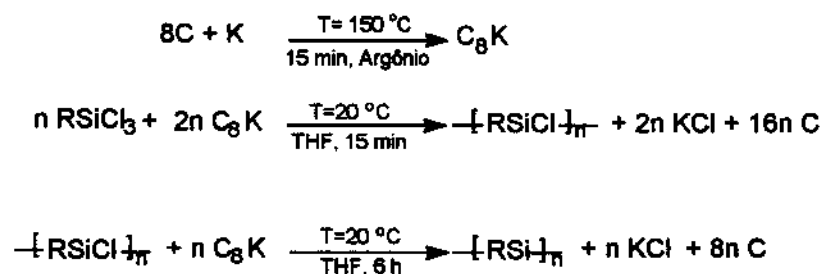
Esquema 6. Preparação de polissilinos e polissilanos ramificados por acoplamento redutivo de organossilanos clorados, Na/K e ultrassom de alta intensidade.

Uma das vantagens refere-se ao menor tempo de reação, cerca de 30 minutos, e o fato da reação proceder à temperatura ambiente. Entretanto, o aparato experimental é bastante complexo e praticamente todas etapas são realizadas em câmara com atmosfera inerte.

Tem sido enfatizado que os polissilinos e polissilanos ramificados isolados pelo método Na/K-ultrassom possuem alta massa molar, baixo grau de oxidação (pequena quantidade de grupos SiOSi e que grupos Si-H são ausentes. Essas características estariam relacionadas ao fato da emulsão Na/K, gerada pelo ultrassom de alta potência exibir reatividade similar à de um redutor homogêneo^{50,51,90}. O rendimento de polímeros obtidos por este método fica entre 15 e 35 %, e as massas molares (Mn) entre 2000 e 25000 g mol⁻¹, variando segundo a natureza do monômero^{50,51,90}. Por este método já foram preparados polissilinos (RSi)_m com R=fenila⁵⁵, amila⁵⁵, neopentila⁵⁵, hexila^{50,51,55-58,90}, butila⁹⁰, propila⁵¹, cicloexila^{55,57,58}, copolímeros [(¹RSi)_x(²RSi)_y] com ¹R/²R= butila/cicloexila⁵⁶, butila/isobutila⁵⁶, propila/cicloexila⁵⁵, metila/isobutila⁵⁵ e copolímeros ramificados [(RSi)_m(¹R²RSi)_n] com R= hexila e ¹R/²R= hexila/metila⁹¹.

2.3. Acoplamento redutivo de organossilanos clorados com potássio intercalado em grafite

A utilização de potássio-grafite (C_8K) na redução de tricloroorganossilanos ou misturas de tricloroorganossilanos e diclorodiorganossilanos é recente e produz altos rendimentos de polímeros, entre 50 e 85%, com massas molares entre 4000 e 10000⁶⁷⁻⁷⁰ (Esquema 7). Por este método já foram preparados copolímeros $[(PhSi)_x(RMeSi)_{1-x}]_n$ onde R = fenila ou metila e $x = 0,1$ a $0,9$, e também o homopolímero (hexilSi)_n⁶⁷⁻⁷⁰.

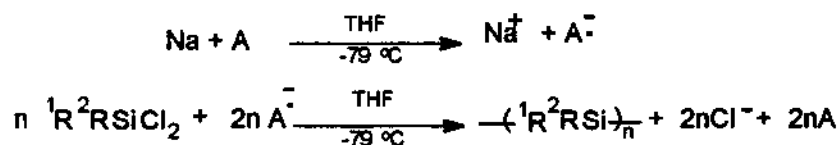


A-B, A_nC_n-B
 B-C, C_nD_n-C
 C-D, D_nE_n-D

Esquema 7. Preparação de polissilinos e polissilanos ramificados por acoplamento redutivo de organossilanos clorados com potássio intercalado em grafite.

2.4. Acoplamento Redutivo de Organossilanos Clorados com Complexos sódio/receptores

A utilização de complexos sódio-receptores, como por exemplo naftaleneto de sódio, em THF, a baixa temperatura ($-79^\circ C$), é também um método alternativo para o acoplamento redutivo de diclorodiorganossilanos, embora resulte em baixos rendimentos e polímeros com baixas massas molares⁷¹ (Esquema 8).



A = naftaleno, antraceno, bifenil, tetrafenil-eteno

Esquema 8. Preparação de polissilanos por acoplamento redutivo de organossilanos clorados com complexos sódio/receptores.

2.5. Polimerização por abertura de organociclossilanos

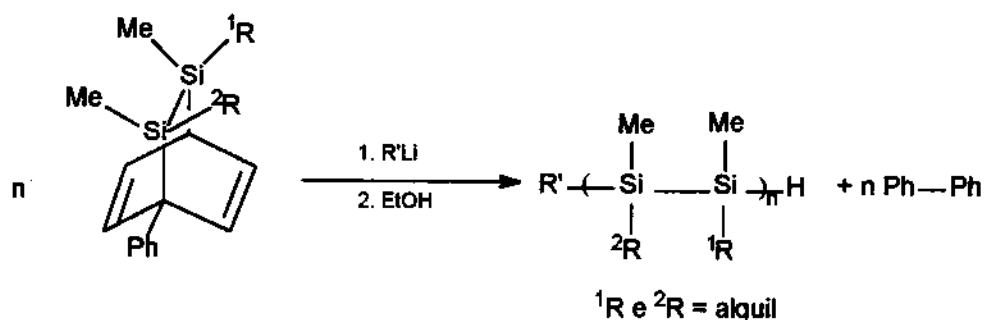
Trabalhos recentes propõem a preparação de polissilanos lineares através da abertura de ciclotetrassilanos, $(\text{PhMeSi})_4$, ou organociclopentassilanos, $(\text{R}_2\text{Si})_5$, utilizando-se iniciadores nucleofílicos como silil cupratos, fluoreto de tetrabutylamônio ou silil potássio⁷⁴⁻⁷⁶ (**Esquema 9**). Vantagens desse método tem sido apontadas, tais como a possibilidade de controle da massa molar polimérica, a baixa polidispersão de massas e a síntese de copolímeros em bloco de estruturas bem definidas.



Esquema 9. Preparação de polissilanos por abertura de organociclossilanos.

2.6. Polimerização aniônica de dissilenos “mascarados”

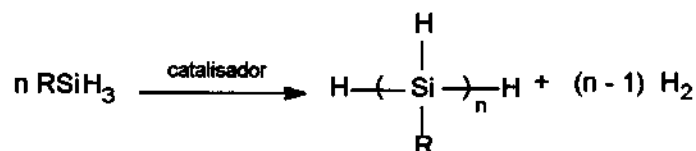
Polissilanos lineares com alta organização estrutural e baixa polidispersão de massas molares tem sido preparados através da polimerização de dissilenos, denominados dissilenos “mascarados”⁷³, como ilustra o **Esquema 10**. O método produz copolímeros alternados $(\text{}^1\text{RMeSi-SiMe}^2\text{R})_n$ com alta organização estrutural, mas envolve um maior número de etapas sintéticas de considerável complexidade.



Esquema 10. Preparação de polissilanos por polimerização aniônica de dissilenos

2.7. Polimerização dehidrogenativa de silanos catalisada por metais de transição

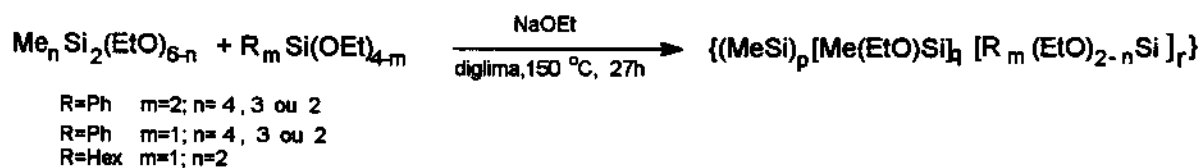
A síntese de polissilanos de baixa massa molar pode também ser efetuada a partir de organohidrogenossilanos e quantidades catalíticas de complexos de metais de transição, geralmente metalocenos de titânio, zircônio e háfnio do tipo Cp_2TiR_2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{R} = \text{alquíil}$), Cp_2ZrR_2 ($\text{R} = \text{alquíil}$ ou H) e $\text{Cp}_2^*\text{HfH}_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)⁷², conforme ilustra o **Esquema 11**. Algumas vantagens desse método incluem controle estereoquímico da polimerização e obtenção de polissilanos funcionalizados.



Esquema 11. Preparação de polissilanos por polimerização dehidrogenativa de silanos catalisada por metais de transição.

2.8. Desproporcionamento de alcoxidissilanos na presença de alcoxissilanos catalisada por etóxido de sódio

Vários poli(metiletoxissilanos) ramificados, contendo diversos grupos orgânicos substituintes, foram recentemente preparados pela reação de desproporcionamento de 1,1,2,2 tetraetoxi-1,2-dimetildissilano na presença de organoalcoxissilanos, catalisada por etóxido de sódio em diglima⁷⁷⁻⁷⁸ (**Esquema 12**). Este método envolve várias etapas sintéticas complexas como a cloração seletiva de hexametildissilano e a obtenção dos respectivos alcoxissilanos. Além disso, o controle estrutural é praticamente impossível e as massas molares são baixas.



Esquema 12. Preparação de polissilanos ramificados por desproporcionamento de

3. Algumas considerações sobre o mecanismo de polimerização de organossilanos clorados por acoplamento tipo Wurtz

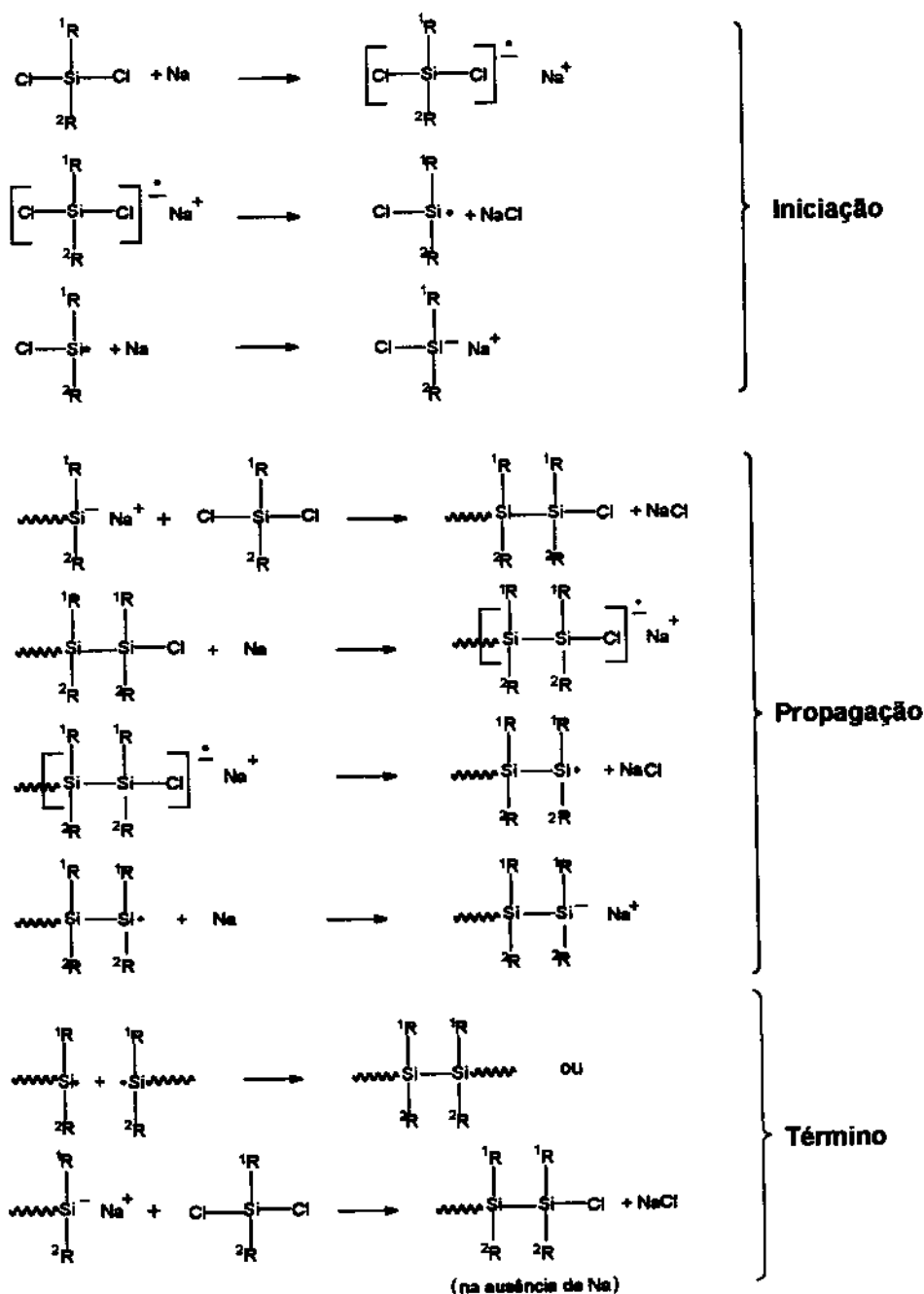
A preparação de polissilanos por acoplamento tipo Wurtz com sódio metálico, liga de Na/K ou K, frequentemente resulta em baixo rendimento de polímeros de alta massa molar e quantidade considerável de oligômeros cíclicos e lineares. A distribuição de massas molares é geralmente larga e polimodal, ou seja, a polidispersão de massas é alta. A reprodutibilidade nas síntese é atingida somente com o controle rigoroso dos procedimentos sintéticos, incluindo temperatura, velocidade de agitação, tempo e modo de adição dos monômeros, etc.^{33,34,62-66,59-61}.

Estudos mecanísticos sistemáticos, conduzidos com o objetivo de melhorar o rendimento de frações de alta massa molar tem sido esparços e a maioria deles refere-se ao sistema que envolve sódio metálico como agente redutor⁵⁹⁻⁶⁶. Vários tipos de intermediários tem sido considerados nas reações, incluindo sililenos, dissilenos, radicais, ânions e radicais aniônicos^{22,33,34}, embora mais recentemente, o envolvimento de sililenos tenha sido descartado⁶²⁻⁶⁶.

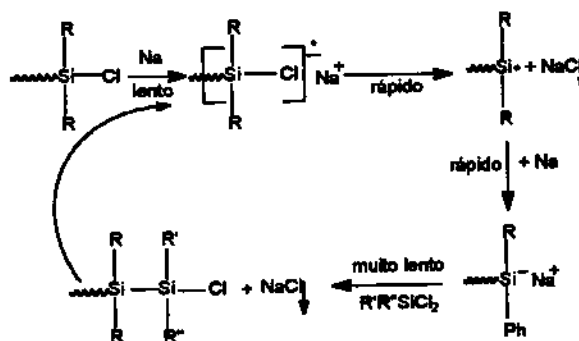
Alguns estudos enfatizam o envolvimento de intermediários radicalares e aniônicos, através de mecanismos de polimerização competitivos, mas não interativos⁶²⁻⁶⁶. As propostas mais recentes de mecanismo de polimerização de organossilanos clorados com sódio foram feitas por Zeigler⁵⁸, Gauthier e Worsfold^{65,66}, Matyjaszewski^{60,62} e Jones⁶³. O **Esquema 13** ilustra o mecanismo proposto por Jones e colaboradores⁶³, o qual é similar ao proposto por Matyjaszewski⁶².

Os estudos realizados independentemente por estes pesquisadores indicam que a polimerização se dá efetivamente por um processo de crescimento de cadeia, envolvendo espécies aniônicas, produzidas por intermediários radicalares e ânions-radicaís. A etapa determinante da velocidade de polimerização seria a reação da espécie silil sódio com monômero, numa reação do tipo S_N2 ^{62,63}.

a)



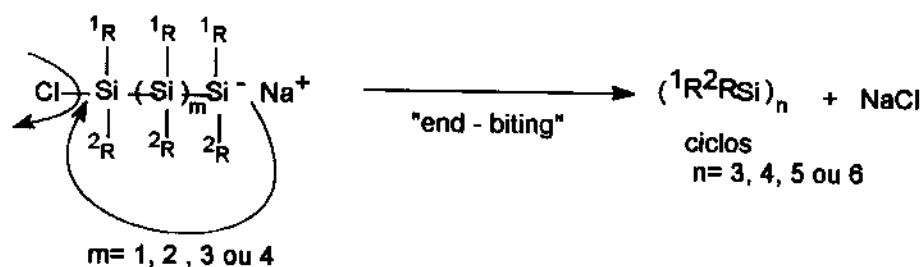
b)



Esquema 13. Mecanismo de polimerização de diclorodiorganossilanos por acoplamento redutivo com sódio metálico^{62,63}: a) etapas de iniciação, propagação e término; b) velocidade relativa das etapas.

Os organossilanos são reduzidos à silil sódio em um processo em duas etapas com transferência de um elétron de cada vez, sendo que os intermediários radiculares são de vida curta e a segunda transferência de elétrons é muito rápida⁶².

Os grupos sililsódio reagem preferencialmente com os monômeros, os quais possuem dois átomos de cloro, sendo portanto mais reativos frente ao ataque nucleofílico que os grupos Si-Cl terminais da cadeia. Entretanto, grupos silil sódio em cadeias contendo cinco ou seis unidades monoméricas tendem a reagir com Si-Cl do outro final da cadeia, através de uma reação do tipo "end-biting", gerando ciclos de cinco ou seis membros^{62,63,65,66} (**Esquema 14**). A probabilidade desta reação em cadeias longas é pequena devido à baixa concentração de silil sódio e Si-Cl, e à menor reatividade desses grupos nesta situação. No acoplamento redutivo de diclorodiorganossilanos com sódio metálico a maioria das ligações Si-Si se formam através da reação de grupos silil sódio com monômero. Porém, é possível que algumas ligações Si-Si sejam formadas por reações entre grupos finais de cadeia⁶².



Esquema 14. Reação de ciclização do tipo "end-biting".

A formação de ciclos pode também ser o resultado do ataque nucleofílico do ânion silil a um átomo de silício da sua própria cadeia polimérica, numa reação do tipo "back-biting" (**Esquema 15**).



Esquema 15. Reação de ciclização do tipo "back-biting".

Este processo é importante na degradação de polissilanos por nucleófilos fortes em solventes polares, levando à total destruição das cadeias lineares e à formação de ciclos termodinamicamente mais estáveis⁶².

Há evidências também que a alta polidispersão de massas molares é consequência da heterogeneidade do meio reacional⁵⁹⁻⁶⁶, ou seja, da presença de reagentes em estados físicos diferentes.

4. Alguns aspectos da fotofísica e fotoquímica dos polímeros de silício

Polissilanos, polissilinos e polissilanos ramificados possuem propriedades espectroscópicas, óticas, fotoquímicas e estruturais extremamente interessantes. Apesar de não possuírem ligações duplas, pares de elétrons isolados e elétrons d, essas macromoléculas apresentam forte absorção e emissão na região do ultravioleta-visível^{22,33,34,50-53} e são fotolábeis^{22,33,34,39,87}, exibindo termocromismo^{22,33,34,92-95} e eletrocromismo⁹⁶. O entendimento dessas e de outras propriedades como fotocondutividade^{34,43,44} e comportamento ótico não linear⁴⁷⁻⁴⁹, requer a compreensão da natureza das ligações químicas nesses materiais e das características de seus estados eletrônicos fundamental e excitado. Estes assuntos tem sido intensamente debatidos em estudos experimentais e teóricos desde a década passada^{33,34}, mas controvérsias ainda fazem parte do atual quadro.

Neste item serão descritas as principais características dessas moléculas quanto à absorção na região do ultravioleta-visível e os modelos simplificados para o entendimento das mesmas. O comportamento fotoquímico será tratado no sentido de mostrar os principais produtos e intermediários em reações induzidas por luz, e estabelecer, quando possível, um modelo para a fotolabilidade.

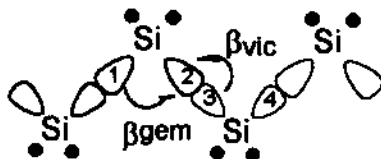
Os aspectos acima mencionados para os polissilanos lineares serão primeiramente descritos pelo fato de estarem melhor estabelecidos e de serem, de certa forma, de menor complexidade.

4.1. Características dos espectros de absorção de polissilanos lineares na região do ultravioleta e natureza das transições eletrônicas.

Os polissilanos lineares apresentam bandas de absorção discretas e intensas com máximos que podem variar de 300 a 400 nm em função do substituinte orgânico no silício, do grau de polimerização e da temperatura^{22,34}. Os coeficientes de absortividade por ligação Si-Si (ϵ_{SiSi}) no máximo de absorção (λ_{max}) são altos, ficando entre 5000 e 20000³⁴. A banda de absorção é usualmente larga, de largura à meia altura de aproximadamente 25 a 40 nm³⁴.

Uma característica importante da absorção é o fato dos valores de λ_{max} e ϵ_{SiSi} aumentarem com o aumento do número de átomos de silício na cadeia principal, atingindo um limite para graus de polimerização entre 40 e 50 unidades monoméricas. Esse comportamento, bem como outras propriedades citadas anteriormente, são evidências da delocalização de elétrons devido à conjugação σ ao longo da cadeia de átomos de silício^{22,33,34}.

A conjugação σ pode ser entendida através de uma descrição simples do tipo Hückel, conhecida como modelo Sandorfy C^{34,97,98}, considerando orbitais híbridos sp^3 de acordo com o **Esquema 16**.



Esquema 16. Interações geminais (β_{gem}) e vicinais (β_{vic}) entre orbitais híbridos sp^3 em polissilanos⁹⁸.

As interações vicinais entre orbitais sp^3 localizados em átomos de silício adjacentes e direcionados um para o outro são responsáveis pela formação das ligações σ Si-Si localizadas. Já as interações geminais entre orbitais de um mesmo átomo de silício geram orbitais moleculares delocalizados ao longo da cadeia de silício. Neste modelo, o grau de delocalização de elétrons é dado pela relação entre as integrais de ressonância $\beta_{\text{gem}}/\beta_{\text{vic}}$ ⁹⁸.

A forte banda de absorção dos polissilanos lineares na região do ultravioleta tem sido genericamente atribuída a transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ^{22,34,98}. Dados experimentais de absorção e emissão indicam que a delocalização σ é favorecida quando a cadeia possui conformação trans planar e que substituintes aromáticos ligados diretamente aos átomos de silício diminuem a energia da transição³⁴.

A estrutura eletrônica de oligossilanos e polissilanos tem sido elucidada por modelos de orbitais moleculares^{34,98-102}, bem como por modelos de bandas^{53,103-109}, sendo utilizados tanto cálculos puramente teóricos como semi-empíricos. Embora este assunto não esteja esgotado na literatura, há evidências que os grupos cromóforos são segmentos da cadeia, de conformação trans-planar, separados por defeitos conformacionais abruptos, como por exemplo fragmentos de conformação gauche^{34,93,98,99,101,110}.

O esqueleto polimérico conteria uma distribuição de segmentos trans planares de diferentes tamanhos. Aqueles contendo um grande número de átomos de silício absorveriam em maior comprimento de onda, atingindo um limite quando o segmento possuisse cerca de 10 a 15 átomos de silício³⁴. Assim os espectros de absorção dos polissilanos lineares poderiam ser interpretados como sendo a soma das contribuições individuais de uma grande variedade de cromóforos, diferentes em tamanho e no comprimento de onda de absorção. Esta distribuição de tamanhos acarretaria um alargamento não homogêneo da banda de absorção, o qual seria ainda mais pronunciado considerando-se que cada segmento poderia apresentar desvios da conformação trans-planar ideal, para uma conformação helicoidal ou para um arranjo não-planar mais aleatório^{34,93,98,101}.

Cálculos ab initio para oligossilanos Si_nH_{2n} , realizados por Balaji e Michl⁹⁸, levam a um modelo qualitativo simples para o entendimento da natureza das transições eletrônicas em oligossilanos e polissilanos. Esses cálculos mostram que a natureza dos orbitais HOMO e LUMO envolvidos na transição de menor energia, $S_0 \rightarrow S_1$, varia com o tamanho do segmento trans-planar e com a conformação do mesmo. Para os oligossilanos trans-planares com mais de três átomos de silício, HOMO e LUMO possuem simetria σ , ou seja, são orbitais com caráter predominante da cadeia principal (HOMO $3p_z$ e LUMO $3p_y + 3s + \text{H}1s$), e portanto a transição eletrônica de menor energia é $\sigma_{\text{SiSi}} \rightarrow \sigma^*_{\text{SiSi}}$. Para os oligossilanos de menor tamanho (dissilanos e trissilanos), o estado excitado de menor energia envolve um orbital molecular de simetria π , ou seja, um orbital que possui um maior caráter da cadeia lateral (LUMO $3p_x + \text{H}1s$) e neste caso a transição de menor energia é $\sigma_{\text{SiSi}} \rightarrow \pi^*_{\text{SiH}}$.

A conformação de um segmento contendo quatro átomos de silício exerce efeitos significativos na energia e na natureza da transição. A **Figura 1** ilustra a variação de energia dos estados S_0 e S_1 com a variação do ângulo de diedro formado pelos quatro átomos de silício⁹⁸.

Nos polissilanos de cadeia longa, a excitação $\sigma_{\text{SiSi}}-\pi^*_{\text{SiH}}$ é sempre de maior energia que a $\sigma_{\text{SiSi}}-\sigma^*_{\text{SiSi}}$, mesmo na conformação *cis*⁹⁸. Os efeitos dos substituintes sobre a energia do HOMO e do LUMO estão, neste modelo, relacionados às propriedadesceptoras e doadoras π dos substituintes, podendo estabilizar ou desestabilizar esses orbitais^{34,98}.

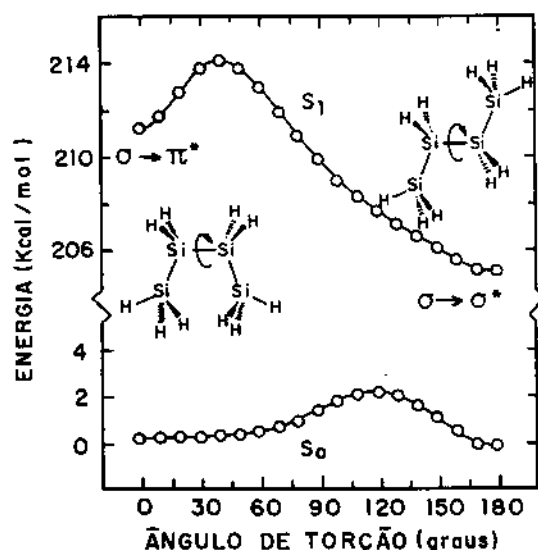


Figura 1. Energia dos estados singlete S_0 e S_1 em função do ângulo ϕ de torção SiSiSiSi em tetrassilanos⁹⁸.

Os cálculos realizados utilizando o modelo de bandas para polissilanos $(\text{SiH}_2)_n$ de cadeia *trans*-planar, embora não considerem a distribuição de cromóforos, levam a resultados similares a do modelo de orbitais moleculares, no que diz respeito à natureza dos estados envolvidos nas transições eletrônicas de menor energia. Pelo modelo de bandas, esses estados localizam-se nas bordas das bandas de valência e de condução¹⁰³⁻¹⁰⁹. A borda da banda de valência é um estado ligante composto por orbitais $3p_z$ do silício da cadeia principal, e a borda da banda de condução possui caráter antiligante e é constituída por orbitais $3s$ e $3p_y$ do silício^{103,108}. Sendo assim, estes estados são delocalizados ao longo da cadeia principal, e a transição de menor energia é do tipo $\sigma_{\text{SiSi}}-\sigma^*_{\text{SiSi}}$. A introdução de grupos substituintes alquila modifica a energia da borda das bandas de valência e de condução, mas não altera significativamente o caráter σ de ambas¹⁰⁴, similarmemente

aos resultados descritos por Michl⁹⁸. A introdução de grupos substituintes fenila (Ph) acarreta uma certa mistura entre a banda de valência σ (Si-3p_z) do esqueleto e os estados π -HOMO (C-2p) dos grupos fenila, mas não altera o caráter σ (Si-3s e 3p_y) da borda da banda de condução¹⁰⁵.

4.2. Fotoquímica de polissilanos lineares

A fotoquímica de organossilanos moleculares e oligoméricos é um tópico relativamente bem explorado tanto teórico quanto experimentalmente, sobre o qual existem alguns artigos de revisão importantes^{16,26,111}. Já a fotoquímica de polissilanos lineares de alta massa molar é um assunto ainda pouco explorado^{34,39,112-117}. Estes últimos são materiais fotossensíveis sendo fotodegradados tanto em solução como no estado sólido (filme), como resultado da fotocisão das ligações Si-Si do esqueleto polimérico^{34,39}. Este processo pode ser entendido como resultado da excitação σ - σ^* gerando ligações Si-Si estendidas e fracas que podem ser rompidas através da interação com o meio^{106,108}. Esta interação é termicamente ativada e, portanto, diferenças nas configurações atômicas locais geram uma distribuição de energias de ativação para a cisão destas ligações, via fotoexcitação¹¹⁸⁻¹²¹.

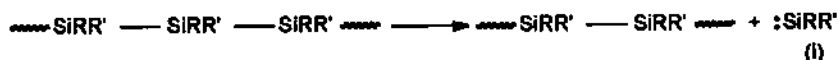
Mecanismos radiativos (fluorescência) competem com o processo de fotocisão. É bem conhecido que a excitação em polissilanos lineares é extremamente móvel, o que tem sido atribuído à transferência rápida de energia entre os diversos segmentos da cadeia. As excitações fotogeradas migram para sítios de menor energia, provavelmente os segmentos trans mais longos, os quais permitem uma maior delocalização do estado excitado. A excitação é "trapeada" nesses sítios, podendo assim sofrer relaxação radiativa (fluorescência), ou não radiativa^{91,122}.

Os produtos de fotodegradação de polissilanos lineares em solução, irradiados com luz ultravioleta (entre 250 e 350 nm) são consistentes com três tipos diferentes de intermediários: (i) silileno do tipo ($^1R^2RSi:$)^{34,39,113}, (ii) silileno do tipo ($^1R^2RSi-^1RSi:$)^{34,114,115} e (iii) radicais silil ($^1R^2RSi\cdot$)^{34,39,113}. A formação de radicais 1R e 2R nunca foi detectada^{34,123}. As observações experimentais tem sido explicadas, geralmente, através dos mecanismos independentes^{34,39,123} ilustrados no Esquema 17.

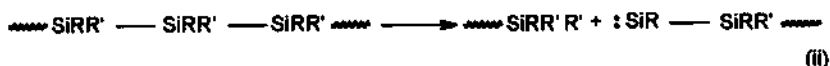
A fotoquímica dos polissilanos lineares, tanto em solução como no estado sólido (filme) é fortemente dependente do comprimento de onda da irradiação (λ_{IRR}). O rendimento quântico da fotodegradação é alto para $\lambda_{IRR} < 300$ nm e baixo para comprimentos de onda maiores. Abaixo de 300 nm os produtos de degradação e os experimentos de "flash" fotólise são consistentes com o envolvimento tanto de intermediários silileno ($^1R^2RSi:$), como de radicalares. Acima de 300 nm detecta-se envolvimento somente destes últimos^{34,39,116,117}.

Esse comportamento fotoquímico é consistente com o modelo fotofísico da distribuição de grupos cromóforos descrito anteriormente. A irradiação em maiores comprimentos de onda excita seletivamente os cromóforos trans mais longos, provocando a cisão homolítica de ligações Si-Si, gerando radicais. A irradiação em menores comprimentos de onda excita seletivamente os cromóforos trans mais curtos, os quais podem se decompor diretamente através da extrusão de silileno ou podem transferir energia para os cromóforos mais longos, que por sua vez se decompõem em radicais^{34,39}.

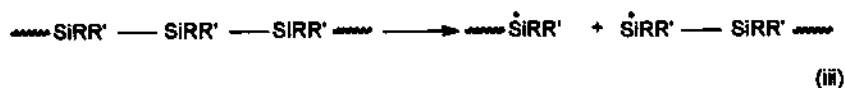
Encurtamento de cadeia por eliminação 1,1



Rompimento de cadeia por eliminação 1,1

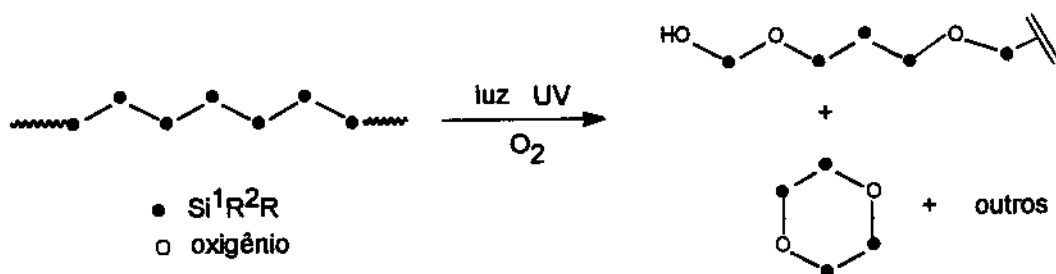


Cisão homolítica da cadeia



Esquema 17. Mecanismos de fotodegradação de polissilanos lineares¹²³.

A irradiação de polissilanos lineares em solução ou no estado sólido, tanto na presença como na ausência de oxigênio, resulta no decréscimo de sua absorção na região do ultravioleta como decorrência da redução da massa molar³⁹. Na presença de ar (ou de oxigênio) ocorrem reações de oxidação e a formação de oligômeros lineares e cíclicos contendo ligações SiOSi e SiOH^{34,39} como ilustra o **Esquema 18**.



Esquema 18. Representação de produtos da foto-oxidação de polissilanos lineares.

A formação de ligações SiOSi e SiOH é consistente com a reação de radicais silil com oxigênio molecular através da formação de radicais peróxido (RSiO-O•)¹²⁴.

Em solução, o rendimento quântico da fotocisão é alto (0,5 -1,0), embora a fotoreticulação seja importante no caso de polissilanos contendo grupos arila diretamente ligados ao silício. No estado sólido, tanto o rendimento quântico da fotodegradação como o da fotoreticulação diminuem devido, provavelmente, à diminuição da mobilidade dos centros reativos, o que favorece a recombinação de radicais silil^{34,39}.

4.3. Características dos espectros de absorção de polissilinos e polissilanos ramificados e natureza das transições eletrônicas

Os polissilinos possuem espectros de absorção onde não se observam bandas discretas, e sim um decaimento monotônico que se inicia em 200 nm e se estende até aproximadamente 450 nm⁵⁰⁻⁵⁴. As características espectrais destes polímeros tem sido relacionadas à existência de uma distribuição muito variada de estados excitados e à maior delocalização dos elétrons σ , decorrente da estrutura bi/tridimensional das cadeias de silício⁵⁰⁻⁵⁴. A natureza dos estados fundamental e excitado envolvidos nas transições observadas nos espectros de absorção e emissão de poliorganossilinos é um assunto abordado apenas recentemente. A

situação parece ser mais complexa do que a dos polissilanos lineares, mas a absorção tem sido atribuída também a transições $\sigma-\sigma^*$ ^{34,35,49,50-54}. O comportamento de polissilinos em relação à absorção e à emissão de luz possui características intermediárias entre as dos polissilanos lineares (unidimensionais) e as do silício amorfo (tridimensional)^{52-54,86}.

Existem algumas estruturas cíclicas, tais como os persililciclotrissilanos e persililciclotetrassilanos que apresentam espectros de absorção similares aos dos polissilinos^{125,126}. O tert-butiloctasilacubano, por exemplo, apresenta também uma absorção larga que vai desde 200 nm e se estende até 650 nm¹⁷⁻¹⁹. Deste modo, baseando-se na similaridade entre os espectros destes ciclos e de polissilinos, pode-se sugerir que a estrutura destes últimos seja também constituída por ciclos tensionados de três e quatro membros⁸⁷.

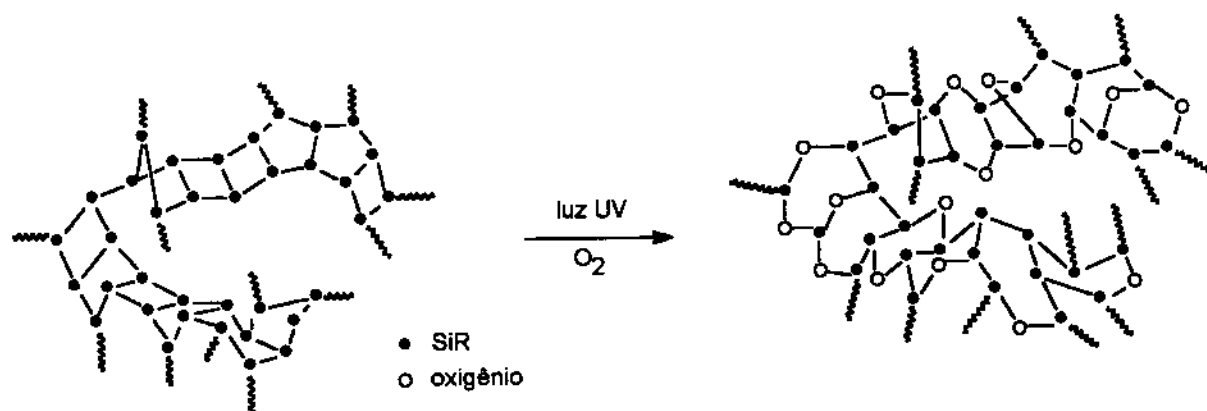
Os polissilanos ramificados apresentam características espectrais variáveis em função do grau de ramificação^{54,80,81,87,89,91}. De um modo geral, polímeros com menos do que 50% de unidades trifuncionais apresentam características intermediárias entre as dos polissilanos lineares e polissilinos^{54,85,87,89,91}. Já estruturas com mais do que 50% de unidades trifuncionais mostram comportamento praticamente idêntico ao dos polissilinos^{85,87,91}.

4.4. Fotoquímica de polissilinos e polissilanos ramificados

Os polissilinos e polissilanos ramificados são também materiais fotossensíveis, embora seja mais resistentes à fotodegradação que polissilanos lineares^{50,51,85,87}. Entretanto, o principal processo fotoquímico é também a fotocisão de ligações Si-Si^{50,51,85,87}. A menor fotolabilidade dos polissilinos está possivelmente relacionada à natureza mais delocalizada da excitação, ou à maior tendência de recombinação de radicais, devido à estrutura altamente ramificada e rígida^{50,51,87,91}. A introdução de pontos de ramificação deve resultar numa estrutura eletrônica onde ocorre uma distribuição muito mais larga de estados excitados do que em polissilanos lineares. Como esses estados são móveis, há uma alta probabilidade de encontrar um ponto de ramificação onde a excitação pode ser "trapeada" levando à recombinação radiativa ou à relaxação não radiativa, de forma mais eficiente do que nos polissilanos lineares⁹¹.

Da mesma forma que os polissilanos lineares, os processos fotoquímicos em polissilinos (RSi)_m são seletivos em relação ao comprimento de onda de irradiação,

envolvendo também intermediários do tipo silileno ou radicais silil^{57,87}. Do mesmo modo, na presença de oxigênio ocorrem reações de fotoxidação que são, de acordo com Weidman e Bianconi^{50,51,57}, acompanhadas essencialmente de reações de fotoreticulação, gerando, no limite da oxidação, siloxanos reticulados similares aos polissilsesquioxanos $(\text{RSiO}_{1,5})_m$ (Esquema 19).



Esquema 19. Representação do produto de fotoxidação de polissilinos.

5. Polímeros de Silício como materiais para registro ótico

Os polímeros de silício possuem características adequadas para utilização em aplicações litográficas e óticas. São solúveis, formam filmes finos de alta qualidade ótica, são estáveis termicamente, resistentes ao plasma de oxigênio e fotolábeis numa larga região do ultravioleta. Essas características têm motivado o estudo desses materiais como fotoresinas para aplicação em microlitografia, que constitui uma das etapas mais importantes no processo de construção de dispositivos eletrônicos integrados em larga escala, baseados na tecnologia do silício^{32,37-43}.

Nos processos litográficos, padrões de imagens podem ser gravados no silício, recombrindo-o previamente com uma camada fina de um material fotossensível, geralmente um polímero, que é então exposto à radiação através de uma máscara contendo o padrão desejado. A irradiação pode degradar o polímero, tornando-o mais solúvel (fotoresina positiva) ou reticular, tornando-o menos solúvel (fotoresina negativa)³⁷.

Os polissilanos lineares geralmente se comportam como fotoresinas positivas, onde as regiões expostas à luz ultravioleta são fotodegradadas e podem ser removidas (reveladas) com um solvente adequado, deixando intactas as regiões não irradiadas^{22,34,39}. A remoção do polissilano exposto pode também ser realizada por ablação quando se utiliza radiação laser de alta energia (50 a 200 mJ/cm² por pulso), num processo de revelação a seco^{39,41}.

Os polissilinos, por sua vez, geralmente se comportam como fotoresinas negativas, onde as regiões expostas à luz ultravioleta diminuem de solubilidade tornando possível a remoção das regiões não expostas, através do uso de um solvente adequado. Altas doses de radiação no ultravioleta longínquo (193 nm) transformam os polissilinos em materiais com estruturas próximas a do SiO₂^{55,56}.

A irradiação dos filmes de polímeros de silício na presença de oxigênio, além de provocar alterações de solubilidade e diminuição de absorvidade nas regiões expostas, provoca também decréscimos no índice de refração de até 15%, como consequência da oxidação da cadeia principal⁵⁷. Esta característica é muito interessante do ponto de vista da fabricação de componentes óticos baseados em estruturas moduladas em índice de refração, através de processos que não requerem etapas de revelação com solvente. Esses materiais são, portanto, potencialmente úteis para construção de componentes óticos holográficos que venham substituir lentes, prismas e redes de difração, possibilitando a miniaturização, o controle dinâmico das características de registro ótico e a integração optoeletrônica¹²⁷.

Os polissilanos lineares já foram descritos como materiais para fabricação de redes de difração birrefringentes^{128,129} e os polissilinos como materiais para fabricação de guias de onda^{57,58}.

Essas aplicações estão intimamente relacionadas aos processos e produtos de fotoxidação dos filmes dos polímeros de silício³⁹. Esses aspectos ainda são pouco explorados^{57, 39,85,130,131} sendo relevante estudá-los e sistematizá-los, tanto do ponto de vista acadêmico como do tecnológico.

Objetivos

O objetivo deste projeto foi o estudo comparativo de polímeros de silício do tipo $(\text{SiPhMe})_n$, $(\text{SiR})_m$ e $[(\text{SiR})_m(\text{Si}^1\text{R}^2\text{R})_n]$, sendo R, ^1R e ^2R grupos alquila ou fenila, com relação à:

- obtenção segundo a rota sintética Na/tolueno;
- absorção na região do ultravioleta-visível;
- fotoxidação de filmes finos induzida por irradiação na região do ultravioleta;
- potencialidade de utilização como materiais para registro ótico.

Capítulo II

Parte Experimental

Metodologia

Os homopolímeros tipo rede $(\text{SiPh})_m$ e $(\text{SiC-hex})_m$, o homopolímero linear $(\text{SiPhMe})_n$ e os copolímeros ramificados $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$, $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$, $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ e $[(\text{SiC-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ foram sintetizados segundo a rota sintética mais usual, a qual se baseia no acoplamento redutivo dos organoclorossilanos apropriados, em presença de sódio metálico e tolueno como solvente^{22,33,34}. Os finais de cadeia contendo grupos $\equiv\text{Si-Cl}$ foram bloqueados pela adição de álcool no meio reacional. Na etapa de isolamento dos polímeros alguns procedimentos foram avaliados, visando minimizar o grau de oxidação dos mesmos.

Os materiais obtidos foram caracterizados com relação aos grupos constituintes, composição, massa molar numérica média, absortividade na região do ultravioleta-visível e grau de oxidação.

O processo de fotoxidação de filmes finos dos diferentes polímeros, efetuado por irradiação na região do ultravioleta, ao ar, foi comparativamente estudado em função das características de cada material. A dependência do processo de foto-oxidação com o comprimento de onda de excitação foi também avaliado. Este estudo envolveu o acompanhamento das alterações nas absortividades dos filmes, nas regiões do ultravioleta-visível e do infravermelho médio, e incluiu estimativas da quantidade de oxigênio incorporado na forma de grupos SiOSi e SiOH , e do grau de oxidação de cada um dos filmes poliméricos.

As alterações nas propriedades óticas de alguns filmes poliméricos, resultantes da exposição dos mesmos à radiação ultravioleta, foram estudadas através de métodos de difração de luz e por microscopia eletrônica de varredura.

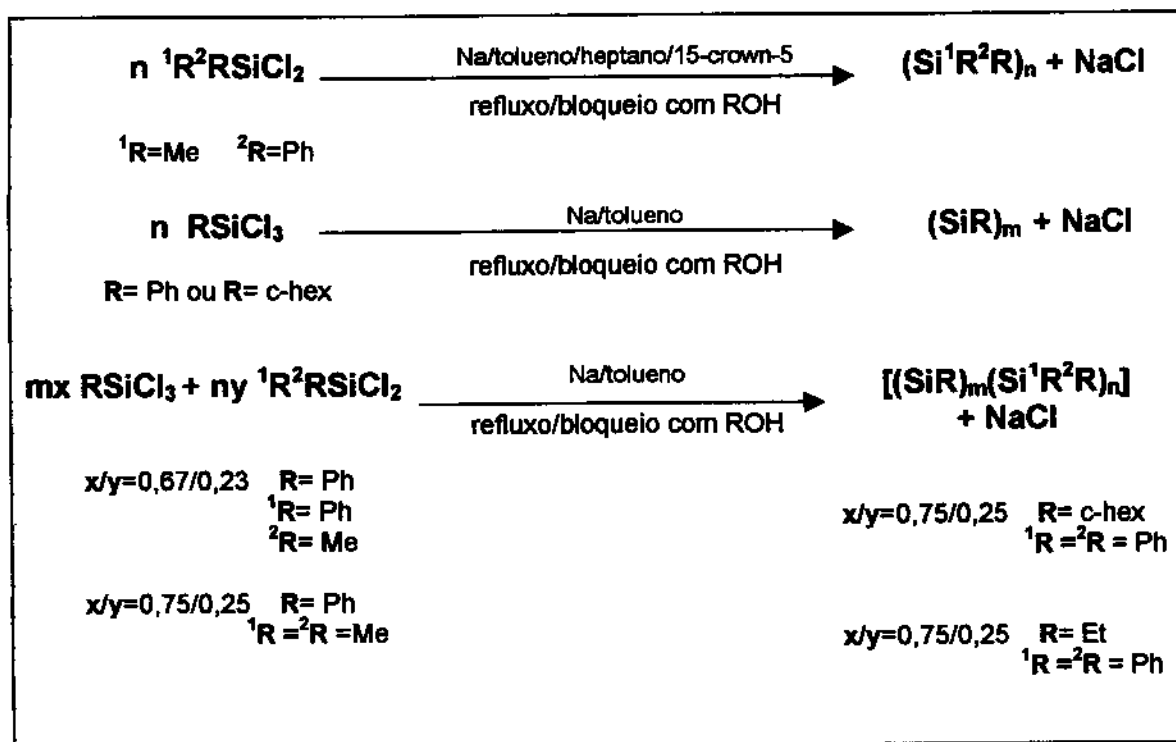
A instabilidade dos polissilinos e polissilanos ramificados frente ao oxigênio e à luz fez com que fosse de extrema necessidade estudar o processo de foto-oxidação de polímeros recém preparados de forma a permitir a comparação dos resultados.

Neste capítulo, os procedimentos estão apresentados em quatro itens principais:

1. Síntese dos polímeros,
2. Caracterização dos polímeros,
3. Estudo da fotoxidação de filmes finos,
4. Estudo das alterações das propriedades óticas de filmes finos.

1. Síntese dos polímeros

O Esquema 20 ilustra as sínteses realizadas. A razão x/y refere-se, respectivamente, à fração molar dos reagentes organossilanos triclорados e diclorados utilizados. Nos homo e copolímeros, "m" indica a fração molar de unidades monoméricas =SiR - trifuncionais, e "n" a fração molar de unidades monoméricas $\text{=Si}^1\text{R}^2\text{R}$ - difuncionais.



Esquema 20. Resumo das sínteses de polissilanos lineares e ramificados.

A Tabela 1 contém as informações relativas às quantidades molares dos reagentes utilizados, bem como outros detalhes experimentais, tais como: tempo de refluxo, quantidade de solvente e o método de isolamento do polímero em cada síntese.

Tabela 1- Quantidades molares dos reagentes utilizados e condições de síntese.

Síntese	RSiCl ₃ / ¹ R ² RSiCl ₂ (fração molar)	RSiCl ₃ (mol)	¹ R ² RSiCl ₂ (mol)	Na (mol) / Volume de Tolueno	Bloqueio (tempo)	Método*	Tempo de Refluxo
1	R = Ph 1,0/0,0	0,25	-----	0,71/ 350 mL	50 mL Isopropanol (40 min)	B	5 horas
2	R = Ph 1,0/0,0	0,15	-----	0,43/ 250 mL	80 mL Metanol (15 horas)	C	4 horas
3	R = c-hex 1,0/0,0	0,15	-----	0,43/ 300 mL	50 mL Metanol (15 horas)	C	5 horas
4	R = Ph ¹ R = Ph ² R = Me 0,67/0,33	0,069	0,034	0,26/ 200 mL	30 mL Isopropanol (40 min)	A	3 horas
5	R = Ph ¹ R = Ph ² R = Me 0,67/0,33	0,069	0,034	0,26/ 200 mL	30 mL Etanol (40 min)	B	4 horas
6	R = Ph ¹ R = ² R = Me 0,75/0,25	0,075	0,025	0,26/ 200 mL	50 mL Metanol (12 horas)	C	4 horas
7	R = Et ¹ R = ² R = Ph 0,75/0,25	0,075	0,025	0,26/ 200 mL	50 mL Metanol (12 horas)	C	4 horas
8	R = c-hex ¹ R = ² R = Ph 0,75/0,25	0,075	0,025	0,26/ 200 mL	50 mL Metanol (15 horas)	C	4 horas
9	¹ R = Ph ² R = Me 0,0/1,0	-----	0,20	0,40/ 300 mL**	50 mL Metanol (15 horas)	B	5 horas (85 °C)

*Os métodos de tratamento da mistura reacional estão descritos no item 1.2 deste capítulo.

** Foram adicionados 0,02 mol (10%) do éter coroa 15-crown-5 e 45 mL de heptano.

A seguir, os procedimentos adotados estão detalhadamente descritos.

1.1. Condições gerais de síntese

Todas as reações foram realizadas sob atmosfera de argônio num sistema reacional protegido da luz. O tolueno foi previamente tratado e seco de acordo com método padrão¹³², e destilado sob argônio previamente ao uso. Todos os outros solventes (THF, etanol, metanol, isopropanol, etc.) também foram tratados e secos conforme métodos convencionais¹³². Os monômeros de partida foram destilados em presença de CaH_2 , à pressão reduzida, no momento do uso.

O sistema reacional constituiu-se de um balão de fundo redondo de três bocas, de 500 ou 1000 mL, acoplado a um condensador de refluxo, a um funil de adição com equalizador de pressão e a uma entrada/saída para gás. Uma outra entrada/saída para gás foi acoplada ao condensador de refluxo. Este sistema foi previamente seco em estufa, montado à quente e deixado sob vácuo por, no mínimo, 15 minutos. Em seguida foi passado um fluxo de argônio, o qual foi mantido durante todo o tempo de síntese.

1.2. Síntese dos Homo e Copolímeros Ramificados

O monômero ou a mistura dos monômeros foi adicionado sobre uma dispersão de sódio metálico em tolueno, durante aproximadamente 15 minutos, numa temperatura de 90°C. Esta mistura foi refluxada por 3 a 5 horas, conforme Tabela I, período em que se formou um sólido marron escuro e a solução adquiriu cor vermelha alaranjada. Após este período, utilizou-se três tipos de procedimentos para o isolamento dos polímeros, os quais foram denominados **Métodos A, B e C**. Esses métodos diferiram com relação ao álcool e ao tempo utilizado para o bloqueio dos grupos $\equiv\text{Si-Cl}$ terminais, e quanto ao tratamento da mistura reacional.

Método A: Bloqueio com isopropanol e hidrólise

Após o período de refluxo, adicionou-se isopropanol para o bloqueio dos grupos $\equiv\text{Si-Cl}$ terminais e eliminação de resíduos de sódio metálico, deixando-se a mistura sob agitação, em atmosfera inerte, durante 40 minutos. Em seguida, a mistura foi hidrolisada para eliminar NaCl , lavando-se a fase orgânica com água destilada até pH neutro.

Método B: Filtração, bloqueio com álcool e hidrólise

Após o período de refluxo, filtrou-se a mistura reacional sob atmosfera de argônio, obtendo-se assim uma solução livre de resíduos de sódio metálico e NaCl. Em seguida adicionou-se álcool (isopropanol, etanol ou metanol) e agitou-se a mistura reacional, sob atmosfera de argônio, por aproximadamente 40 minutos. Posteriormente, hidrolisou-se a mistura, lavando-se a fase orgânica com água até pH neutro.

Método C: Filtração e bloqueio com Metanol

Após o refluxo, filtrou-se a mistura reacional sob atmosfera de argônio e acrescentou-se metanol, deixando-se sob agitação em atmosfera de argônio por aproximadamente 15 horas. Neste método não se procedeu a hidrólise da mistura reacional.

Em continuidade ao tratamento descrito nos métodos A, B e C, evaporou-se a fase orgânica, obtendo-se assim uma "graxa alaranjada" que foi redissolvida em aproximadamente 50 a 100 mL de THF. Os polímeros foram então precipitados através da adição da solução de THF sobre grande quantidade de metanol (aproximadamente 500 mL). Após duas ou três reprecipitações no sistema THF/metanol (na proporção 1/10), os sólidos de cor amarela-clara foram filtrados e secos sob vácuo, à temperatura de 70°C, por 6 a 8 horas. Os polímeros foram armazenados em frascos tipo Schlenk, sob atmosfera de argônio e protegidos da luz.

Nas sínteses 4 e 5, o copolímero $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$ foi fracionado através da adição sucessiva de isopropanol e metanol sobre uma solução do produto bruto em THF.

1.3. Síntese do Homopolímero Linear $(\text{SiPhMe})_n$

Um procedimento distinto dos já mencionados foi utilizado na síntese do polissilano linear $(\text{SiPhMe})_n$, o qual visou a obtenção de um bom rendimento de polímeros de massa molar baixa⁶⁴.

O monômero PhMeSiCl_2 foi adicionado sobre uma dispersão de sódio metálico em tolueno, contendo 15% de heptano seco (em relação ao volume de tolueno) e 10% do éter 15-crown-5 destilado (em relação ao número de mol de monômero). A adição do monômero foi feita durante 15 minutos numa temperatura

de 65 °C. A mistura foi agitada nesta temperatura por 5 horas, período em que se formou um sólido azul escuro. Em seguida, filtrou-se a mistura e a solução resultante foram adicionados 40 mL de metanol seco, deixando-se sob agitação durante 15 horas em atmosfera inerte. Após este período a solução foi lavada com água destilada até pH neutro e a fase orgânica foi evaporada. O sólido obtido foi redissolvido em aproximadamente 50 mL de THF e a mistura de polímeros e ciclos foi precipitada através da adição da solução de THF sobre 500 mL de metanol. Visando solubilizar os produtos cíclicos, o sólido obtido foi agitado em 100 mL de hexano por aproximadamente 2 horas e, em seguida, filtrado e seco sob vácuo, à 70 °C, durante 6 horas.

2. Caracterização dos polímeros

Uma série de medidas físicas foram realizadas para caracterização dos polímeros sintetizados, através das técnicas de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H) e de silício (RMN ^{29}Si), espectroscopia de absorção UV-vis (UV-vis), espectroscopia infravermelho (IV-FT), osmometria de pressão de vapor (OPV) e de difratometria de raios-X (DRX).

Os procedimentos e métodos utilizados estão detalhados nos itens subsequentes.

2.1. Análise dos grupos constituintes

Os principais grupos constituintes dos homo e copolímeros foram identificados a partir de seus espectros infravermelho, através das absorções características dos grupos orgânicos ligados ao silício. Além desses grupos, analisou-se comparativamente a presença de Si-H, Si-OH e SiOSi, em função dos métodos A, B e C de isolamento dos polímeros, os quais foram descritos anteriormente.

Os espectros infravermelho foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com amostras na forma de filmes sobre janela de KBr, em um espectrômetro Perkin Elmer 1600, operando com resolução de 4 cm^{-1} e com 16 varreduras.

Os grupos constituintes foram também identificados a partir dos espectros de RMN ^1H que foram obtidos em tubo de quartzo de 5 mm de diâmetro, em um

espectrômetro Bruker AC300, utilizando CCl_4 , CDCl_3 ou benzeno deuterado como solventes e D_2O (δ 4,62) como padrão interno. Todos os sinais de RMN ^1H foram integrados.

2.2. Determinação da composição

A composição média dos polímeros obtidos, dada pela fração molar $m/n = \text{RSi}/^1\text{R}^2\text{RSi}$, foi calculada a partir de seus espectros de RMN ^1H em solução, através da integração dos prótons dos respectivos grupos orgânicos (R, ^1R e ^2R). Desses espectros foram obtidos, para cada caso, a fração molar de grupos de bloqueio alcóxi em relação ao número total de unidades monoméricas ($-\text{OR}'/\text{Si}$). Calculou-se também a fração molar $\text{RSi}/(^1\text{R}^2\text{RSi} + \text{RSIOR}')$, subtraindo-se a fração molar de grupos de bloqueio $-\text{OR}'$ da fração molar "m".

2.3. Massa Molar Numérica Média ($\overline{\text{Mn}}$) e Grau de Polimerização (N)

A massa molar numérica média ($\overline{\text{Mn}}$) dos polímeros foi determinada por osmometria de pressão de vapor, em um osmômetro Knauer, utilizando-se soluções dos polímeros em tolueno, termostatizadas a 45°C . A calibração do equipamento foi feita usando-se o padrão benzilo.

O grau de polimerização (N) foi calculado a partir dos valores de $\overline{\text{Mn}}$, m/n , e OR'/Si de acordo com a Equação 1.

$$N = \frac{\overline{\text{Mn}}}{\text{MM}} \quad (\text{Equação 1})$$

onde,

MM = Massa molar média das unidades monoméricas em g mol^{-1} , sendo

$\text{MM} = (m-p) \cdot (\text{MM RSi}) + n \cdot (\text{MM } ^1\text{R}^2\text{RSi}) + p \cdot (\text{MM RSiOR}')$;

m = fração molar de unidades RSi ; n = fração molar de unidades $^1\text{R}^2\text{RSi}$;

p = fração molar de grupos OR' de bloqueio.

2.4. Absortividade na região do ultravioleta-visível

O perfil de absorção dos polímeros sintetizados, na região de 200 a 450 nm, foi analisado em função dos dados de composição e do grau de polimerização de cada um dos polímeros. Os espectros de absorção foram obtidos em solução de THF, Uvasol, à temperatura ambiente, em um espectrofotômetro Varian DMS100 ou

Perkin Elmer λ -3. As amostras foram pesadas em balança microanalítica Mettler ME22. As soluções, de concentrações na faixa de 1 a 2×10^{-5} g L⁻¹, foram preparadas em balões volumétricos de 10 mL, tomando-se precaução de não serem expostas à luz. Celas de quartzo com caminho ótico de 1,0 mm foram utilizadas.

Os espectros obtidos foram digitalizados e as escalas de absorbância transformadas em escalas de coeficiente de absorvidade molar (ϵ_M) ou de coeficiente de absorvidade por mol de unidades monoméricas (ϵ_{Si}), a partir dos dados de $\overline{Mn}$, composição, concentração das soluções e caminho ótico. Nessas conversões, utilizou-se o programa gráfico Origin e as **Equações 2 e 3**.

$$\epsilon_M = \frac{\text{Abs. } \overline{Mn}}{b \cdot C}$$

(Equação 2)

$$\epsilon_{Si} = \frac{\text{Abs. MM}}{b \cdot C}$$

(Equação 3)

onde,

Abs = absorbância da amostra em cada comprimento de onda;

$\overline{Mn}$ = massa molar numérica média do polímero;

MM = massa molar média das unidades monoméricas em g mol⁻¹ - vide Equação 1;

b = caminho ótico = 1,0 mm;

C = concentração da solução em g L⁻¹.

2.5. Análise estrutural

Visando obter informações a respeito da estrutura dos polímeros sintetizados, além dos espectros de RMN ¹H e infravermelho, foram analisados o difratograma de raios-X e os espectros de RMN de ²⁹Si em solução e no estado sólido de uma das frações obtidas na síntese 4, do copolímero [(SiPh)_m(SiPhMe)_n].

O difratograma foi obtido em um difratômetro Shimadzu, modelo XD-3A, utilizando-se a radiação CuK_α, selecionada por filtro de níquel ($\lambda=0,15418$ nm), com uma tensão de 30kV e uma corrente de 20 mA. A amostra foi previamente peneirada e suportada em vidro neutro.

Os espectros de RMN ²⁹Si foram obtidos a 59,628 MHz, à temperatura ambiente, em um espectrômetro Brucker AC 300. Os espectros em solução foram realizados utilizando-se uma mistura 1:1 de CCl₄ e CDCl₃ para dissolução das amostras, em um tubo de 10 mm de diâmetro. Hexametildissiloxano (δ 6,97) foi usado como padrão externo. O método de transferência de polarização INEPT

REFOCALIZADO foi utilizado, sendo que os valores de τ foram escolhidos para constantes de acoplamento $^2J_{\text{SiH-H}}(\text{Si-CH}_3)=6,7\text{Hz}$ e $^3J_{\text{SiH-H}}(\text{Si-Ph})=12,5\text{Hz}$ ¹³³. No primeiro caso o intervalo entre a sequência de pulso foi de 5s, enquanto que no segundo foi de 3s. Para obtenção dos espectros através da técnica RMN MAS ^{29}Si , as amostras sólidas foram previamente peneiradas e então compactadas em rotores de óxido de zircônio de 7 mm de diâmetro externo. A velocidade de rotação foi de 4,0 kHz, sendo que os prótons foram desacoplados através de onda contínua de alta potência (HPDEC). Foram necessárias pelo menos 7000 acumulações para obtenção dos espectros, sendo que o intervalo entre os pulsos foi de 10s. O padrão externo foi o TMS.

3. Estudo da fotoxidação de filmes finos

O estudo comparativo do processo de fotoxidação de filmes finos dos polímeros $(\text{SiPh})_m$, $(\text{SiPhMe})_n$, $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$, $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$, $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ e $[(\text{Si-c-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ obtidos, respectivamente, nas sínteses 2, 9, 5, 6, 7 e 8, foi realizado utilizando-se radiação com comprimento de onda de 337 nm, proveniente de um laser de N_2 . A evolução do processo foi estudada através das espectroscopias de absorção UV-vis e infravermelho visando observar possíveis diferenças na sensibilidade e na extensão da fotoxidação, em função das características dos polímeros.

O efeito do comprimento de onda de irradiação no processo de fotoxidação de filmes do copolímero $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$, obtido na síntese 4, foi estudado utilizando-se radiações com comprimentos de onda de 335 nm e 254 nm, provenientes de uma lâmpada de Hg/Xe. Nesses casos a evolução do processo de fotoxidação foi estudada por espectroscopia de absorção UV-vis visando observar diferenças na extensão da fotoxidação em função do comprimento de onda de excitação.

Os procedimentos e métodos adotados nesses estudos estão descritos a seguir.

3.1. Obtenção e caracterização dos filmes

Os estudos do comportamento dos filmes frente à radiação UV envolveram, inicialmente, a obtenção de filmes finos dos polímeros citados, sobre janelas de quartzo, vidro e KBr. Os filmes foram caracterizados quanto à espessura e à absorvidade na região do UV-vis.

3.1.1. Preparação dos filmes

Filmes finos (entre 0,7 e 1,5 μm) dos polímeros foram depositados sobre substratos de vidro, quartzo (Suprasil) e KBr, por "spinning" de soluções 10 a 20% (massa/volume) dos polímeros em THF, utilizando-se rotação entre 3000 e 4000 rpm durante 20 a 30 segundos. As soluções foram previamente filtradas por membrana Millipore (0,45 μm) para eliminar sólidos em suspensão. Todas estas operações foram realizadas em capela de fluxo laminar e sob luz amarela.

3.1.2. Espessura dos filmes

A espessura (t) dos filmes foi medida através de técnicas interferométricas, utilizando-se um dos dois métodos descritos abaixo:

a) Determinação da espessura por microscopia interferométrica

Nos filmes de cada um dos polímeros sobre substratos de vidro, foi feito um sulco que alcançasse a superfície do vidro. Em seguida, foram examinados em um microscópio interferométrico, usando radiação com $\lambda=606$ nm. Através do número de interfranjas observadas no sulco, determinou-se a espessura do filme¹³⁴. O desvio das medidas foi estimado em 0,05 μm , o que equivale à 1/3 de interfranja, aproximadamente.

b) Determinação da espessura por método espectrofotométrico

A espessura dos filmes de alguns dos polímeros estudados, sobre janelas de quartzo, foi determinada a partir de seus espectros de transmissão na região de 600 a 2000 nm. A espessura dos filmes foi calculada a partir da medida da amplitude e da periodicidade das franjas de interferência presentes nos espectros¹³⁵. Os espectros foram obtidos no espectrofotômetro Cary 2300 ou no Perkin Elmer λ -7.

Um exemplo da aplicação do método pode ser visto na Figura 2, e as expressões matemáticas necessárias para os cálculos¹³⁵, nas Equações 4, 5 e 6.

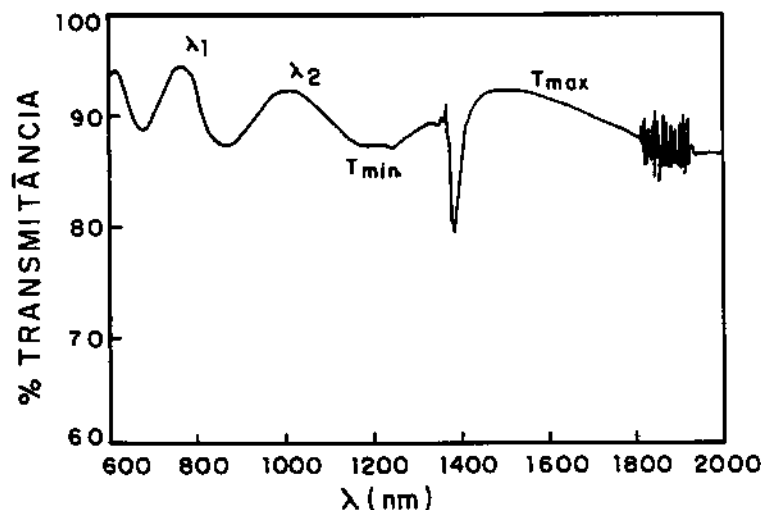


Figura 2. Espectro de transmissão de um filme do copolímero [(SiPh)_m(SiPhMe)_n] na região do visível e do infravermelho próximo. Filme sobre janela de quartzo. Espectrofotômetro Cary 2300.

$$\eta_1 = [Z + (Z^2 \cdot \eta_{ar} \cdot \eta_q)^{1/2}]^{1/2}$$

(Equação 4)

$$t = \frac{M(\lambda_1 \cdot \lambda_2)}{2 \eta_1 (\lambda_1 - \lambda_2)}$$

(Equação 5)

$$Z = \frac{\eta_{ar}^2 + \eta_q^2}{2} + 2 \cdot \eta_{ar} \cdot \eta_q \cdot \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max} \cdot T_{min}} \quad \text{(Equação 6)}$$

onde,

η_{ar} - índice de refração do ar = 1,00;

η_q - índice de refração do quartzo = 1,46;

η_1 - índice de refração do filme original;

λ - comprimento de onda em nm;

T - transmitância (T_{max} e T_{min} estão definidos na Figura 2);

M - número de franjas de interferência num determinado intervalo espectral ($\lambda_2 - \lambda_1$);

t - espessura do filme em nanômetros.

Vale notar que neste método, determina-se também o índice de refração do filme polimérico (η_1). O desvio das medidas foi estimado em 0,06 μm para os valores de t , e em 0,006 para os valores de η_1 .

3.1.3. Absortividade na região do ultravioleta-visível

Os espectros de absorção dos filmes dos polímeros sobre janelas de quartzo, na região de 200 a 500 nm, foram obtidos no espectrofotômetro Varian DMS 100 ou no Perkin Elmer λ -3. Estes espectros foram digitalizados.

3.2. Irradiação dos Filmes

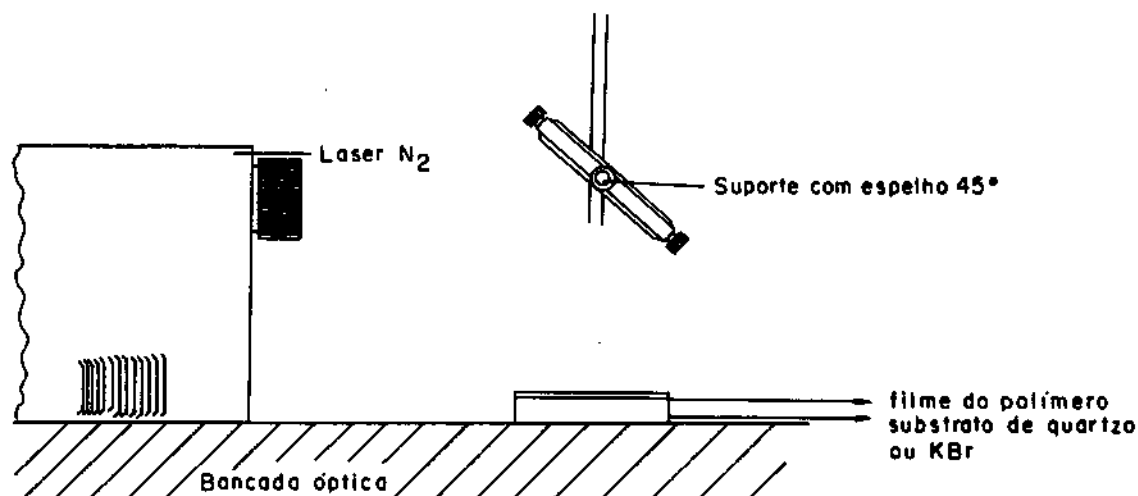
Neste item estão detalhadas as condições experimentais utilizadas nas irradiações dos filmes dos polímeros com laser de N_2 ($\lambda=337$ nm) e com lâmpada de Hg/Xe ($\lambda=335$ nm ou 254 nm).

3.2.1. Irradiação com laser - $\lambda=337$ nm

Filmes dos polímeros $(SiPh)_m$ -síntese 2, $(SiPhMe)_n$, $[(SiPh)_m(SiMe_2)_n]$, $[(SiEt)_m(SiPh_2)_n]$ e $[(Si-c-hex)_m(SiPh_2)_n]$, depositados sobre janelas de quartzo e KBr, foram irradiados ao ar, com um laser de N_2 da marca Photonics, modelo UV-24, cujo comprimento de onda é de 337,1 nm, de 1 MW de potência de pico, operando com frequência de repetição de 20Hz e largura de pulso à meia altura de 10 ns. A irradiância média por pulso foi de 1,5 mJ.cm⁻², a qual foi medida no local de exposição dos filmes, utilizando-se um fotodetector Precision Corp., modelo RJ 7610 e cabeça de detector modelo RJP-734.

O feixe do laser foi dimensionado de modo que uma área apropriada do filme fosse irradiada, a qual seria posteriormente analisada. Nas exposições, as janelas de KBr foram montadas no próprio suporte de janelas, de maneira que sempre a mesma região do filme fosse irradiada e analisada. O **Esquema 21** ilustra a montagem experimental utilizada nas exposições. Cada filme foi irradiado por tempos consecutivos. Após cada exposição foram obtidos os espectros de absorção, na região de 200 a 500 nm, e infravermelho na região de 4000 a 400 cm⁻¹. O final do processo de fotoxidação foi estabelecido quando não foram observadas modificações significativas nos espectros de absorção UV-vis e infravermelho dos filmes poliméricos.

A dose de radiação, em J cm⁻², para cada tempo de exposição, foi calculada multiplicando-se o tempo de irradiação pela frequência de pulso e pela irradiância média por pulso.



Esquema 21. Montagem experimental usada nas exposições dos filmes com laser N₂.

3.2.2. Irradiação com lâmpada Hg/Xe

O processo de fotoxidação de filmes do copolímero $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$, obtido na síntese 4, foi estudado utilizando-se dois comprimentos de onda de excitação provenientes de uma lâmpada Hg/Xe Oriel 200W: 335nm ou 254nm. Esses comprimentos de onda foram selecionados utilizando-se filtros de interferência Oriel, números 56420 (335 nm) e 56400 (254 nm). Os espectros de transmissão dos filtros podem ser vistos na **Figura 3**.

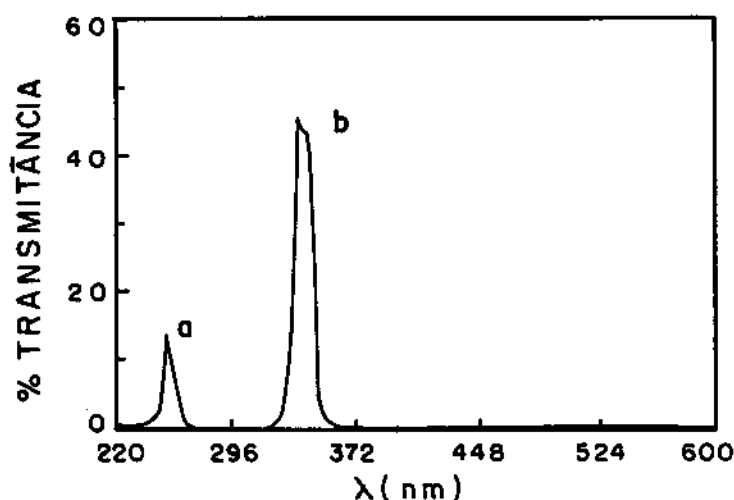


Figura 3. Espectros de transmissão dos filtros interferométricos, na região de 220 a 600 nm, utilizados nas irradiações com lâmpada Hg/Xe: a) 254 nm, b) 335 nm.

Os filmes sobre janelas de quartzo foram irradiados por tempos consecutivos. Após cada exposição, foi obtido o espectro de absorção na região de 200 a 500 nm. O final do processo de fotoxidação foi estabelecido quando não foram observadas modificações significativas nos espectros UV-vis. Nessas irradiações não foram determinadas as doses de radiação.

3.3. Medidas por espectroscopia de absorção UV-vis

Os espectros de absorção na região de 200 a 500 nm dos filmes dos diferentes polímeros, após cada exposição foram obtidos no espectrofotômetro Varian DMS 100 ou no espectrofotômetro Perkin Elmer λ -3. Os espectros foram digitalizados. Construiu-se gráficos de absorbância em função da dose de irradiação, permitindo-se, assim, analisar e comparar o comportamento dos vários polímeros.

3.4. Medidas por espectroscopia infravermelho

O processo de fotoxidação dos filmes dos diferentes polímeros irradiados com laser, foi comparativamente estudado por espectroscopia infravermelho visando observar a evolução da formação de grupos siloxano e silanol e de outras possíveis modificações estruturais decorrentes do processo fotoquímico.

Os espectros infravermelho foram obtidos em um equipamento Perkin Elmer 1600, com resolução nominal de 4 cm^{-1} , utilizando-se a função de apodização forte de Norton e Beer¹³⁶, e adicionando-se 16 varreduras.

Ao longo do processo, a quantidade de oxigênio incorporada na forma de grupos SiOSi e SiOH foi estimada. Métodos gravimétricos⁵⁷ para medida da incorporação de oxigênio durante o processo de fotoxidação não permitem a diferenciação entre estes dois grupos. Desta forma foi utilizado um método quantitativo, o qual se baseou na consideração de que os coeficientes de absorção molar integrados (ϵ) dos osciladores OH (SiOH) e SiOSi podem ser transferidos de outros compostos padrões¹³⁷. Estes coeficientes foram determinados a partir da medida da intensidade das bandas apropriadas, como áreas integradas, através da função de cálculo "área" do próprio equipamento utilizado na obtenção dos espectros. Seguindo a mesma metodologia, e utilizando os valores desses coeficientes e os das espessuras dos filmes, foram calculadas as concentrações de grupos SiOH (C_{SiOH}) e de SiOSi (C_{SiOSi}) resultantes da oxidação dos filmes.

Um experimento gravimétrico foi realizado para confrontar os resultados obtidos pelo método espectroscópico.

Os subitens abaixo apresentam os detalhes da metodologia adotada.

3.4.1. Determinação do coeficiente de absorção molar do oscilador OH (SiOH)

Com o objetivo de verificar possíveis influências da natureza do silanol no valor do coeficiente de absorção integrado do oscilador OH, foram determinados ϵ_{SiOH} de dois silanóis distintos: $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ e $\text{HO-SiMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{-OH}$, ambos sintetizados e purificados segundo métodos descritos na literatura^{138,139}.

Soluções desses compostos em acetona ou diclorometano (previamente tratados e secos) foram preparadas em concentrações adequadas para as medidas, de acordo com a Tabela 2. Os espectros IV-FT das soluções foram obtidos em uma cela de KBr para líquido com caminho ótico de 0,120 mm. A referência foi o espectro da cela com o solvente.

Tabela 2. Concentração das soluções de silanol.

Silanol	Solvente	Concentração (g L ⁻¹)	Concentração* (mol SiOH. L ⁻¹)
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	diclorometano	2,20	0,0204
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	acetona	2,20	0,0204
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	acetona	4,50	0,0417
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me}_2\text{SiOH})_2$	acetona	2,36	0,0209

* Esta concentração refere-se ao número de mols de osciladores OH (SiOH) por litro e foi calculada dividindo-se a concentração em g L⁻¹ pela metade da massa molar do silanol correspondente. A massa molar do $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ e do $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me}_2\text{SiOH})_2$ são, respectivamente, 216 g mol⁻¹ e 226 g mol⁻¹.

A área da banda referente ao estiramento OH foi determinada integrando-se a região de 3780 a 3120 cm⁻¹, aproximadamente. As áreas foram calculadas tomando-se como referência a linha base do espectro e não o eixo da abcissa. A reprodutibilidade deste procedimento foi avaliada, permitindo-se uma variação de 5 cm⁻¹ nos limites de número de onda. Nesta avaliação constatou-se que a variação dos valores de área foi de 3 a 5%, o que representou o desvio experimental das medidas.

Os valores dos coeficientes de absorvidade (ϵ_{SiOH}) foram calculados a partir da Lei de Beer, tomando-se a média dos valores de área e os respectivos valores de

de concentração molar de osciladores OH, de acordo com a **Equação 7**:

$$\epsilon_{\text{SiOH}} = \frac{A_{\text{SiOH}}}{b \cdot C_{\text{SiOH}}} \quad (\text{Equação 7})$$

onde,

A_{SiOH} - área da banda de estiramento OH (SiOH);

b - caminho ótico = 0,120 mm;

C_{SiOH} - concentração molar de osciladores OH em mol SiOH por litro.

Os valores de ϵ_{SiOH} encontrados para os dois silanóis nas concentrações analisadas, foram concordantes, considerando-se o desvio experimental. O valor médio de ϵ_{SiOH} foi de $3,25 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

3.4.2. Determinação do coeficiente de absorção molar do oscilador SiOSi

O valor de ϵ_{SiOSi} foi determinado a partir dos espectros IV-FT de poli(dimetilsiloxano), $(\text{SiMe}_2\text{O})_x$. Com o objetivo de verificar possíveis influências da massa molar do polímero no valor do coeficiente de absorção molar integrado do oscilador Si-O-Si, foram determinados ϵ_{SiOSi} de duas amostras deste polímero: (i) **PDMS-1**, Dow Corning do Brasil, $\overline{M}_n = 3420 \text{ g mol}^{-1}$, $\overline{M}_w = 6670 \text{ g mol}^{-1}$ e (ii) **PDMS-2**, Aldrich, $\overline{M}_n = 47200 \text{ g mol}^{-1}$, $\overline{M}_w = 166000 \text{ g mol}^{-1}$.

Soluções desses polímeros em acetona ou diclorometano foram preparadas em concentrações adequadas, de acordo com a **Tabela 3**. Os espectros IV-FT foram também obtidos em uma cela de KBr para líquido com caminho ótico de 0,120 mm.

Tabela 3. Concentração das soluções de poli(dimetilsiloxano).

poli(dimetilsiloxano)	Solvente	Concentração (g L ⁻¹)	Concentração * (mol SiOSi . L ⁻¹)
PDMS-1	diclorometano	3,81	0,051
PDMS-1	acetona	2,71	0,037
PDMS-1	acetona	4,28	0,057
PDMS-2	diclorometano	6,42	0,087

*Esta concentração refere-se ao número de moles de osciladores SiOSi por litro, e foi calculada dividindo-se a concentração em g L⁻¹ por 74, que corresponde à massa molar da unidade de repetição -Me₂SiO-.

A área da banda referente ao estiramento assimétrico SiOSi foi determinada integrando-se a região de 1173 a 953 cm^{-1} , aproximadamente. A reprodutibilidade deste procedimento foi avaliada permitindo-se uma variação de 5 cm^{-1} nos limites de número de onda. Nesta avaliação constatou-se que a variação dos valores de área foi de 3 a 5%, o que representou o desvio experimental das medidas.

Os valores dos coeficientes de absorvidade (ϵ_{SiOSi}) foram calculados a partir da Lei de Beer, tomando-se a média dos valores de área e os respectivos valores de concentração molar de osciladores SiOSi, de acordo com a **Equação 8**.

Os valores de ϵ_{SiOSi} encontrados para as duas amostras de poli(dimetilsiloxano) nas concentrações analisadas foram concordantes considerando-se o desvio experimental. O valor médio de ϵ_{SiOSi} foi de $2,65 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\epsilon_{\text{SiOSi}} = \frac{A_{\text{SiOSi}}}{b \cdot C_{\text{SiOSi}}} \quad (\text{Equação 8})$$

onde,

A_{SiOSi} - área da banda SiOSi;

b - caminho ótico = 0,120 mm;

C_{SiOSi} - concentração molar de osciladores SiOSi em mol SiMe_2O por litro.

3.4.3. Estimativa da concentração de grupos siloxano e silanol

O mesmo método de determinação das áreas das bandas SiOH e SiOSi, utilizado para os padrões, foi usado para os polímeros estudados. Nestes casos integrou-se as regiões de 3720 a 2770 cm^{-1} e 1170 a 950 cm^{-1} , aproximadamente. Na região de estiramento OH (SiOH), as linhas de base para realização das integrações foram cuidadosamente escolhidas devido à baixa razão sinal/ruído, particularmente no início da fotoxidação dos filmes. A reprodutibilidade das medidas de área foi também avaliada, permitindo-se uma variação de 5 cm^{-1} nos limites de número de onda. Nesta avaliação verificou-se que a variação dos valores de área foi também de 3 a 5%, o que representou o desvio experimental das medidas.

Nas regiões de integração mencionadas acima ocorrem também os estiramentos CH e as deformações de anéis aromáticos, além do estiramento SiOC^{140,141}. Portanto, foi necessário subtrair para cada exposição, as áreas encontradas no espectro infravermelho do filme não exposto, admitindo-se que não

houveram alterações significativas das bandas relativas a esses modos de vibração, no decorrer do processo de fotoxidação.

Desta forma, obteve-se para cada dose de radiação, o aumento da área das bandas relativas aos estiramentos OH e SiOSi. Utilizando-se os valores de ϵ_{SiOH} e ϵ_{SiOSi} e os valores das espessuras de cada filme, calculou-se o aumento da concentração de grupos siloxano e silanol. As **Equações 9 e 10** exemplificam os cálculos realizados. As concentrações de silanol e siloxano nos filmes foram convertidas em unidades de $\text{mol} \cdot \mu\text{m}^{-3}$.

Considerando-se os desvios das medidas de área e espessura do filme, estimou-se o desvio dos valores de C_{SiOH} e C_{SiOSi} em aproximadamente 10%.

$$C_{\text{SiOH}} = \frac{A_{\text{SiOH}}}{\epsilon_{\text{SiOH}} \cdot t}$$

(Equação 9)

$$C_{\text{SiOSi}} = \frac{A_{\text{SiOSi}}}{\epsilon_{\text{SiOSi}} \cdot t}$$

(Equação 10)

onde,

C_{SiOH} - aumento da concentração de grupos SiOH;

C_{SiOSi} - aumento da concentração de grupos SiOSi;

A_{SiOH} - aumento da área da banda de estiramento OH;

A_{SiOSi} - aumento da área da banda de estiramento SiOSi;

ϵ_{SiOH} - coeficiente de absorção molar integrado do oscilador OH (SiOH);

ϵ_{SiOSi} - coeficiente de absorção molar integrado do oscilador SiOSi;

t - espessura do filme em centímetros.

3.4.4. Estimativa da quantidade de oxigênio incorporada por método gravimétrico

O método espectroscópico foi confrontado com o método gravimétrico de acordo com o seguinte procedimento:

Filmes do polímero $(\text{SiPh})_m$, obtido na síntese 2, depositados sobre laminulas de vidro pela técnica de spinning já descrita, foram irradiados com a luz do laser de N_2 por 27 minutos, equivalente a uma dose de 48 Jcm^{-2} . O aumento da massa do filme, decorrente da incorporação de oxigênio, foi determinada medindo-se a massa do sistema (laminula + filme) antes e depois do processo de fotoxidação, utilizando-se uma balança

microanalítica Mettler ME22, cuja precisão é de 0,0001 mg. Através da medida da área das lamínulas utilizando-se um paquímetro, e da medida da espessura dos filmes pelo método interferométrico, calculou-se a concentração de oxigênio incorporada em cada filme, após a exposição à radiação UV.

Para comparar o resultado gravimétrico com o espectroscópico, um filme do mesmo polímero, sobre janela de KBr, e de espessura conhecida, foi irradiado nas mesmas condições descritas acima. Obteve-se os espectros IV-FT antes e após a exposição e determinou-se o aumento da concentração de grupos SiOH e SiOSi, utilizando-se a metodologia descrita anteriormente. Comparou-se o valor da concentração de oxigênio determinada pelo método gravimétrico com o valor resultante da soma das concentrações de SiOH e SiOSi determinadas pelo método espectroscópico.

Vale ressaltar que esse experimento foi realizado com o polímero (SiPh)_m obtido na síntese 2, mas envelhecido, ou seja, já um pouco oxidado.

4. Estudo das alterações das propriedades óticas de filmes finos

Tendo em vista a potencialidade dos polissilanos e polissilinos como materiais para registro ótico, estudou-se comparativamente as alterações das propriedades óticas decorrentes da irradiação dos filmes dos polímeros (SiPh)_m, (SiPhMe)_n, [(SiPh)_m(SiMe₂)_n], [(SiEt)_m(SiPh₂)_n] e [(Si-c-hex)_m(SiPh₂)_n], obtidos, respectivamente, nas sínteses 2, 9, 6, 7 e 8, em função do comprimento de onda de irradiação e do grau de ramificação do polímero. Os resultados puderam também ser relacionados à quantidade de oxigênio incorporado na forma de grupos SiOSi e SiOH.

Este estudo envolveu, inicialmente, a obtenção de filmes finos dos polímeros, sobre substratos de vidro e a determinação de suas espessuras. Em seguida, estes filmes foram expostos à radiação ultravioleta através de uma máscara lamelar periódica, e as alterações produzidas no índice de refração e na espessura foram determinadas utilizando-se medidas de difração de luz^{142,143}.

Os procedimentos e métodos utilizados estão descritos a seguir.

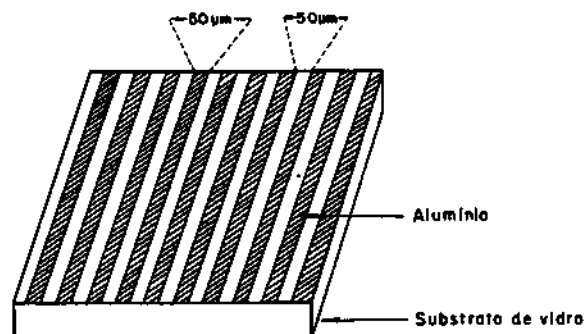
4.1. Preparação dos filmes

Filmes finos (entre 0,7 e 1,5 μm) dos polímeros descritos acima foram obtidos, de acordo com o procedimento relatado no item 3.1.1. Neste caso, utilizou-se como substrato lâminas de vidro (lâminas de microscópio cortadas ao meio).

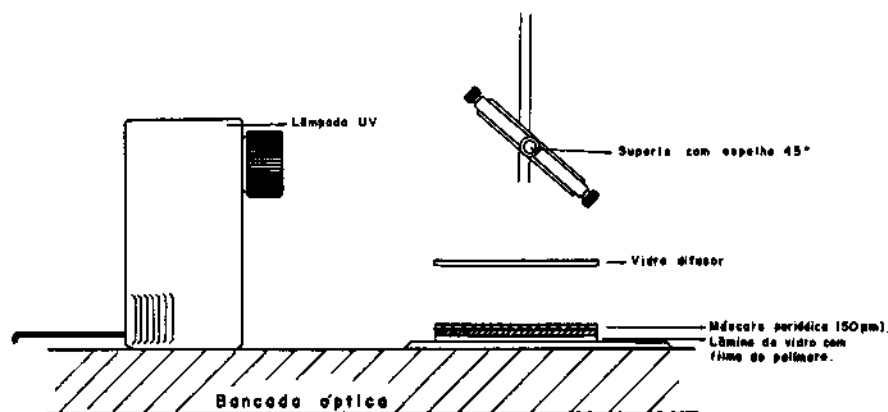
A espessura dos filmes foi determinada através de método interferométrico descrito no item 3.1.2.

4.2. Irradiação dos Filmes

Os filmes dos polímeros foram expostos à radiação UV proveniente de uma lâmpada de Xe Oriel 75W, através de uma máscara de contato lamelar (vidro-alumínio), com período de 50 μm . Os **Esquemas 22 e 23** ilustram, respectivamente, a configuração da máscara lamelar e a montagem experimental utilizada.



Esquema 22. Representação da máscara lamelar periódica.



Esquema 23. Montagem experimental usada na exposição dos filmes à radiação UV, através da máscara lamelar periódica.

Duas condições de irradiação foram utilizadas, no que se refere ao comprimento de onda de excitação, de acordo com as seguintes denominações:

- (i) $\lambda > 320 \text{ nm}$: Quando se utilizou somente a máscara lamelar de vidro-alumínio, dispensando-se o uso do vidro difusor representado no **Esquema 23**. Neste caso, os comprimentos de onda de excitação foram determinados pela transmitância da máscara na região do ultravioleta, como mostra a **Tabela 4**.
- (ii) $\lambda > 350 \text{ nm}$: Quando se utilizou, além da máscara lamelar, o vidro difusor (vidro não polido) representado no **Esquema 23**. Neste caso, os comprimentos de onda de excitação foram determinados pela transmitância do vidro difusor na região do ultravioleta, como mostra a **Tabela 4**.

Tabela 4. Transmitância (%T) da máscara e do vidro difusor.

λ	320 nm	350 nm	365 nm
Máscara (%T)	60 %	84 %	90 %
Vidro difusor (%T)	0	10 %	11 %

Filmes de $(\text{SiPh})_m$ foram irradiados nas condições $\lambda > 320\text{nm}$ e $\lambda > 350 \text{ nm}$, variando-se a dose (J cm^{-2}) de radiação.

Filmes dos polímeros $(\text{SiPhMe})_n$, $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$, $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ e $[(\text{Si-c-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ foram irradiados somente na condição $\lambda > 320 \text{ nm}$, para a dose de saturação.

Para determinação da dose, a irradiância (mW/cm^2) foi, em cada caso, medida no local de exposição dos filmes utilizando-se um fotodetector linear.

4.3. Caracterização ótica dos filmes

A fotoxidação de filmes de polissilanos lineares e ramificados pode produzir alterações nas propriedades óticas, tais como no índice de refração, no coeficiente de absorção e na espessura dos filmes. Essas alterações podem ser avaliadas quando se registra no filme um padrão periódico que se comporta como uma rede de difração. A intensidade da luz difratada pela rede, em diferentes ordens, está relacionada às variações de fase ($\Delta\Phi$) da luz. Estas variações estão relacionadas à modulação ótica (h) da rede, como resultado das modulações de índice de refração e/ou de relevo^{142,143}. Assim, a partir da medida da intensidade de luz nas ordens múltiplas difratadas pode-se obter a modulação ótica da rede e, conseqüentemente, as variações periódicas de índice de refração e de relevo. Os subitens a seguir descrevem a metodologia usada para determinar as modulações no índice de refração e no relevo dos filmes poliméricos irradiados.

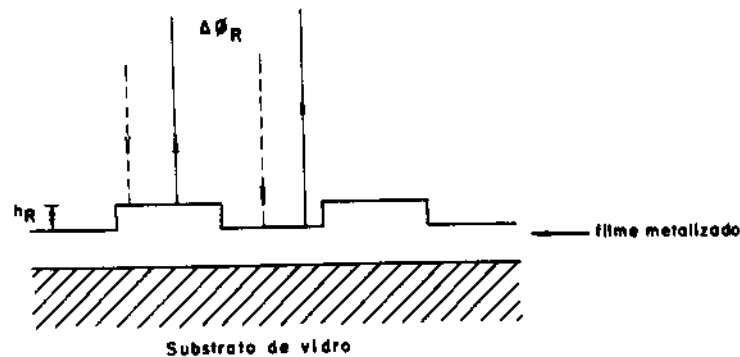
4.3.1. Método de difração

A irradiação dos filmes poliméricos através da máscara lamelar periódica, nas condições descritas anteriormente, produziram nos mesmos uma rede lamelar simples de material exposto e não exposto, a qual difrata luz. Utilizando-se um laser de He-Ne ($\lambda=632,8$ nm), pode-se observar a difração produzida pela rede, que deve surgir devido somente à modulação de fase, já que as alterações no coeficiente de absorção dos filmes no comprimento de onda da luz deste laser são desprezíveis.

Se houver modulação periódica de relevo pode-se, através da metalização do filmes, observar a difração produzida por uma rede de reflexão. Nos filmes não metalizados pode-se observar a difração produzida por uma rede de transmissão. Estas duas situações estão detalhadas a seguir.

a) Redes de reflexão

O **Esquema 24** ilustra as alterações de fase ($\Delta\Phi_R$) da luz para uma rede de difração de reflexão. Neste caso $\Delta\Phi_R$ é resultante da modulação ótica de reflexão (h_R), sendo representada pela **Equação 11**^{141,142}. Nesta condição h_R representa a modulação de relevo.



Esquema 24 - Representação de uma rede lamelar de reflexão.

$$\Delta\Phi_R = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2 h_R \quad (\text{Equação 11})$$

onde,

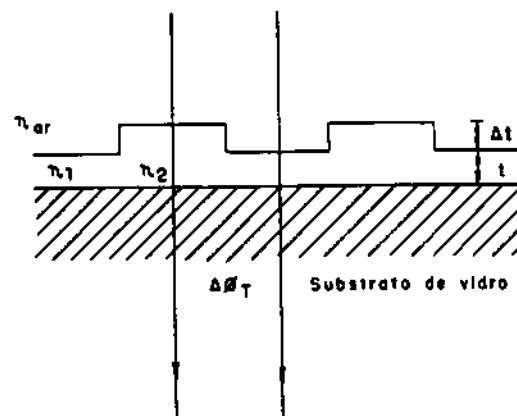
$\Delta\Phi_R$ - alteração de fase para uma rede de difração metalizada , medida por reflexão;

h_R - modulação ótica de reflexão;

λ - comprimento de onda do Laser He-Ne.

b) Redes de transmissão

O **Esquema 25** mostra as alterações de fase ($\Delta\Phi_T$) da luz para uma rede de difração de transmissão. Neste caso $\Delta\Phi_T$, representada pela **Equação 12**, é resultante da modulação ótica de transmissão (h_T), a qual é dependente das modulações de índice de refração e da modulação de relevo, sendo esta última denominada agora Δt .



Esquema 25 - Representação de uma rede lamelar de transmissão.

Na rede de transmissão, as modulações de relevo e de índice de refração produzem duas redes de difração que podem estar em fase ou fora de fase, como indicado pela **Equação 12**. Se esta informação for conhecida é possível estimar a modulação de índice Δn ($n_1 - n_2$). Como já mencionado no Capítulo I, a irradiação dos filmes dos polímeros de silício resulta na diminuição do índice de refração, logo $n_1 > n_2$. Portanto, para estimar Δn é necessário conhecer o sentido da modulação de relevo (Δt), e considerar o índice de refração do filme foto-oxidado (n_2), que foi estimado em aproximadamente 1,6. Assim, se houver diminuição na espessura do filme nas regiões irradiadas, as duas redes estarão em fase e $\Delta \Phi_T$ será a soma dos dois membros da Equação 12. Entretanto, se houver aumento da espessura do filme nas regiões irradiadas, as duas redes estarão fora de fase e $\Delta \Phi_T$ será a subtração dos dois membros desta equação.

$$\Delta \Phi_T = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2 h_T = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot t(n_1 - n_2) \pm \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta t(n_2 - n_{ar}) \quad (\text{Equação 12})$$

onde,

$\Delta \Phi_T$ - alteração de fase para uma rede de difração de transmissão;

h_T - modulação ótica de transmissão

t - espessura do filme original (não exposto à radiação UV);

Δt - modulação de relevo;

n_1 - índice de refração do filme não exposto à radiação UV;

n_2 - índice de refração do filme exposto à radiação UV;

n_{ar} - índice de refração do ar = 1,0;

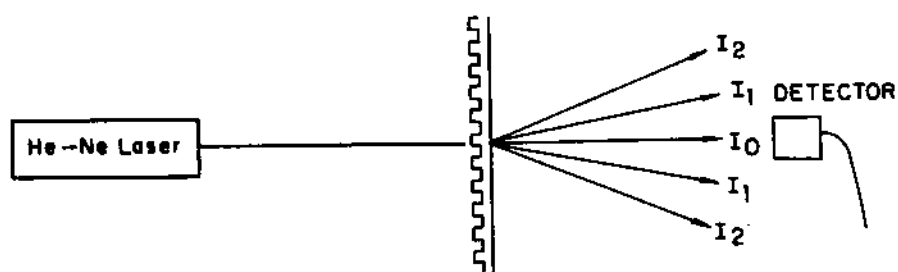
$(n_1 - n_2) = \Delta n$ - modulação de índice de refração no filme.

4.3.2. Medida da intensidade da luz difratada e obtenção da modulação ótica das redes de transmissão e de reflexão

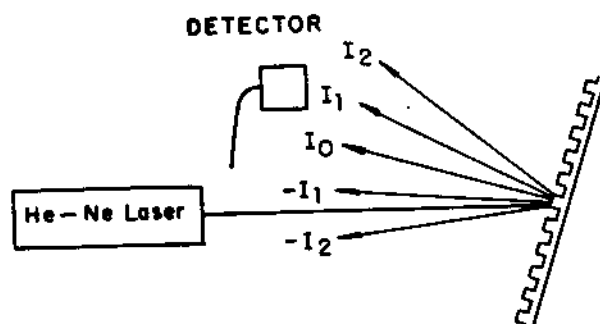
Após a irradiação dos filmes através da máscara lamelar periódica, mediu-se a intensidade da luz difratada pelas redes de reflexão e de transmissão, utilizando-se um laser de He-Ne de 0,5 mW de potência e um fotodetector linear. Inicialmente, foram feitas as medidas por transmissão, da difração na ordem zero (I_0)

e na primeira ordem (I_1 e $-I_1$), de acordo com o **Esquema 26**. Em seguida, os filmes foram metalizados com alumínio (espelho total) e a intensidade da luz difratada, nas mesmas ordens, foi medida por reflexão, de acordo com o **Esquema 27**. Em ambos os casos, fez-se pelo menos três medidas de I_0 , I_1 e $-I_1$ em regiões diferentes do filme.

A partir das medidas da intensidade de difração I_0 , I_1 e $-I_1$, calculou-se a razão I_1/I_0 para as redes de reflexão e de transmissão, utilizando-se uma média dos valores medidos de I_0 e de $I_1, -I_1$. Através de um método gráfico desenvolvido por Cescato e Frejlich^{142,143}, determinou-se a modulação ótica por transmissão (h_T) e por reflexão (h_R). Como já descrito anteriormene, esta última corresponde à modulação de relevo (Δt), ou seja, à variação na espessura do filme após irradiação.



Esquema 26. Representação das medidas de difração por transmissão.



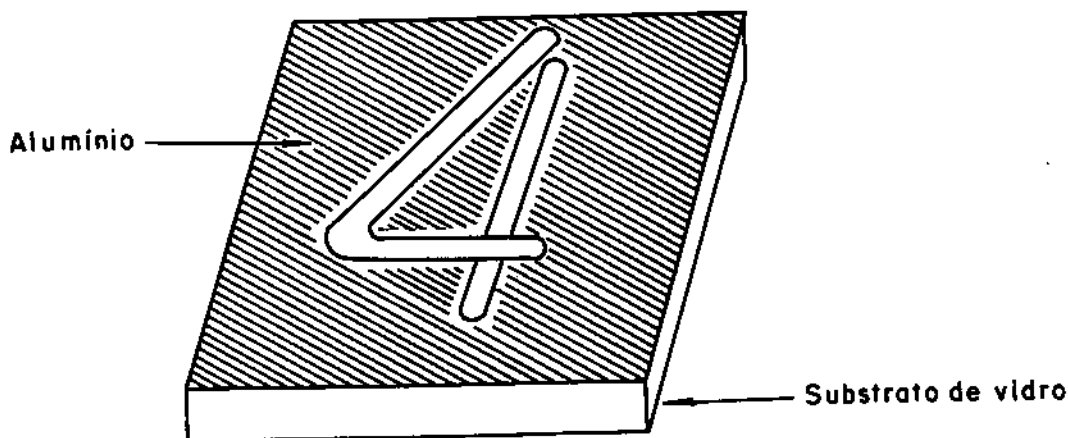
Esquema 27. Representação das medidas de difração por reflexão.

4.3.3. Determinação do sentido da modulação de relevo

Como já mencionado, para se calcular a modulação do índice de refração (Δn) a partir de h_T e Δt é necessário conhecer o sentido de Δt , ou seja, se houve aumento ou diminuição da espessura do filme nas regiões irradiadas. Para isso utilizou-se uma máscara não periódica, de vidro-alumínio, para exposição de um filme do homopolímero $(SiPh)_m$ na condição $\lambda > 320$ nm. O **Esquema 28** traz uma representação da máscara utilizada.

Um filme da fotoresina positiva, comercial, Shipley AZ-1400, de $0,2 \mu m$ de espessura, foi depositado sobre um substrato de vidro e irradiado com luz UV através dessa mesma máscara. A fotoresina foi então revelada com uma solução de NaOH, de modo que as regiões expostas à luz fossem removidas, formando uma estrutura em relevo, onde as regiões irradiadas correspondem a "vales". Após a metalização dos filmes, comparou-se o sentido dos deslocamentos das franjas de interferência das estruturas em relevo, gravadas no filme do polímero $(SiPh)_m$ e no da fotoresina, através de um microscópio interferométrico.

Como será mostrado no Capítulo III, observou-se que houve um aumento na espessura do filme de $(SiPh)_m$, nas regiões expostas à radiação ultravioleta.



Esquema 28 - Representação da máscara não periódica usada para verificar a direção da modulação de relevo.

4.3.4. Determinação das Modulações de Índice de Refração

Considerando o aumento de espessura do filme nas regiões irradiadas, pode-se concluir que a rede de transmissão é constituída por uma rede em índice de refração e outra em relevo, as quais estão fora de fase. Desta forma, a partir da **Equação 12** pode-se desenvolver uma expressão para estimar a modulação de índice de refração, a qual está representada na **Equação 13**.

$$\Delta\eta = (\eta_1 - \eta_2) = \frac{2 h_T + \Delta t (\eta_2 - \eta_{ar})}{t} \quad \text{(Equação 13)}$$

onde,

$\Delta\eta$ - modulação de índice de refração;

t - espessura do filme original (não exposto);

h_T - modulação ótica por transmissão;

Δt - modulação de relevo;

η_1 - índice de refração do filme não exposto à radiação UV;

η_2 - índice de refração do filme exposto à radiação UV ($\eta_2 \approx 1,6$);

η_{ar} - índice de refração do ar ($\eta_{ar} = 1,0$).

4.4. Análise do Relevo por Microscopia Eletrônica de Varredura

Filmes do homopolímero (SiPh)_m (síntese 2) depositados sobre substratos de vidro, foram expostos à radiação UV ($\lambda > 320\text{nm}$) através de máscaras, e em seguida foram metalizados com ouro e observados através de um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM T300, no sentido de verificar as alterações de textura e relevo decorrentes da fotoxidação.

Capítulo III

Resultados e Discussão

1. Síntese e características dos polímeros

A grande maioria das sínteses de polissilanos lineares $(\text{SiR}_2)_n$ descrita na literatura, utiliza o método convencional de acoplamento redutivo de diorganodiclrossilanos ($^1\text{R}^2\text{RSiCl}_2$), o qual consiste na adição dos monômeros sobre uma dispersão de sódio metálico, em tolueno e refluxo^{22,33-35,59-66}. Este método produz, freqüentemente, uma distribuição polimodal de massas molares, incluindo produtos cíclicos^{33,34,62-66}. Conforme apresentado no item 3 do Capítulo 1, algumas proposições relacionadas ao mecanismo de polimerização tem sido descritas⁵⁹⁻⁶⁶, mas o assunto ainda gera muitas controvérsias, o que torna difícil a elaboração de previsões a respeito das características dos produtos de acordo com as condições sintéticas empregadas.

A preparação de polissilinos e polissilanos ramificados, através de acoplamentos redutivos envolvendo organotriclorossilanos (RSiCl_3) e misturas de organotriclorossilanos e diorganodiclrossilanos ($\text{RSiCl}_3/^1\text{R}^2\text{RSiCl}_2$), respectivamente, é mais recente do que a de polissilanos lineares e, portanto, os mecanismos de polimerização e a influência das condições de síntese nas características dos produtos estão muito pouco sistematizados^{50,51,81,89,90}. Como decorrência desta situação complexa, a preparação de polissilinos e polissilanos ramificados com características adequadas para uma determinada aplicação, muitas vezes, não leva aos resultados desejados.

O homopolímero $(n\text{-hexSi})_n$, preparado com dispersão ultra-fina de Na/K, produzida por ultrassom de alta potência, foi o primeiro polissilino descrito e adequadamente caracterizado⁵⁰. Outros polissilinos e polissilanos ramificados foram em seguida preparados, através do método convencional, apresentando características similares ao primeiro^{52,79-81,85-89}.

O método convencional de síntese também foi o escolhido para obtenção dos polímeros de silício neste trabalho de Tese. Os polissilinos $(\text{SiPh})_m$ e $(\text{SiC-hex})_m$, o polissilano linear $(\text{SiPhMe})_n$ e o copolímero $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$ foram descritos por outros autores anteriormente ou durante a realização deste trabalho. Entretanto, a preparação de $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$, $[(\text{SiC-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ e $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ foi descrita pela primeira vez em publicação de autoria de Sartoratto e colaboradores¹⁴⁴.

Nesta Tese, o trabalho sintético e de caracterização dos polímeros acima citados, não teve como objetivo o estudo mecanístico e sistemático das polimerizações. O principal objetivo foi a obtenção de diferentes copolímeros com

alto grau de ramificação e a comparação de suas características e de seus comportamentos frente à radiação ultravioleta. Porém, certamente que algumas questões associadas aos aspectos sintéticos, às reatividades dos monômeros e às relações entre condições experimentais e características dos polímeros puderam ser exploradas.

A seguir serão relatadas as observações sintéticas e a caracterização dos produtos obtidos.

1.1. Observações Gerais das Sínteses

As reações de obtenção dos polissilanos lineares a partir de diclorodiorganossilanos no sistema sódio/tolueno são extremamente exotérmicas, exigindo que os monômeros sejam adicionados lentamente sobre a dispersão de Na, a uma temperatura de, no máximo, 60°C. Este comportamento está provavelmente relacionado ao fato das etapas de crescimento das cadeias poliméricas serem muito rápidas, induzindo a precipitação de grande quantidade de NaCl. Este sólido torna-se azul intenso cerca de 30 minutos após a adição dos monômeros. Jones e colaboradores⁶³ sugerem que o aparecimento desta cor azul indica o término da polimerização e que está associada a uma íntima mistura de partículas de sódio metálico coloidal, cadeias poliméricas e cloreto de sódio. A velocidade de polimerização e a quantidade de calor liberada varia também com a natureza do substituinte orgânico ligado ao silício. Em geral, os monômeros que contêm grupos fenila ligados ao silício são mais reativos do que os análogos com grupos alquila, devido ao menor potencial de redução⁶².

As reações de obtenção de polissilinos e polissilanos altamente ramificados, a partir de tricloroorganossilanos ou de misturas deste último e diclorodiorganossilanos, no sistema sódio/tolueno, são geralmente menos exotérmicas. Os monômeros podem ser adicionados à temperatura de refluxo (110°C) e, somente cerca de 1,5 horas após ter sido completada a adição, é que se verifica alteração significativa na cor da mistura reacional. Nestes casos, um sólido de cor marrom escura é formado pouco a pouco, enquanto a solução adquire coloração vermelho-alaranjada intensa (vermelha no caso dos polímeros com grupos $\equiv\text{SiPh}$). Estas observações sugerem que as etapas de crescimento da cadeia polimérica são relativamente mais lentas, o que deve estar relacionado à menor reatividade dos intermediários cíclicos (ânions, radicais ou radicais aniônicos),

comparada à reatividade dos intermediários lineares, principalmente se os substituintes orgânicos forem volumosos.

A cor vermelho-alaranjada da solução está provavelmente relacionada à presença de intermediários cujas estruturas apresentam extensa delocalização de elétrons. Pode-se sugerir estruturas contendo ânions ou diânions, radicais aniônicos ou, ainda, ciclos tensionados. Vale mencionar que a redução de polissilinos por metais alcalinos produz soluções de cor vermelha, cujo sinal de EPR é característico de estruturas cíclicas contendo radicais aniônicos⁵¹. A cor vermelha da solução desaparece ao se adicionar álcool seco, restando uma solução de cor amarela, o que sugere a presença de espécies instáveis, como as acima sugeridas.

A quantidade de sódio metálico utilizada correspondeu a 95% da quantidade necessária, baseada na estequiometria da reação. Este procedimento teve como objetivo minimizar a redução excessiva das estruturas em crescimento, a qual pode resultar em espécies instáveis, como por exemplo ciclos tensionados.

1.2. Rendimentos sintéticos

Os rendimentos de polímeros nas sínteses realizadas foram relativamente altos, ficando entre 40 e 80%, como pode ser verificado na **Tabela 5**. Uma exceção foi a síntese 3, do homopolímero (Sic-hex)_m, cujo rendimento foi de apenas 10%. O monômero c-hexSiCl₃ foi pouco reativo nas condições de síntese; a cor marrom, característica do término da polimerização, não foi observada após 4 horas de refluxo e uma quantidade apreciável de sódio metálico e de monômero permaneceram sem reagir.

Para esta classe de polímeros, os rendimentos sintéticos variam, geralmente, de 11 a 82%, de acordo com a natureza do monômero, com o método, e com as condições de síntese empregados. Entretanto, observa-se que monômeros contendo substituintes alquila volumosos, tais como terbutila, isobutila e cicloexila leva a baixos rendimentos de polímeros. Este fato pode ser associado aos impedimentos estéricos que dificultam as etapas de crescimento das cadeias poliméricas. Essas etapas envolvem, entre outros intermediários, ânions poliméricos, os quais devem reagir com os monômeros, através de reações do tipo S_N2, a fim de promover o crescimento da cadeia polimérica⁶². Além disso, os monômeros que contêm grupos alquila possuem um potencial de redução maior do que aqueles com grupos aromáticos, fazendo com que a etapa de iniciação seja menos eficiente^{62,145}.

Tabela 5. Rendimentos sintéticos dos polímeros preparados.

Síntese	Polímero	Rendimento *
1	(SiPh) _m	50%
2	(SiPh) _m	60%
3	(Sic-hexil) _m	10%
4	[(SiPh) _m (SiPhMe) _n]	70% (3 frações)
5	[(SiPh) _m (SiPhMe) _n]	60% (2 frações)
6	[(SiPh) _m (SiMe ₂) _n]	80%
7	[(SiEt) _m (SiPh ₂) _n]	60%
8	[(Sic-hex) _m (SiPh ₂) _n]	50%
9	(SiPhMe) _n	40%

*Rendimentos em relação à conversão total de monômeros.

É interessante observar que a copolimerização de *c*-hexSiCl₃ e SiPh₂Cl₂ resultou em 50 % de rendimento de copolímeros. Isto se deve, provavelmente a dois fatores : (i) minimização dos impedimentos estéricos pelo fato do grupo fenila ser planar e facilitar as etapas de crescimento de cadeia; (ii) maior reatividade do monômero fenilado frente ao sódio metálico, gerando iniciadores de cadeia de forma mais eficiente. Este comportamento tem sido observado na copolimerização de monômeros difuncionais, como por exemplo (n-hexil)₂SiCl₂ e PhMeSiCl₂⁶².

1.3. Aspecto físico e cor dos polímeros

Os polissilinos (SiPh)_m e (Sic-hex)_m, e os copolímeros ramificados [(SiPh)_m(SiPhMe)_n] , [(SiPh)_m(SiMe₂)_n] , [(Sic-hex)_m(SiPh₂)_n] e [(SiEt)_m(SiPh₂)_n] apresentaram cor amarela, enquanto o polissilano linear foi de cor branca. Os polímeros ramificados, quando precipitados na mistura THF/metanol apresentaram-se na forma de pó de cor amarela clara, muito fino e aparentemente pouco denso. Porém, quando esses mesmos polímeros foram isolados a partir da evaporação de suas soluções apresentaram-se com um aspecto físico semelhante ao de uma resina quebradiça, de cor amarela muito intensa, às vezes alaranjada e, aparentemente, mais densa que o pó. A intensidade da cor está provavelmente relacionada ao estado de agregação das partículas; o pó muito fino espalha a luz de forma mais efetiva que a resina.

1.4. Solubilidade dos polímeros

Todos os polímeros sintetizados foram muito solúveis em solventes aromáticos, clorados e em THF. Nas copolimerizações que envolveram os pares de monômeros $\text{EtSiCl}_3/\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$, $\text{PhSiCl}_3/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ e $\text{c-hexSiCl}_3/\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ não se observou a formação de produtos insolúveis. Esta observação evidencia que a copolimerização resultou efetivamente na formação dos copolímeros $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$, $[(\text{Si-c-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ e $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$, respectivamente, já que os homopolímeros $(\text{SiEt})_m^{51,90}$, $(\text{SiPh}_2)_n$ e $(\text{SiMe}_2)_n^{34,146,147}$ são muito pouco solúveis. Todos os polímeros obtidos formam filmes finos homogêneos a partir da evaporação de suas soluções, sendo que aqueles com espessuras maiores que $2,0 \mu\text{m}$ são consideravelmente quebradiços.

1.5. Grupos constituintes

Os espectros infravermelho dos polímeros obtidos, registrados logo após a síntese, foram analisados no sentido de identificar os principais grupos constituintes, através de suas absorções características. Nas Figuras 4, 5 e 6 são apresentados os espectros dos polímeros de acordo com o método de tratamento da mistura reacional (métodos A, B e C do item II.1.2.).

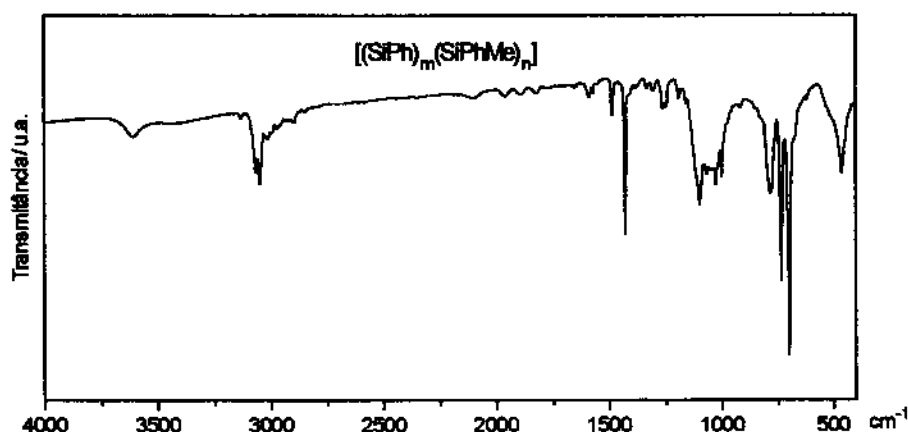


Figura 4. Espectros infravermelho do polímero sintetizado e isolado pelo **Método A**. Filme sobre janela de KBr. Espectrômetro Perkin Elmer 1600.

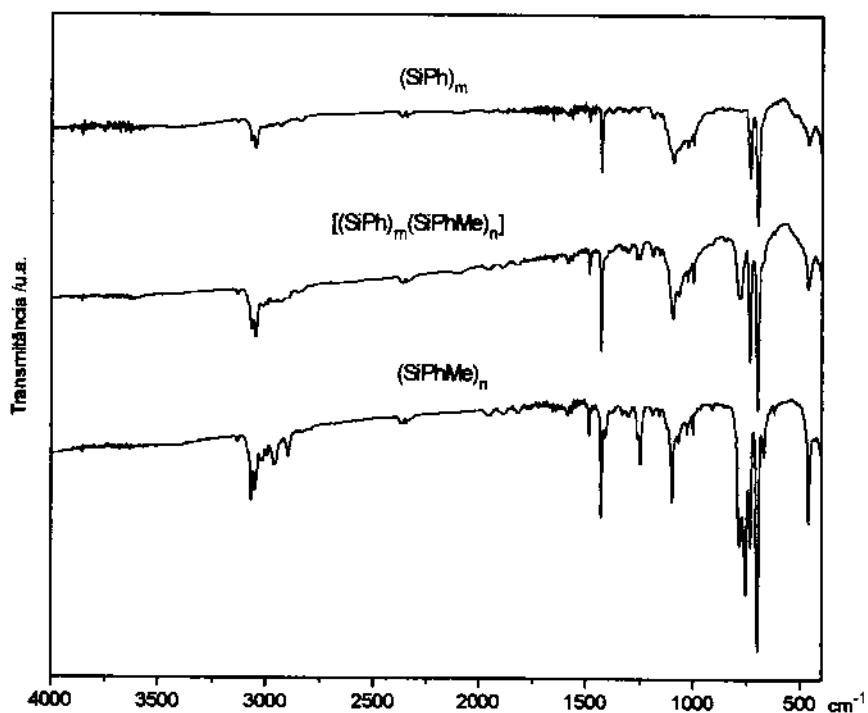


Figura 5. Espectros infravermelho dos polímeros sintetizados e isolados pelo Método B. Filmes sobre janelas de KBr. Espectrômetro Perkin Elmer 1600.

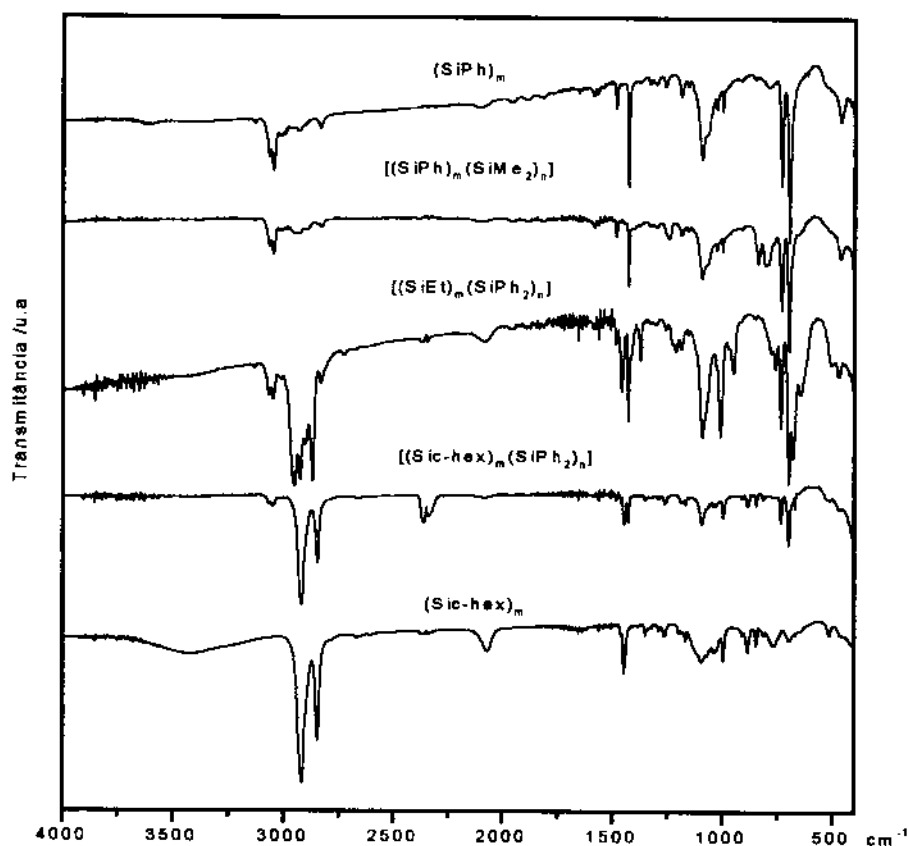


Figura 6. Espectros infravermelho dos polímeros sintetizados e isolados pelo Método C. Filmes sobre janelas de KBr. Espectrômetro Perkin Elmer 1600.

Para resumir a apresentação dos resultados, a **Tabela 6** mostra as principais absorções dos grupos -Ph, -CH₃, -CH₂CH₃, -c-hex, -OCH₃ e -OCH(CH₃)₂, ligados ao silício, bem como as tentativas de atribuições. Além desses grupos previstos de serem encontrados nos polímeros, verificou-se bandas relativas a Si-H, Si-OH e Si-O-Si, nas regiões de 2100 cm⁻¹, 3500 cm⁻¹ e 1100 cm⁻¹, respectivamente. As intensidades relativas dessas bandas diferiram conforme o polímero e puderam ser relacionadas ao método de tratamento da mistura reacional usado em cada caso. Esse aspecto será discutido, em detalhes, posteriormente.

Tabela 6. Principais bandas de absorção no infravermelho observadas nos espectros dos polímeros e as respectivas atribuições.

Grupos =SiPhMe, =SiPh ₂ e =SiPh			Grupo SiEt		Grupo Si c-hex	
v(cm ⁻¹)	Atribuição ^{140,141,148}		v(cm ⁻¹)	Atribuição ^{140,141}	v(cm ⁻¹)	Atribuição ^{140,141}
3065	v C-H (Ph)		2952	v _{ass} C-H (CH ₃)	2919	v _{ass} C-H (CH ₂)
3047			2926	v _{ass} C-H (CH ₂)	2847	v _s C-H (CH ₂)
			2869	v _s C-H (CH ₃)		
1958	-Ph (monossust.)		2832	v _s C-H (CH ₂)	1448	δ -CH ₂ -
1889						
1818			1458	δ _{ass} C-H (CH ₃)		
			1373	δ _s C-H (CH ₃)	883	v C-C e ρ CH ₂
1482	v C-C (Ph); δ C-H (Ph); respiração do anel Ph		1212	δ CH ₂	843	
1427			1008	ρ SiCH ₂ CH ₃	812	
			947			
1067	δ anel Ph				734	v Si-C e ρ CH ₂
1026			760	v Si-C e ρ CH ₂	698	
994-998			698			
			674			
735	v Si-C e δ C-H fora do plano (Ph)					
697						

Grupos SiPhMe e SiMe ₂		Outros Grupos	
v(cm ⁻¹)	Atribuição ^{140,141,148}	v(cm ⁻¹)	Atribuição ^{140,141}
2952	v _{ass} C-H (CH ₃)	3610-3450	v O-H (SiOH)
2864	v _s C-H (CH ₃)		
1405	δ _{ass} C-H (CH ₃)	2091-2102	v Si-H
1245	δ C-H (CH ₃)	1090-1096	v C-O (Si-O-C)
836	ρ CH ₃ (SiMe ₂)	1000 -1100	v _{ass} Si-O-Si
804			
779		910	v Si-O (SiOH)

Os espectros de RMN ^1H dos polímeros preparados foram também analisados no sentido de identificar os grupos orgânicos constituintes e os grupos de bloqueio.

O valor dos deslocamentos químicos dos núcleos observados é função do acoplamento spin-spin e portanto, depende da vizinhança do núcleo. Em sistemas organizados a vizinhança é sempre a mesma, resultando geralmente em espectro com sinais finos. Por outro lado, em sistemas desorganizados, os deslocamentos químicos de um determinado núcleo apresentam diferentes valores, decorrentes da diversidade de ambientes ao seu redor, o que é traduzido na forma de um grupo de sinais muito próximos, que sobrepostos, formam um sinal largo¹⁴⁹.

Os polímeros estudados, por sua natureza ramificada, constituem um sistema bastante desorganizado e, portanto, é de se esperar sinais largos nos espectros de RMN ^1H . Além disso, a presença de ligações com rotação impedida e a rigidez estrutural, contribuem ainda mais para o alargamento destes sinais. A seguir encontram-se as descrições dos espectros de cada um dos polímeros obtidos.

Poli(fenilsilino) - (SiPh)_m

Os espectros de RMN ^1H dos poli(fenilsilinos) obtidos nas sínteses 1 e 2 podem ser vistos na **Figura 7**, onde é evidente um sinal largo na região de δ 6 a 8 , referente aos prótons fenílicos.

Na **Figura 7a**, pode-se verificar um sinal largo na região de δ 0,5 a 1,2 referente aos prótons dos grupos isopropoxi [$\text{SiOCH}(\text{CH}_3)_2$], ligados ao silício. Observa-se também dois sinais finos e pouco intensos em δ 1,0 e 1,4 , os quais podem ser atribuídos a prótons do grupo isopropoxi com rotação livre, localizados mais externamente na estrutura, ou em grupos terminais [$-\text{SiR}(\text{OR})_2$]⁸⁷. O envelope largo de sinais observados nesta região tem sido atribuído a prótons de grupos alcoxi internos à estrutura reticulada, localizados em pontos de ramificação [$=\text{SiR}(\text{OR})$]⁸⁷. Neste espectro observa-se também outro sinal largo centralizado em δ 3,2 , o qual pode ser atribuído a prótons de grupos Si-OH ou Si-OCH₃¹⁴⁹. Os primeiros podem ter sido produzidos pela hidrólise de $\equiv\text{Si}-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ou $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ na lavagem da fase orgânica com água. Os grupos Si-OCH₃ podem ter sido gerados por reação de troca entre grupos isopropoxi e metoxi na etapa de precipitação com metanol. Na **Figura 7b** o sinal largo na região de δ 2,5 a 3,7 é relativo ao grupo -OCH₃ de bloqueio. Neste caso também se verifica sinais estreitos em δ 3.5

referentes a grupos metoxi com rotação livre. Obviamente que grupos SiOH podem também estar presentes neste envelope.

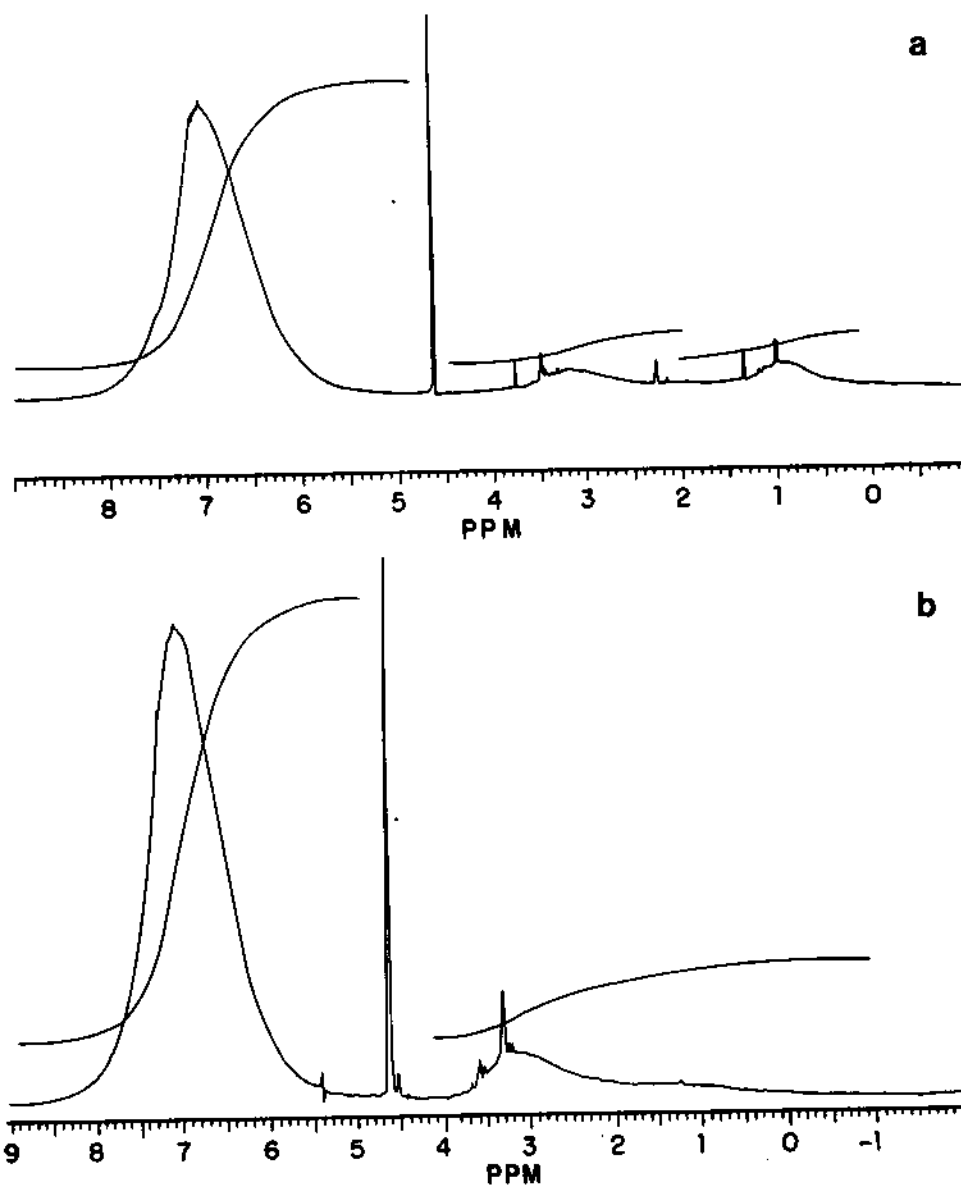


Figura 7. Espectros de RMN ^1H do homopolímero $(\text{SiPh})_m$ em $\text{CCl}_4/\text{D}_2\text{O}$:
a) síntese 1; b) síntese 2. Espectrômetro Brucker AC 300.

Poli(ciclohexilsilino) - $(\text{Sic-hex})_m$

A **Figura 8** mostra o espectro de RMN ^1H do homopolímero $(\text{Sic-hex})_m$, onde se constata dois sinais em δ 1,2 e 1,8 referentes aos prótons do grupo ciclohexila. Observa-se também sinal largo em δ 3,5 relativo aos grupos $-\text{OCH}_3$ e/ou SiOH de bloqueio.

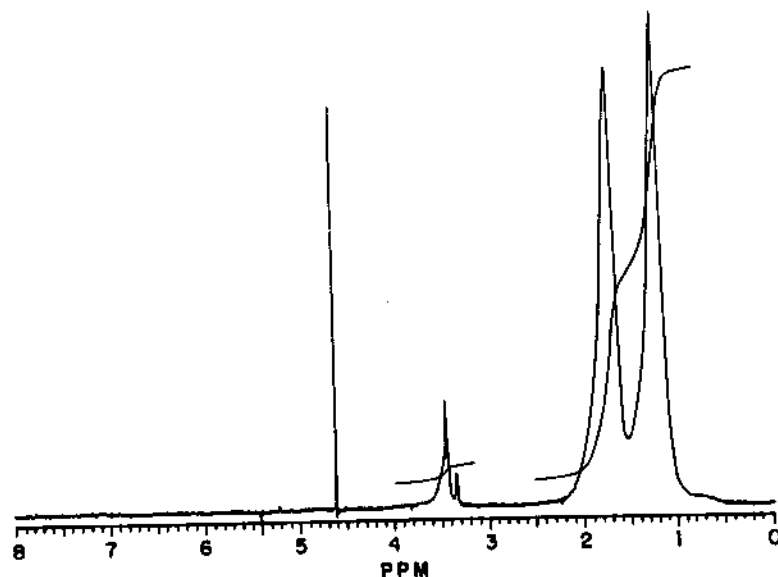


Figura 8. Espectro de RMN ^1H do homopolímero $(\text{Sic-hex})_m$ em $\text{CCl}_4/\text{D}_2\text{O}$. Espectrômetro Brucker AC 300.

Poli(fenilsilino-co-dimetilsilano) - $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$

O espectro de RMN ^1H do copolímero $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$ pode ser visto na **Figura 9**, onde se constata sinais largos nas regiões de δ 6,0 a 8,0 e de δ -1,0 a 1,0, relativos aos prótons dos grupos SiPh e SiMe_2 , respectivamente. Observa-se também um sinal largo na região de δ 2,5 a 3,5, o qual foi atribuído ao próton dos grupos de bloqueio $-\text{OCH}_3$ e/ou SiOH .

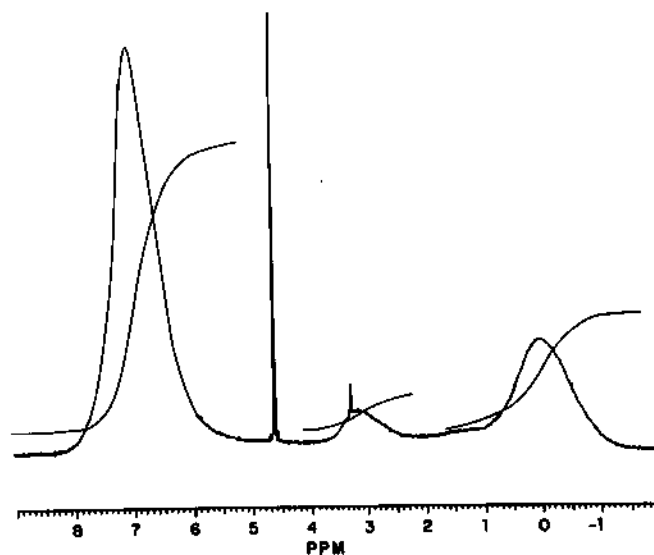


Figura 9. Espectro de RMN ^1H do copolímero $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$, em $\text{CCl}_4/\text{D}_2\text{O}$. Espectrômetro Brucker AC 300.

Poli(fenilsilino-co-metilfenilsilano) - $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$

Espectros representativos do copolímero $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$, obtido nas sínteses 4 e 5 podem ser vistos na **Figura 10**, onde se observam os sinais largos dos prótons fenílicos na região de δ 7,0, e metílicos entre δ -1,0 e 1,0 ¹⁴⁹. O sinal largo em δ 3,0 observado para o produto da síntese 5, **Figura 10b**, é referente aos prótons de CH_2 do grupo etoxi utilizado no bloqueio da reação.

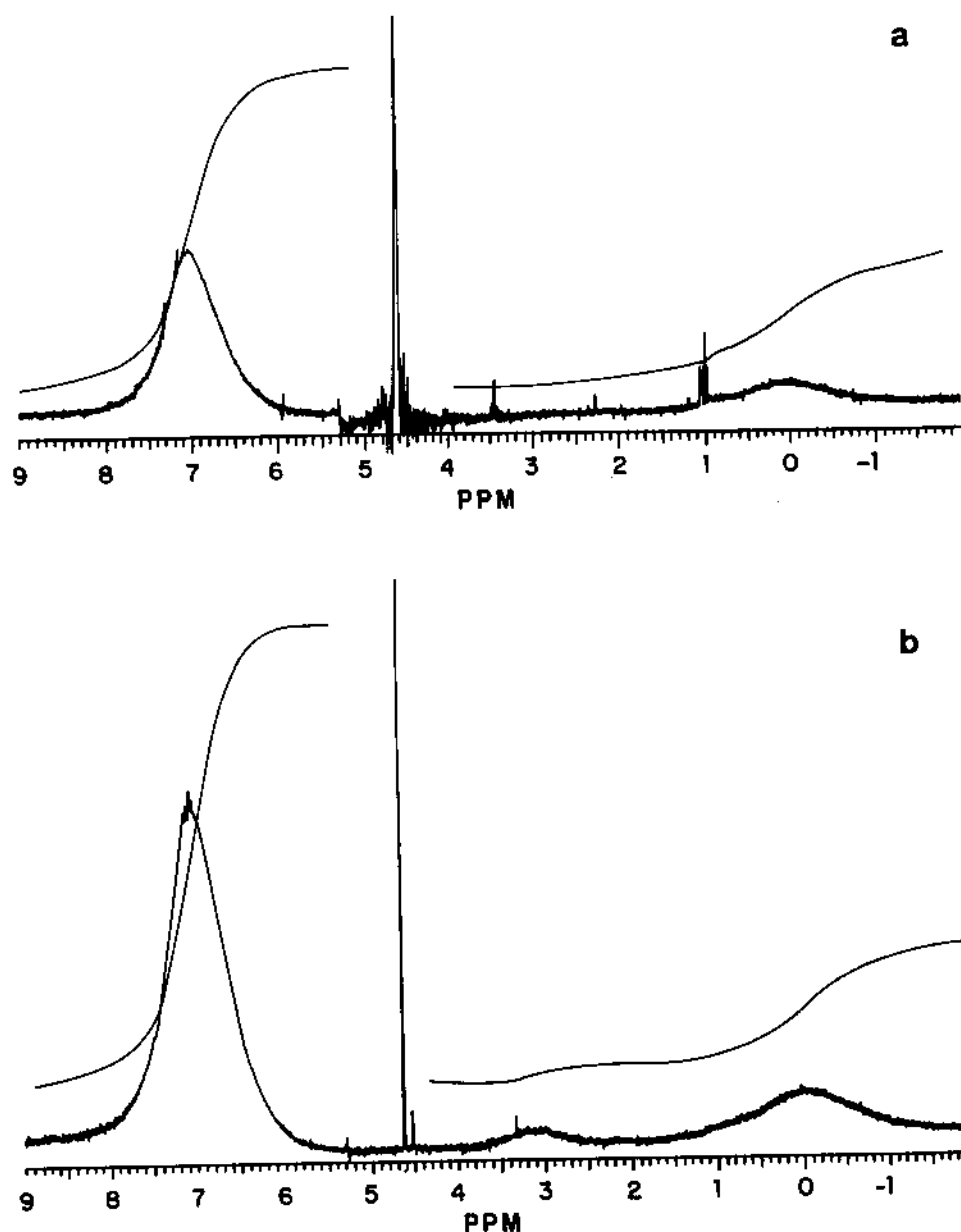


Figura 10. Espectros de RMN ¹H do copolímero $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$ em $\text{CCl}_4/\text{D}_2\text{O}$ a)-uma das frações do copolímero obtido na síntese 4 ; b)-uma das frações do copolímero obtido na síntese 5. Espectrômetro Brucker AC 300.

Poli(etilsilino-co-difenilsilano) - $[(\text{SiEt})_m (\text{SiPh}_2)_n]$

O espectro de RMN ^1H do copolímero $[(\text{SiEt})_m (\text{SiPh}_2)_n]$ pode ser visto na Figura 11, onde se observam sinais largos nas regiões de δ 0,5 a 1,5 e de δ 6,2 a 7,8, referentes aos prótons etílicos e fenílicos, respectivamente.

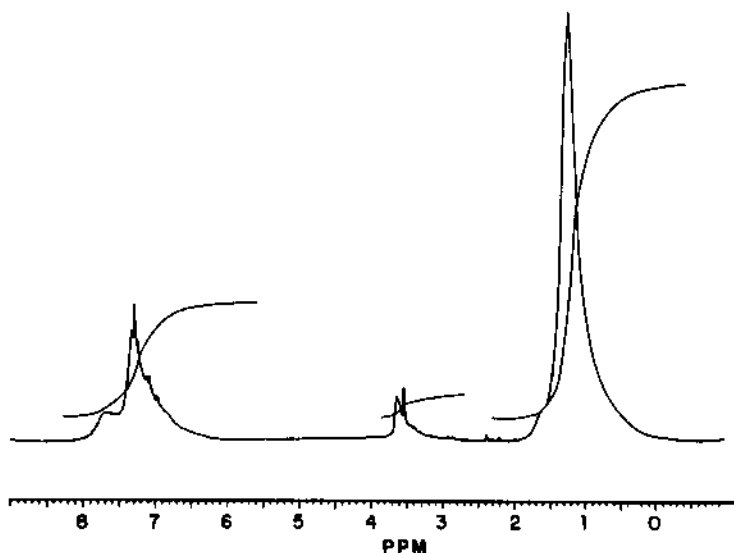


Figura 11. Espectro de RMN ^1H do copolímero $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ em CDCl_3 . Espectrômetro Brucker AC 300.

A presença de mais de um sinal largo na região de prótons fenílicos indica a ocorrência de copolímeros com diferentes seqüências de unidades monoméricas. Nesta região, observa-se também alguma estruturação dos sinais, indicando a presença de pequena quantidade de produto cíclico, provavelmente $(\text{SiPh}_2)_5$ ¹⁴⁶. Nota-se também um sinal em aproximadamente δ 3,5, que pode ser atribuído aos prótons dos grupos de bloqueio $-\text{OCH}_3$ e/ou SiOH . Comparando-se os espectros deste copolímero com o do poli(fenilsilino-co-dimetilsilano), observa-se a presença de picos mais estreitos, sugerindo uma maior organização do sistema neste último produto analisado.

Poli(ciclohexilsilino-co-difenilsilano) - $[(\text{Si-c-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$

Na Figura 12, o espectro do copolímero $[(\text{Si-c-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ apresenta os sinais dos prótons do grupo ciclohexila em δ 1,2 e 1,8, que se mostram mais alargados do que aqueles observados no espectro do homopolímero $(\text{Si-c-hex})_m$, devido, provavelmente, a efeitos anisotrópicos dos grupos $=\text{SiPh}_2$. Vê-se também

sinais dos grupos fenila na região de δ 6,0 a 8,0 , e do grupo metoxi de bloqueio e/ou SiOH em δ 3,5.

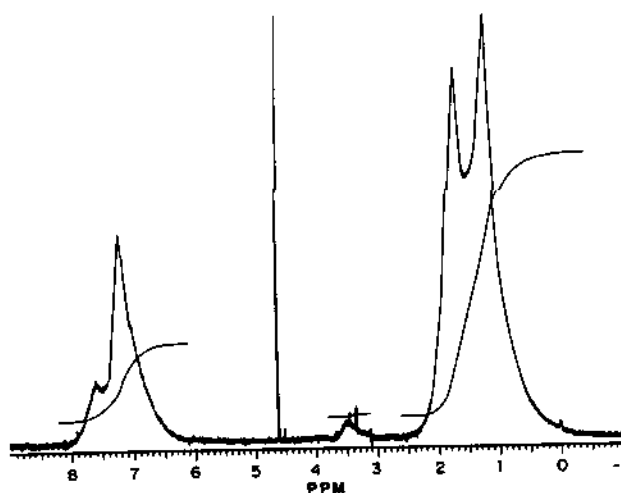


Figura 12. Espectro de RMN ^1H do copolímero $[(\text{Sic-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ em $\text{CCl}_4/\text{D}_2\text{O}$ Espectrômetro Brucker AC 300.

Poli(fenilmetilsilano) - $(\text{SiPhMe})_n$

O espectro do homopolímero linear $(\text{SiPhMe})_n$ pode ser visto na **Figura 13**, onde se verificam os sinais dos prótons metílicos na região de δ -0,5 a 0,7 , dos prótons fenílicos em δ 6,5 a 7,3 e um sinal pouco intenso em δ 3,1 atribuído aos prótons do grupo metoxi e/ou SiOH terminal. O sinal dos prótons dos grupos metila ligados ao silício mostram-se estruturados o que pode estar associado a efeitos anisotrópicos relacionados à microestrutura e à conformação polimérica.

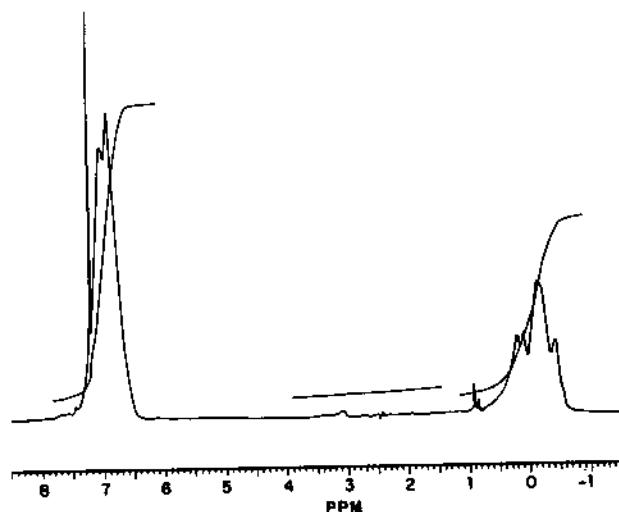
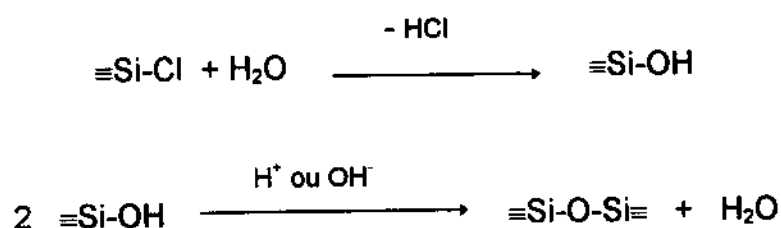


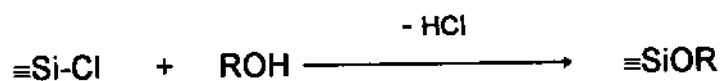
Figura 13. Espectro de RMN ^1H do homopolímero $(\text{SiPhMe})_n$ em benzeno deuterado. Espectrômetro Brucker AC 300.

1.6. Grau de oxidação dos polímeros recém sintetizados

Como já mencionado anteriormente, as etapas de tratamento da mistura reacional são importantes, principalmente no sentido de bloquear os grupos Si-Cl terminais que eventualmente não foram reduzidos. Este bloqueio é mais crítico no caso das sínteses de polissilinos e polissilanos ramificados que do polímero linear, visto que a formação de estruturas hiper-ramificadas implica necessariamente num número maior de grupos terminais Si-Cl. Estes últimos, por serem muito reativos, sofrem hidrólise na presença de água ou umidade, gerando grupos Si-OH. Grupos SiOSi podem ser produzidos pela condensação de silanóis, em meio ácido ou básico, como ilustrado a seguir.



O bloqueio das ligações Si-Cl com álcool (ROH) é o método mais amplamente empregado:



Entretanto, devido à facilidade com que as ligações Si-OC são hidrolisadas, principalmente em meios ácidos ou básicos, cuidados especiais devem ser tomados, como por exemplo a utilização de álcoois secos e o controle do pH do meio. Ainda, a natureza do álcool e o tempo de bloqueio constituem variáveis importantes.

Os grupos Si-Cl podem também reagir com reagente de Grignard ou com um organolítio adequado, gerando ligações Si-C em terminais de cadeia:



Estas ligações apresentam estabilidade hidrolítica maior que Si-Cl ou Si-OR. Entretanto, este método envolve procedimentos mais complexos, como a preparação do organomagnésio ou organolítio intermediário, e o controle rigoroso de sua concentração no meio reacional.

Na **Tabela 7** encontra-se uma análise qualitativa e comparativa do grau de oxidação dos diferentes polímeros, em função do método de tratamento da mistura reacional, utilizando-se os dados de intensidades relativas das bandas associadas aos estiramentos Si-OH e Si-O-Si, dos espectros apresentados nas **Figuras 4, 5 e 6**.

Tabela 7. Grau de oxidação dos polímeros recém sintetizados em função dos métodos de tratamento da mistura reacional.

Método	Polímero	Síntese	Bloqueador	Tempo de Bloqueio	Filtração	pH na hidrólise	Grau de Oxidação*
A	$[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$	4	Isopropanol	40 min	Não	ácido	+++++
	$(\text{SiPh})_m$	1	Isopropanol	40 min	Sim	ácido	++++
B	$[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$	5	Etanol	40 min	Sim	ácido	+++
	$(\text{SiPhMe})_n$	9	Metanol	15 h	Sim	ácido	+
	$(\text{SiPh})_m$	2	Metanol	15 h	Sim	—	++
C	$[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$	6	Metanol	12 h	Sim	—	++
	$[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$	7	Metanol	12 h	Sim	—	++
	$[(\text{Si-c-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$	8	Metanol	12 h	Sim	—	++
	$(\text{Si-c-hex})_m$	3	Metanol	15 h	Sim	—	+++++

* O número de sinais " + " indica maior ou menor grau de oxidação, levando-se em consideração as intensidades relativas e larguras das bandas associadas aos estiramentos SiOH e SiOSi, comparadas com as bandas mais intensas do espectro (Figuras 4, 5 e 6).

O copolímero $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$, obtido pelo método A, apresentou bandas consideravelmente largas e intensas nas regiões de 1000 a 1100 cm^{-1} e 3600 a 3450 cm^{-1} , associadas aos estiramentos Si-O-Si e O-H (SiOH), respectivamente, indicando que as condições da reação de bloqueio não foram favoráveis. A formação desses grupos pode ser entendida considerando-se a hidrólise de grupos $\text{Si-OCH}(\text{CH}_3)_2$, em meio ácido e, também, admitindo-se uma reação de bloqueio incompleta.

O copolímero $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$, obtido pelo método B, por sua vez, apresentou um menor grau de oxidação, o que pode ser constatado comparando-se as intensidades relativas e larguras das bandas SiOH e SiOSi de seu espectro infravermelho (**Figura 5**) com as do copolímero obtido pelo método A (**Figura 4**).

O copolímero $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$, obtido pelo método C, apresentou um grau de oxidação ainda menor, apresentando bandas comparativamente menos intensas associadas aos grupos siloxano e silanol (**Figura 6**).

As constatações acima relatadas indicam que o método C garantiu uma melhor qualidade aos polímeros com relação ao grau de oxidação. Resumindo, conclui-se que:

- (i) a lavagem da mistura reacional com água após filtração e bloqueio com álcool provoca a hidrólise de grupos SiOR' devido ao meio ácido;
- (ii) um tempo curto de bloqueio não garante que todo Si-Cl terminal reaja com o álcool;
- (iii) a filtração da mistura reacional é importante para separar o cloreto de sódio, evitando a etapa de lavagem da mistura reacional com água e, conseqüentemente, a hidrólise dos grupos SiOR' em meio ácido;
- (iv) um tempo longo de agitação com um álcool pouco volumoso permite que uma maior quantidade de grupos Si-Cl seja efetivamente bloqueada.

Considerando as observações anteriores, pode-se facilmente constatar que o homopolímero $(\text{SiPh})_m$, obtido pelo método B mostrou-se menos oxidado que o obtido pelo método A e que os copolímeros $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$, $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ e $[(\text{Si-c-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$, obtidos pelo método C, apresentaram-se pouco oxidados. Entretanto, $(\text{SiPhMe})_n$ e $(\text{Si-c-hex})_m$ não seguiram exatamente essa tendência. O $(\text{SiPhMe})_n$ mostrou-se pouquíssimo oxidado, apesar da lavagem com água (método B). Este fato está relacionado principalmente à menor quantidade relativa de grupos Si-Cl terminais e à facilidade de acesso do bloqueador devido à estrutura linear do polímero, bem como ao tempo prolongado de bloqueio com metanol. O homopolímero $(\text{Si-c-hex})_m$ apresentou uma quantidade de grupos Si-O-Si consideravelmente grande, o que pode ser associado à baixa conversão de monômeros na síntese e, conseqüentemente, à alta concentração de HCl na etapa de bloqueio.

Além de Si-O-Si , Si-OH e Si-OR presentes nos polímeros ramificados, observou-se a presença de pequena quantidade de grupos Si-H . Estes grupos também podem ser hidrolisados, embora não tenha sido observado diferenças significativas na intensidade de seus estiramentos (aproximadamente em 2100 cm^{-1}) nos espectros dos polímeros, em função dos métodos de tratamento da mistura reacional. Grupos Si-H podem ser gerados quando, na redução de Si-Cl durante a síntese, forma-se segmentos constituídos por anéis tensionados, os quais reagem com álcoois, produzindo SiH e SiOR^{16} . Ânions silila, prováveis intermediários da polimerização, podem também ser precursores de grupos $\text{Si-H}^{150,151}$.

Uma parte dos grupos siloxano e silanol observados também podem ter sido produzidos por foto-oxidação dos polímeros e/ou por traços de umidade durante os tratamentos feitos ao ar (precipitação e filtração do produto final).

1.7. Estrutura

O estudo dos aspectos estruturais de polissilinos, através do uso da técnica de difração de raios-X, é impossibilitada devido ao fato de serem sólidos não cristalinos. Um difratograma de raios-X representativo para amostras em pó, é ilustrado na **Figura 14**. Pode-se constatar apenas a presença de dois halos; um centrado em $2\theta \sim 20^\circ$, correspondente às distâncias intra-cadeias, e outro em $2\theta \sim 7^\circ$, correspondente às inter-cadeias ^{146,147,152}.

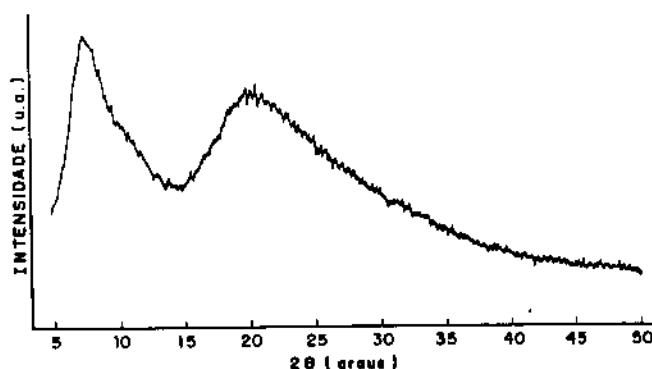


Figura 14. Difratograma de raios-X de uma amostra representativa do copolímero $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$ - síntese 4.

Entretanto a análise da estrutura molecular destes materiais é possível de ser efetuada a partir dos deslocamentos químicos observados nos espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si . Os sinais ocorrem na região de δ -55 a -75, o que indica uma hibridação sp^3 para os átomos de Si, e ainda que cada Si está ligado aos outros três átomos de Si, por analogia a compostos modelo, como por exemplo o $\text{PhSi}(\text{SiMe}_3)_3$ que apresenta $\delta^{29}\text{Si} = -74,2 \text{ ppm}$ ⁵¹.

Esta observação, associada à grande tendência de ciclização nas reações de acoplamento, sugere uma estrutura tridimensional constituída de anéis condensados. Entretanto, os dados de RMN ^{29}Si não permitem estabelecer a micro-estrutura desses polímeros, visto que os sinais observados são extremamente largos e não estruturados. Da alta rigidez estrutural decorrem tempos de relaxação (T_2) muito curtos, o que dificulta a obtenção de espectros com uma razão sinal/ruído aceitável ^{133a}.

No caso do homopolímero $(\text{SiPh})_m$ não se conseguiu observar sinais no espectro de RMN ^{29}Si , tanto através da técnica de rotação no ângulo mágico, MAS, em amostras sólidas, como em solução por técnica de aquisição convencional ou pelo método INEPT.

No caso do copolímero $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$ foi possível obter espectros desacoplados para uma das frações da síntese 4, através de aquisição pelo método INEPT, utilizando-se dois valores distintos de constante de acoplamento; 6,7 Hz ($^2J_{\text{Si-H}}\{\text{Si-CH}_3\}$) e 12,5 Hz ($^3J_{\text{Si-H}}\{\text{Si-Ph}\}$)¹³³, como ilustra a **Figura 15**. Este procedimento foi realizado na tentativa de se observar intensificação seletiva dos sinais das unidades difuncionais e trifuncionais.

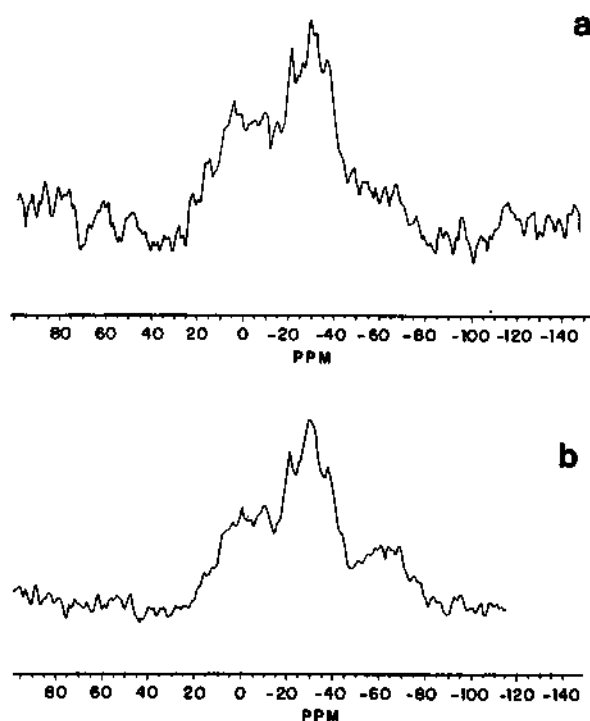


Figura 15. Espectros de RMN ^{29}Si do copolímero $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$, síntese 4, em $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$. Espectrômetro Bruker AC 300. **a)** INEPT - $^2J_{\text{Si-H}}\{\text{Si-CH}_3\} = 6,7$ Hz, 2960 acumulações; **b)** INEPT - $^3J_{\text{Si-H}}\{\text{Si-Ph}\} = 12,5$ Hz, 4700 acumulações.

Na **Figura 15a** observa-se dois sinais mais intensos e largos; um nas regiões de δ -20 a -43 e de δ -10 a 10. O primeiro pode ser atribuído às unidades $=\text{SiPhMe}$, pois o valor de J utilizado refere-se ao acoplamento $\text{Si}\{\text{H}\}$ dos átomos de silício ligados ao grupo CH_3 , sendo portanto mais intensificados na sequência de pulsos INEPT do que os sinais referentes aos grupos $=\text{SiPh}$. Além do mais, esta é a região

do campo onde normalmente se verifica a ressonância nuclear dos átomos de silício no homopolímero $(\text{SiPhMe})_n$ ^{133b}. Já no espectro ilustrado na **Figura 15b**, observa-se três sinais nas regiões de δ -20 a -43 , de δ -10 a 10 e de δ -50 a -75. Pode-se constatar que este último praticamente não foi observado no espectro com $^2J_{\text{Si-H}} = 6,7$ Hz, ou seja, sua intensidade foi significativamente menor, mostrando-se pouco definido.

A intensificação do sinal na região de δ - 50 a -75 indica que está associado aos grupos trifuncionais $\equiv\text{SiPh}$, pois o valor da constante de acoplamento utilizada neste caso refere-se ao acoplamento dos átomos de silício com hidrogênio separados por três ligações, ou seja, ligados ao grupo fenila. Como citado anteriormente, esta região de deslocamento químico indica que cada átomo de Si está ligado a outros três átomos de Si e que uma estrutura de anéis condensados pode estar presente⁵¹.

Ainda referindo-se à **Figura 15**, percebe-se que o sinal centrado na região de δ -10 a 10 ocorreu em ambos os espectros, e sua intensidade, comparada com a do sinal na região de δ -20 a -43 , não variou com a constante de acoplamento utilizada. Este sinal pode ser proveniente de grupos SiOH ou SiOR¹⁴⁹, podendo estar associados tanto às unidades trifuncionais $\equiv\text{SiPh}$ como às difuncionais $\equiv\text{SiPhMe}$.

A **Figura 16** ilustra o espectro de uma amostra sólida desse mesmo copolímero, obtido pela técnica de rotação no ângulo mágico, MAS, onde se observam dois sinais muito largos; um na região de δ -20 a -50 e outro na região de δ -55 a -85 , que estão associados a unidades $\equiv\text{SiPhMe}$ e $\equiv\text{SiPh}$, respectivamente. Nota-se que o espectro apresenta um nível de ruído muito alto, apesar das 7320 acumulações.

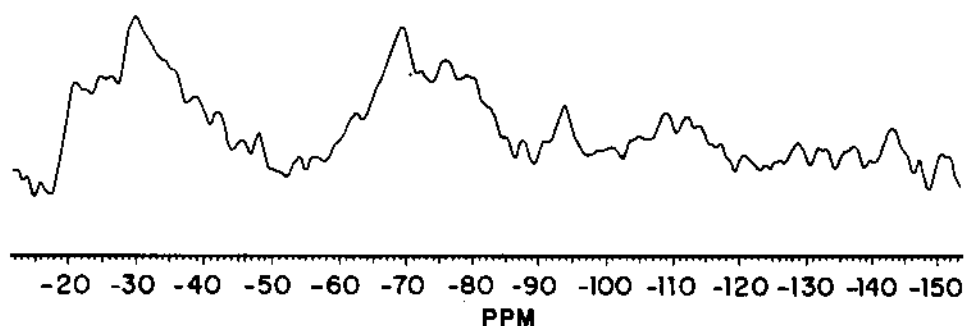


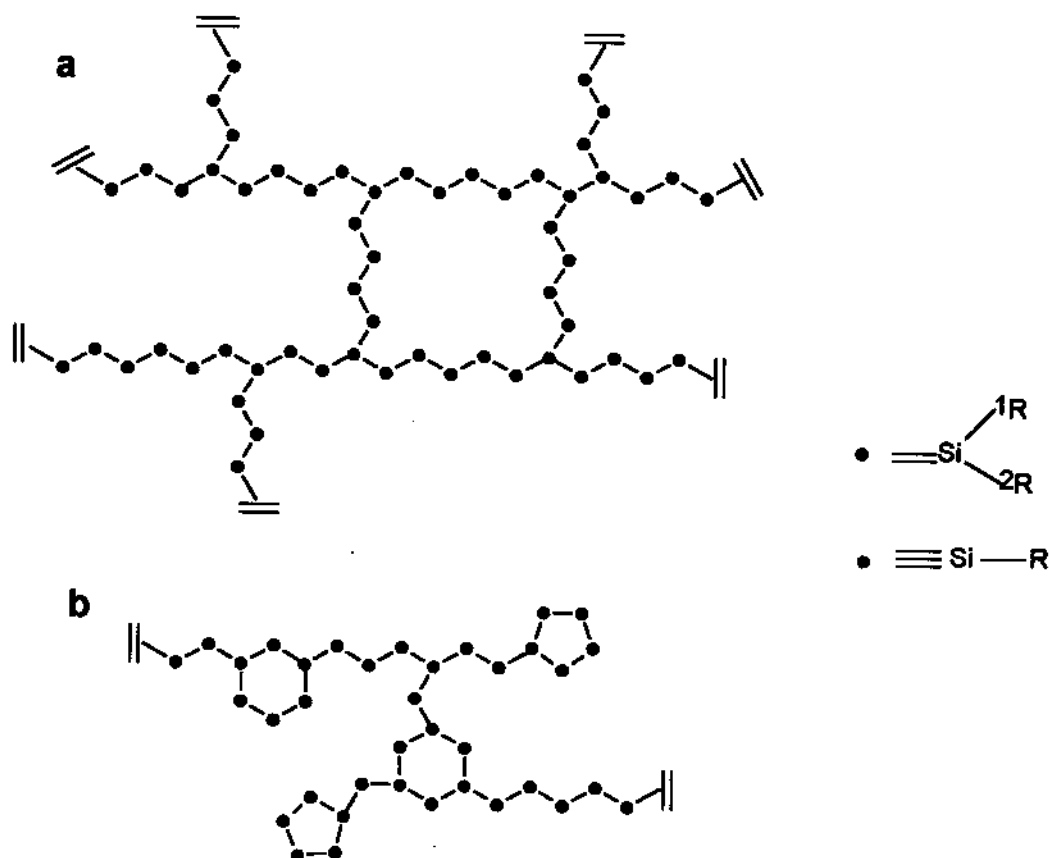
Figura 16. Espectro de RMN ^{29}Si de uma amostra sólida do copolímero $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$, síntese 4, obtido por técnica de rotação no ângulo mágico, MAS. Espectrômetro Brucker AC 300, 7320 acumulações.

Apesar da impossibilidade prática de se determinar a microestrutura dos polissilinos, tem-se sugerido, em analogia às estruturas de compostos policíclicos e gaiolas de silício, que os polissilinos são constituídos preferencialmente de anéis condensados de 4, 5 e 6 membros^{51,87,91}. Através de considerações estéricas, Weidman e Bianconi⁵⁷ sugeriram que os monômeros com unidades volumosas favorecem estruturas "tipo gaiola", enquanto que aqueles menos volumosas favorecem estruturas planares. É conhecido ainda, que substituintes volumosos induzem a formação de ciclos pequenos e tensionados. Alguns exemplos podem ser citados: o acoplamento redutivo de SiPh_2Cl_2 produz cerca de 20 % do tetrâmero cíclico $(\text{SiPh}_2)_4$ ^{12,17,146,153}; diclorossilanos dissubstituídos por grupos mesitila podem gerar ciclotrissilanos ou disilenos; sistemas bicíclicos são formados a partir de 1,2 diisopropiltetraclorodissilanos, e octasilaciclocubano forma-se em 50% de rendimento a partir do acoplamento redutivo de 1,1,1,-tribromo-2-t-butila-2,2,-dimetildissilano¹⁶. Matyjaszewski⁷⁹ estimou, através de medidas cinéticas da quebra de ciclos com iodo, que a estrutura do polissilino $(\text{SiPh})_m$ é constituída por cerca de 40% de ciclos de quatro membros.

Bianconi e Weidman⁵⁰, inicialmente propuseram que a alta solubilidade de polissilinos estaria associada a uma estrutura em camada, pseudo-planar, onde os substituintes orgânicos, tais como hexila, pentila ou fenila, preveniriam a reação nas três direções, o que resultaria na formação de uma rede insolúvel. Entretanto, Matyjaszewski⁸¹ sugere que a alta solubilidade destes polímeros está associada a estruturas tridimensionais hiper-ramificadas (dendríticas). A formação destas estruturas estaria associada às diferenças de reatividade entre os monômeros e os grupos terminais poliméricos, nas etapas de transferência de elétrons e de crescimento⁸¹.

A determinação da estrutura de polissilanos ramificados, obtidos a partir da copolimerização de monômeros trifuncionais e difuncionais, é ainda mais complexa devido à maior diversidade estrutural possível.

As unidades trifuncionais $\equiv\text{SiR}$ podem ser incorporadas de duas formas diferentes: em ramificações envolvendo segmentos lineares ou em ramificações envolvendo entidades cíclicas, como ilustra o **Esquema 29**. Considerando ainda a alta solubilidade de polissilinos e polissilanos ramificados e a tendência na formação de ciclos, é provável que estruturas semelhantes à apresentada no **Esquema 29b** sejam mais prováveis.



Esquema 29. Formas de incorporação de unidades trifuncionais: a) em ramificações envolvendo segmentos lineares; b) em ramificações envolvendo entidades cíclicas⁹¹.

Matyjaszewski e colaboradores⁶² sugerem que a maior parte dos produtos cíclicos resultantes do acoplamento redutivo de diclorometilfenilsilano, os quais são os produtos termodinâmicos, é formada através de reações do tipo "end biting", envolvendo intermediários aniônicos, ao invés de reações do tipo "back-biting" (ver **Esquemas 14 e 15**). A partir de um certo grau de polimerização igual a 4, 5 ou 6, as reações de "end-biting" seriam favorecidas, enquanto que um grau de polimerização maior não favoreceria a formação de ciclos por reações de "back-biting", e sim o crescimento da cadeia polimérica linear⁶².

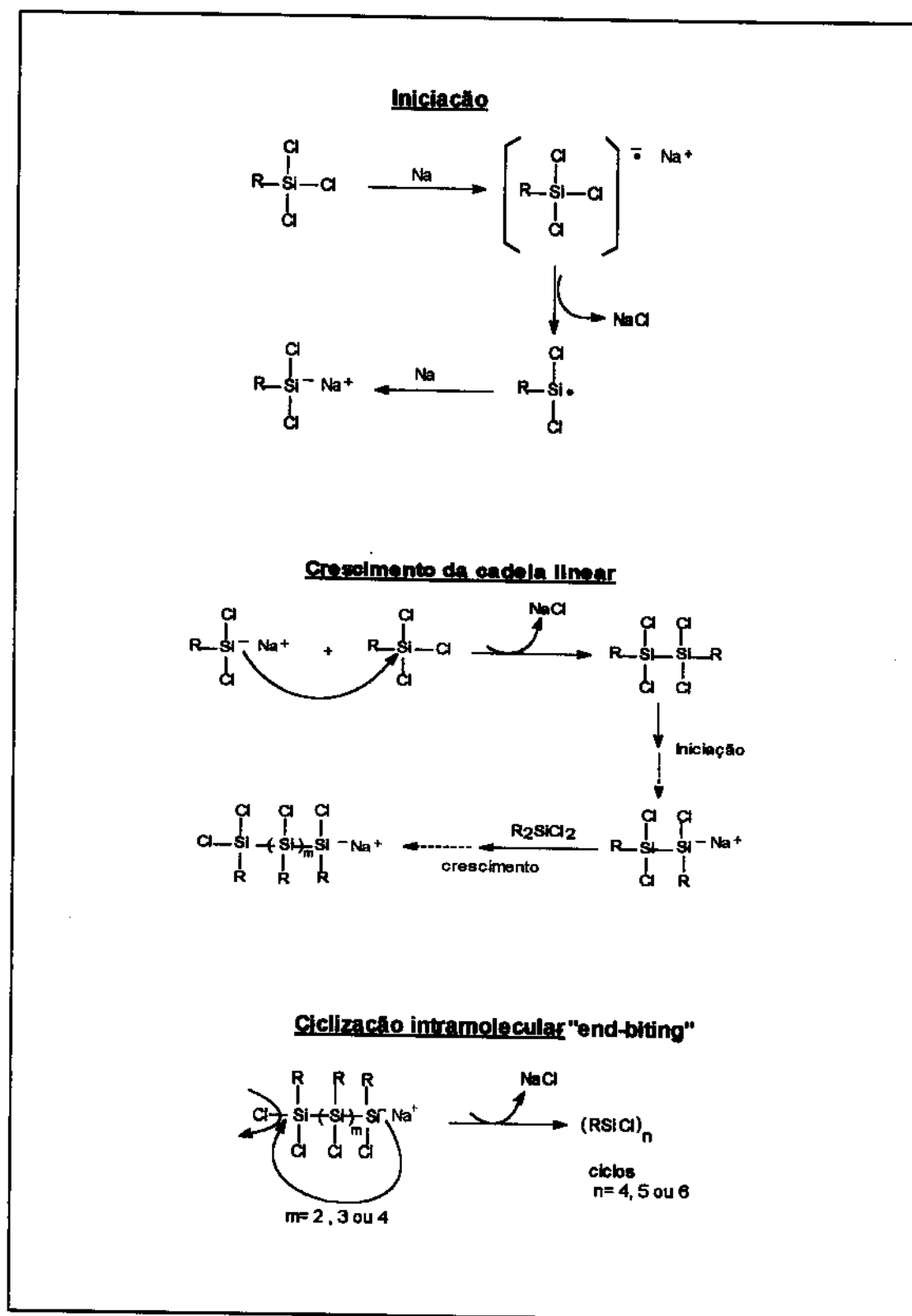
Se o mecanismo acima for considerado, pode-se propor que no acoplamento redutivo envolvendo tricloroorganossilanos, formam-se inicialmente anéis de 4, 5 ou 6 membros contendo ainda grupos Si-Cl, os quais são facilmente reduzidos pelo

sódio metálico e reagem posteriormente com mais monômeros. Certamente que nestes ciclos, os grupos Si-Cl devem ser reduzidos um de cada vez. Quando se forma outro segmento, com 2, 3 ou 4 unidades, a ciclização intramolecular é mais provável do que o crescimento da cadeia devido à alta concentração local de grupos Si-Cl e aos efeitos conformacionais e estéricos da estrutura em crescimento. A estrutura resultante pode, então, ser novamente reduzida, e reagir com mais alguns monômeros. Neste ponto, a probabilidade de reação intramolecular é ainda maior pelo mesmo argumento citado acima.

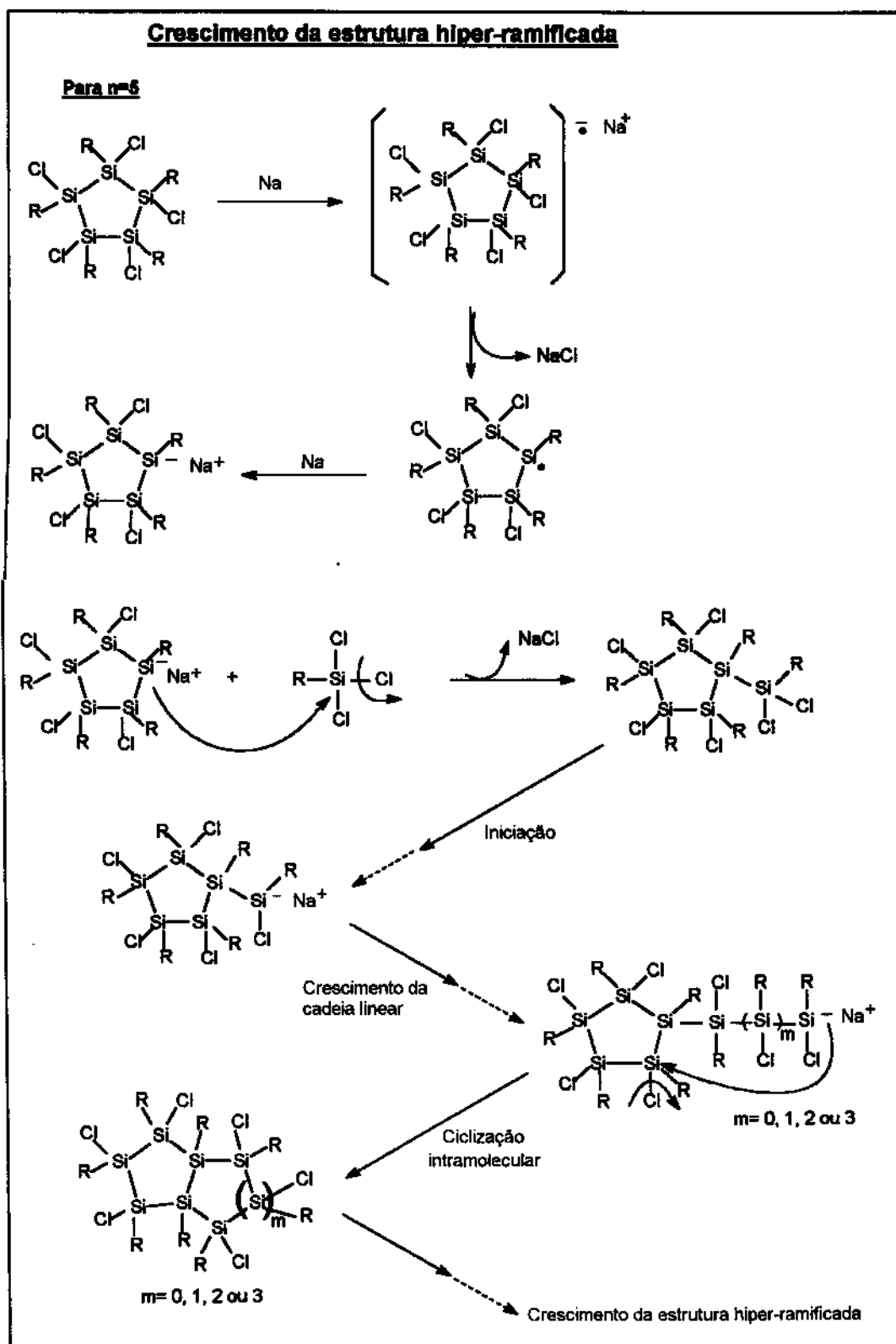
O mecanismo proposto provavelmente não é definitivo, já que considera somente intermediários aniônicos e desconsidera os radicalares. De um modo geral, no acoplamento redutivo de tricloroorganossilanos, quanto maior é o volume do substituinte orgânico menor é o grau de polimerização⁵¹, indicando que as ciclizações intramoleculares são ainda mais favorecidas do que a reação com monômero livre, devido aos efeitos estéricos dos substituintes. Vale lembrar também que o rendimento de produtos cíclicos e de polímeros de baixa massa molar nos acoplamentos envolvendo diclorodiorganossilanos é tanto maior quanto maior é o volume do substituinte orgânico³⁴. É evidente que estudos mais detalhados devem ser realizados para um melhor embasamento do mecanismo proposto. A menor velocidade de polimerização dos monômeros trifuncionais (RSiCl_3), em relação a dos difuncionais ($^1\text{R}^2\text{RSiCl}_2$), talvez esteja relacionada à formação de radicais aniônicos cíclicos e estáveis, os quais são gerados na primeira etapa de transferência de elétrons, dificultando as etapas de crescimento da estrutura.

O **Esquema 30** ilustra o que foi relatado como proposta de mecanismo de crescimento de uma estrutura hiper-ramificada de anéis condensados.

No caso da copolimerização envolvendo monômeros trifuncionais (RSiCl_3) e difuncionais ($^1\text{R}^2\text{RSiCl}_2$), como já dito, a situação é extremamente complexa, e a estrutura resultante (**Esquema 29**) deve depender das quantidades e reatividades relativas dos dois monômeros. Sendo assim, nesses casos, generalizações com relação à estrutura não são prudentes. Entretanto, quando o monômero trifuncional predomina, como é o caso das sínteses realizadas neste trabalho, estruturas hiper-ramificadas, como as descritas anteriormente, devem ser as mais prováveis.



Esquema 30 - Mecanismo proposto de crescimento de uma estrutura hiper-ramificada de anéis condensados. Continua na próxima página.



Esquema 30 - continuação

A dificuldade em se determinar a estrutura de polissilinos e polissilanos ramificados deixa somente a possibilidade de se fazer algumas considerações a este respeito através de dados indiretos, tais como a quantidade de grupos de bloqueio, a composição m/n dos copolímeros, a massa molar numérica média e os espectros UV-vis. Nos itens a seguir serão apresentadas essas considerações.

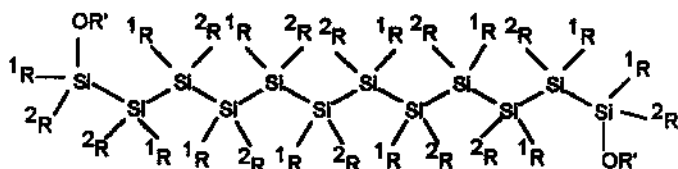
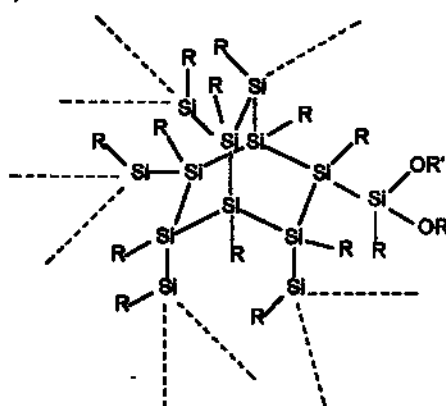
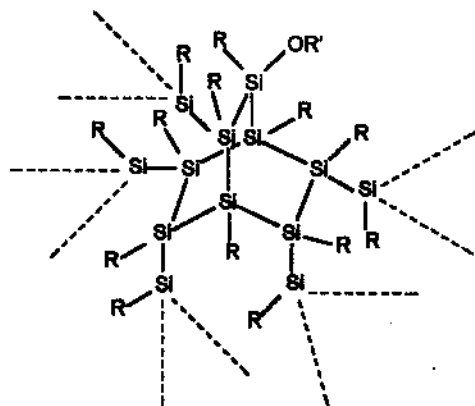
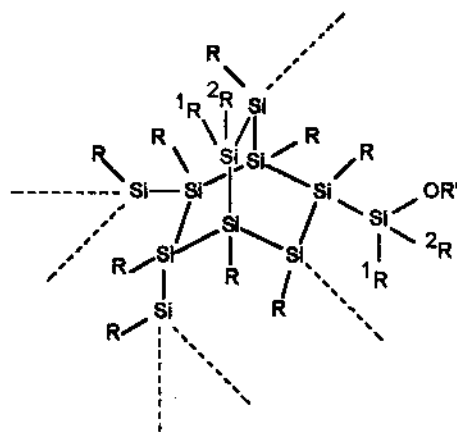
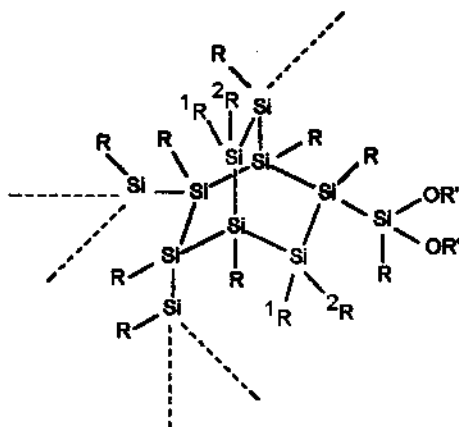
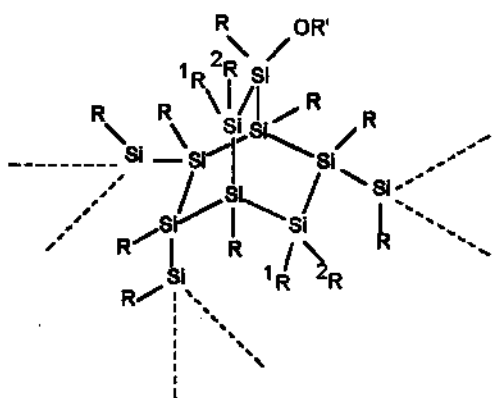
1.8. Composição

A composição m/n e a quantidade de grupos de bloqueio -OR' fornece uma idéia a respeito do grau de ramificação dos polissilinos e polissilanos ramificados. Entretanto, existe uma incerteza quanto à localização dos grupos de bloqueio. O **Esquema 31** ilustra os possíveis modos de incorporação destes grupos em polímeros de silício.

Para um polímero linear a fração molar de grupos de bloqueio, em relação ao número de unidades monoméricas (OR'/Si), reflete exclusivamente a massa molar numérica média do polímero. Nesse caso, quanto maior a massa molar do polímero, menor é a fração molar OR'/Si.

No caso dos polímeros ramificados, a percentagem de grupos de bloqueio deve refletir tanto o grau de ramificação como a massa molar dos polímeros e, portanto, somente é possível fazer comparações a respeito da ramificação de polímeros diferentes se estes possuírem a mesma massa molar.

Desta forma, os valores de OR'/Si para os polímeros que contém unidades trifuncionais devem ser interpretados com cautela, não sendo possível concluir diretamente que baixas percentagens de OR' indicam um polímero com alto grau de ramificação. O que se pode dizer com certeza é que, para um polissilino, qualquer percentagem de grupos alcoxi que leve a uma relação $OR'/Si < 1,0/1,0$ indica que existe uma estrutura ramificada. A fração molar $RSi/RSiOR'$ fornece uma estimativa da percentagem de pontos de ramificação, ou melhor, da percentagem de unidades que contribuem para a formação de uma estrutura hiper-ramificada de anéis condensados. Grupos terminais $RSi(OR')_2$ podem também ocorrer em pequena quantidade, como mostra os espectros de RMN 1H dos polímeros (sinais estreitos na região dos prótons do grupo de bloqueio). A presença de grupos $RSi(OR')_2$ faria com que as percentagens de unidades trifuncionais que contribuem para formação de estruturas de anéis condensados fosse superior à descrita pela fração $RSi/RSiOR'$.

Polissilano linear ($\text{Si}^1\text{R}^2\text{R}$)_nPolissilino (SiR)_mPolissilano Ramificado [(SiR)_m($\text{Si}^1\text{R}^2\text{R}$)_n]

Esquema 31- Representação das possíveis localizações dos grupos de bloqueio em polissilano linear, polissilino e polissilano ramificado.

Com a finalidade de comparar os diferentes polímeros, considerou-se que todos os grupos alcoxi apresentam-se na forma de unidades RSiOR' , ou seja, que estariam em unidades provenientes de RSiCl_3 , pois a quantidade de monômeros RSiCl_3 utilizada nas sínteses foi duas ou três vezes maior do que a de ${}^1\text{R}^2\text{RSiCl}_2$ e, a composição m/n seguiu, na maioria dos casos, esta mesma proporção. Além disso, quanto maior o número de $-\text{Cl}$ na esfera de coordenação do silício, mais susceptível este Si está a ataques nucleofílicos. Sendo assim, a fração molar $\text{RSi}/({}^1\text{R}^2\text{RSi} + \text{RSiOR}')$ fornece também uma estimativa da percentagem de unidades trifuncionais que contribuem para a formação de estruturas hiper-ramificadas de anéis condensados. A situação menos provável, como já mencionado, seria a ocorrência de grupos ${}^1\text{R}^2\text{RSiOR}'$ terminais. Isto resultaria em maiores percentagens de unidades trifuncionais na estrutura de anéis condensados, cujos valores ultrapassariam os da frações m/n. Vale ressaltar que a incerteza na localização dos grupos terminais resulta numa incerteza a respeito da estrutura dos copolímeros.

O número médio de ligações SiSi por unidade monomérica (z) fornece uma idéia do grau de ramificação das estruturas e pode então ser estimado considerando-se que os grupos de bloqueio ocorrem somente na forma de unidades RSiOR' . O valor de z para um polímero que contém somente unidades trifuncionais é 1,5, enquanto que para um polímero linear é 1,0. A **Equação 14** mostra o cálculo de z utilizando os dados de composição obtidos por RMN ${}^1\text{H}$.

$$z = (\text{fração molar RSi}) \cdot 1,5 + (\text{fração molar } {}^1\text{R}^2\text{RSi} + \text{RSiOR}') \cdot 1,0$$

(Equação 14)

A composição de cada um dos polímeros obtidos, dada pela fração molar m/n ($\text{RSi}/{}^1\text{R}^2\text{RSi}$), pela fração molar de grupos de bloqueio em relação ao número total de unidades monoméricas ($-\text{OR}'/\text{Si}$) e pela fração molar ($\text{RSi}/{}^1\text{R}^2\text{RSi} + \text{RSiOR}'$) pode ser verificada na **Tabela 8**, juntamente com os valores de z .

Os homopolímeros $(\text{SiPh})_m$, obtidos nas sínteses 1 e 2, apresentaram composição $\text{PhSi}/\text{PhSiOR}'$ de 0,78/0,22 e 0,80/0,20, respectivamente, indicando que aproximadamente 20% das unidades trifuncionais sofreram acoplamento em apenas duas pontas, gerando unidades do tipo PhSiOR' , desprezando-se a possível ocorrência de unidades $\text{PhSi}(\text{OR}')_2$ terminais.

Tabela 8. Composição dos polímeros sintetizados.

Síntese	Polímero	Fração Molar $\text{RSiCl}_3/{}^1\text{R}^2\text{RSiCl}_2$	Fração Molar m/n $\text{RSi}/{}^1\text{R}^2\text{RSi}$	Fração Molar -OR'/Si	Fração Molar $\text{RSi}/({}^1\text{R}^2\text{RSi} + \text{RSIOR}')$	z^*
1	$(\text{SiPh})_m$	1,0/0	1,0/0	0,22/0,78	0,78/0,22	1.39
2	$(\text{SiPh})_m$	1,0/0	1,0/0	0,20/0,80	0,80/0,20	1.40
3	$(\text{Si-c-hex})_m$	1,0/0	1,0/0	0,10/0,90	0,90/0,10	1.45
4	$[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$	0,67/0,33	0,55/0,45	0,06/0,94	0,50/0,50	1.25
	$[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$	0,67/0,33	0,69/0,31	0,06/0,94	0,63/0,37	1.32
	$[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$	0,67/0,33	0,60/0,40	0,03/0,97	0,57/0,43	1.29
5	$[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$	0,67/0,33	0,60/0,40	0,07/0,93	0,54/0,46	1.27
	$[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$	0,67/0,33	0,67/0,33	0,05/0,95	0,62/0,38	1.31
6	$[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$	0,75/0,25	0,75/0,25	0,15/0,85	0,60/0,40	1.30
7	$[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$	0,75/0,25	0,85/0,15	0,10/0,90	0,75/0,25	1.38
8	$[(\text{Si-c-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$	0,75/0,25	0,75/0,25	0,04/0,96	0,71/0,29	1.36
9	$(\text{SiPhMe})_n$	0/1,0	0/1,0	0,04/0,96	—	1.00

*número médio de ligações SiSi por unidade monomérica:

$$z = (\text{fração molar RSi}).1,5 + (\text{fração molar } {}^1\text{R}^2\text{RSi} + \text{R}'\text{OSiR}).1,0$$

De maneira geral, a percentagem de grupos de bloqueio observada para os polissilanos ramificados foi menor que a do poli(fenilsilino). Isto sugere que as unidades ${}^1\text{R}^2\text{RSi}$ agiram como bloqueadores, através da formação de produtos cíclicos com os monômeros trifuncionais.

Foram obtidas várias frações do copolímero $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$ (sínteses 4 e 5), cujas composições m/n (Tabela 8) variaram entre 0,55/0,45 e 0,69/0,31, indicando que a copolimerização resultou numa mistura de copolímeros com composições variadas e distintas da fração molar $\text{PhSiCl}_3/\text{PhMeSiCl}_2$ (0,67/0,33) utilizada nas sínteses. Este comportamento é usual na copolimerização de diclorodiorganossilanos por acoplamento redutivo com sódio metálico^{34,146}. Nesses copolímeros a percentagem de grupos de bloqueio foi significativamente menor do que no $(\text{SiPh})_m$. A fração molar -OR'/Si ficou entre 0,03/0,97 e 0,07/0,93, o que pode indicar que PhMeSiCl_2 participou significativamente na formação de produtos policíclicos com PhSiCl_3 .

Os copolímeros $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$, $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ e $[(\text{Si-c-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ obtidos nas sínteses 6, 7 e 8, respectivamente, não foram fracionados. Somente a composição do $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ não correspondeu à fração molar $\text{RSiCl}_3/{}^1\text{R}^2\text{RSiCl}_2$

(0,75/0,25) utilizada nas sínteses. Para $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$, a fração molar -OR/Si foi de 0,15/0,85, ou seja, similar à obtida para $(\text{SiPh})_m$. Neste caso, provavelmente, o monômero Me_2SiCl_2 teve uma participação menos significativa na formação de produtos policíclicos com o PhSiCl_3 . De fato existe uma maior tendência de Me_2SiCl_2 formar polímeros lineares, enquanto que PhMeSiCl_2 e Ph_2SiCl_2 formam, preferencialmente, produtos cíclicos $(\text{SiPhMe})_n$ ($n=5$ e 6) e $(\text{SiPh}_2)_n$ ($n=4$ e 5)^{64,146}.

A fração OR'/Si para o homopolímero $(\text{SiPhMe})_n$ foi de 0,04/0,96, indicando que, em média, para cada 24 unidades monoméricas existe um grupo alcoxi de bloqueio. Como o polímero é linear, pode-se calcular o grau de polimerização considerando que cada cadeia polimérica possui dois grupos terminais. Conclui-se, portanto, que o grau de polimerização N do poli(metilfenilsilano) é 48.

1.9. Grau de polimerização

A Tabela 9 mostra os valores da massa molar numérica média ($\overline{M}_n$) dos polímeros preparados, bem como os respectivos grau de polimerização (N), os quais foram calculados a partir dos valores da massa molar média (MM) das unidades monoméricas.

Tabela 9. Massa molar numérica média e grau de polimerização dos polímeros.

Sín-tese	Polímero	Fração Molar m/n RSi/R ¹ R ² RSi	Fração Molar RSi/(¹ R ² RSi + RSIOR')	$\overline{M}_n$ g mol ⁻¹	MM g mol ⁻¹	N (m+n)
1	$(\text{SiPh})_m$	1,0/0	0,78/0,22	1930	118	16
2	$(\text{SiPh})_m$	1,0/0	0,80/0,20	2340	117	20
3	$(\text{Si-c-hex})_m$	1,0/0	0,90/0,10	—	—	—
4	$[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$	0,55/0,45	0,50/0,50	1600	115	14
	$[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$	0,69/0,31	0,63/0,37	1940	113	17
	$[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$	0,60/0,40	0,57/0,43	2720	113	24
5	$[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$	0,60/0,40	0,54/0,46	3600	114	32
	$[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$	0,67/0,33	0,62/0,38	2040	112	18
6	$[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$	0,75/0,25	0,60/0,40	3330	98	34
7	$[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$	0,85/0,14	0,75/0,25	1460	77	19
8	$[(\text{Si-c-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$	0,75/0,25	0,71/0,29	1600	130	12
9	$(\text{SiPhMe})_n$	0/1,0	—	6920	120	58

O grau de polimerização dos polissilinos e polissilanos ramificados sintetizados foi baixo, variando entre 12 e 34 unidades, o que está de acordo com os dados obtidos por outros autores para polímeros de silício contendo grupos substituintes volumosos como fenila^{51,52,57} e cicloexila^{79,81,85,87}. Este comportamento pode ser entendido considerando, entre outros efeitos possíveis, a tendência de ciclização intramolecular das estruturas em crescimento e a baixa reatividade dos ânions policíclicos decorrentes dos efeitos estéricos conferidos pelos substituintes volumosos. Pode-se também considerar que os monômeros que contêm substituintes aromáticos são mais facilmente reduzidos pelo metal alcalino e, conseqüentemente, geram um número muito maior de iniciadores de cadeia, diminuindo a quantidade de monômero livre para o crescimento das estruturas.

O grau de polimerização do homopolímero linear (SiPhMe)_n determinado por osmometria de pressão de vapor, foi 58, sendo razoavelmente próximo do valor obtido pela análise de grupos terminais através de RMN ¹H, como mencionado no item 1.8 deste Capítulo.

1.10. Absortividade na região ultravioleta-visível

Todos os polímeros ramificados sintetizados, com composições m/n entre 0,50/0,50 e 1,0/0 apresentaram perfis de absorção semelhantes ao de polissilinos, caracterizados por um decaimento monotônico de 250 nm a aproximadamente 400-450 nm. O polissilano linear (SiPhMe)_n apresentou, como esperado, uma banda de absorção com máximo em 335 nm, atribuída às transições $\sigma-\sigma^*$, e outra menos intensa em aproximadamente 260 nm relativa à transição $\pi-\pi^*$ do anel aromático¹⁵⁴. A **Figura 17** mostra os espectros de alguns dos polímeros sintetizados, sendo que em **17a**, a ordenada refere-se ao coeficiente de absortividade por mol de unidades monoméricas ou, como mais comumente referido, por mol de Si (ϵ_{Si}). Esta representação é usual para essa classe de polímeros pois permite a observação e avaliação dos efeitos do grau de polimerização, do substituinte orgânico e da conformação polimérica na estrutura eletrônica dos polímeros³⁴. Por sua vez, em **17b**, a ordenada refere-se ao coeficiente de absortividade molar (ϵ_M) e, portanto, seus valores também refletem o grau de polimerização.

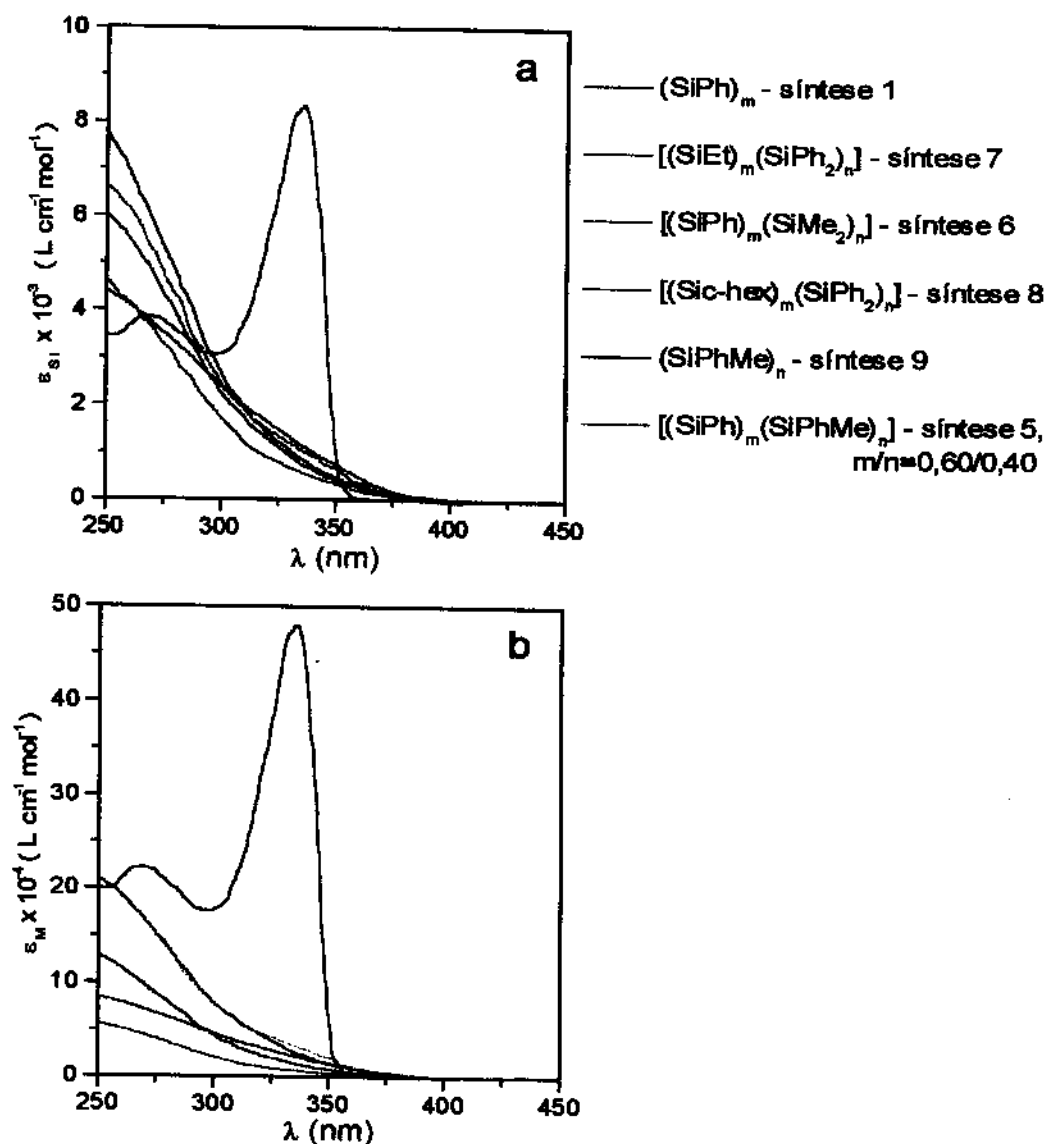


Figura 17. Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível em a) $\epsilon_{Si} \times \lambda$ e b) $\epsilon_M \times \lambda$ dos polímeros em solução de THF.

Pode-se constatar na **Figura 17a** que, de um modo geral, as absortividades dos diferentes polímeros ramificados variaram de modo significativo apenas abaixo de 300 nm, onde ocorrem também as transições relativas aos grupos aromáticos. Os polímeros ramificados, cujas composições foram mais ricas em unidades monoméricas contendo grupo aromático, apresentaram uma maior absortividade nesta região, conforme esperado. O coeficiente de absortividade por mol de unidades monoméricas ϵ_{Si} , obtido para o polímero linear $(SiPhMe)_n$ em 335 nm, foi cerca de $8300 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, ou seja, próximo ao valor descrito na literatura que é de $8000 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Para o polímero ramificado $[(SiPh)_m(SiPhMe)_n]$, a absortividade por mol de unidades monoméricas em 335 nm, foi

cerca de 5 a 12 vezes menor. No caso do $(\text{SiPh})_m$ e do $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$, sintetizados por Matsuda e colaboradores⁸⁷, foram observados comportamentos semelhantes aos verificados neste trabalho. Entretanto, o poli(n-hexilsilino) obtido por Weidman e colaboradores⁵¹, apresentou em 320 nm aproximadamente a mesma absorvidade que o poli(din-hexilsilano), neste mesmo λ , o qual corresponde ao máximo de sua banda de absorção. Este resultado está provavelmente associado ao maior grau de polimerização ($N \sim 100$), embora o autor não tenha especificado as unidades de ϵ utilizadas⁵¹. Os valores de ϵ_{Si} em 250 nm obtidos para os polímeros ramificados estudados, cujos graus de polimerização variaram entre 12 e 34, ficaram entre 4600 e 7700 L cm⁻¹ mol⁻¹, aproximadamente.

Na **Figura 17b**, observa-se que os polímeros $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$ e $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$, cujos graus de polimerização N foram superiores aos dos outros polímeros ramificados, apresentaram maiores coeficientes de absorvidade molar (ϵ_M).

Conforme apresentado no item 4.1, do Capítulo I, a banda de absorção intensa observada nos espectros de polissilanos lineares, na região de 300 a 400 nm, reflete a delocalização de elétrons σ ao longo da cadeia polimérica e tem sido atribuída às transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ^{22,33,34}. Há também evidências de que esta banda de absorção seja proveniente da distribuição estatística de cromóforos, que são segmentos da cadeia principal, de vários tamanhos e conformações, cada qual possuindo seu HOMO-LUMO característico. No polímero, os níveis HOMO e LUMO estariam associados aos segmentos mais longos, de conformação trans-planar, que podem promover uma maior delocalização σ ^{34,93,98,99,101,110}. A largura da banda de absorção, tipicamente 350 meV (~ 2800 cm⁻¹), e o alargamento não homogêneo dessa banda são justificados pela distribuição de cromóforos.

Os demais polímeros estudados, apresentam espectros de absorção onde não se observam bandas discretas, e sim um decaimento monotônico que se estende até aproximadamente 450 nm, o qual tem sido relacionado à existência de uma distribuição muito variada de estados excitados, e à maior delocalização de elétrons σ decorrente da estrutura bi/tridimensional da rede de silício^{52,54,86,91}. Este comportamento é típico de semicondutores amorfos como o Silício (a-Si), resultante de uma desordem energética dos estados fundamental e excitado. Entretanto, a largura da borda da banda de absorção desses polímeros, 200 meV (~ 1600 cm⁻¹) para $(\text{Si-n-hex})_m$, é cerca de quatro vezes maior do que a observada nos

semicondutores amorfos, 50 meV ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$) para a-Si, o que indica uma desordem ainda maior dos estados eletrônicos e sugere também uma maior densidade de estados na borda da banda de condução^{91b}.

A existência de ciclos condensados de diversos tamanhos nos polissilinos e polissilanos ramificados confere uma grande desordem estrutural e, conseqüentemente uma estrutura eletrônica complexa, caracterizada por uma diversidade de estados excitados e fundamentais. A larga distribuição destes estados pode ser entendida também considerando a existência de uma variedade de ângulos e comprimentos de ligação, bem como a ocorrência de diversas geometrias e conformações das unidades que constituem a estrutura. Os poli(fenilcarbinos), que são compostos de carbono análogos e estruturalmente similares aos poli(fenilsilinos), apresentam perfis de absorção e de emissão muito parecidos com os dos polissilinos, indicando uma estrutura eletrônica análoga¹⁵⁵⁻¹⁵⁷.

Apesar dos polímeros ramificados estudados possuírem unidades monoméricas, massas molares e composições distintas, a similaridade entre os perfis de absorção sugere que as estruturas eletrônicas desses polímeros se assemelham. Matsuda e colaboradores⁸⁷ mostraram que os copolímeros $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$, contendo 60 a 100% de unidades $\equiv \text{SiPh}$, apresentam perfis de absorção praticamente idênticos. Os mesmos copolímeros contendo uma quantidade menor que 50% de $\equiv \text{SiPh}$ apresentam perfis que variam de acordo com a composição, sendo que o espectro tende a ficar semelhante ao do homopolímero linear $(\text{SiPhMe})_n$ à medida que a percentagem de unidades $\equiv \text{SiPh}$ diminui⁸⁷. Essas constatações sugerem que copolímeros contendo mais do que 50% de unidades trifuncionais, apesar de diferirem quanto à composição, apresentam algumas unidades estruturais semelhantes que conferem uma "certa desordem estrutural", a qual produz uma distribuição característica de estados eletrônicos.

O λ_{max} e o ϵ_{Si} das bandas de absorção de polissilanos lineares são significativamente influenciados pelo substituinte orgânico ligado ao silício, pela massa molar e conformação da cadeia polimérica³⁴. Os espectros de absorção dos polímeros ramificados estudados também devem ser influenciados, por tais fatores, em alguma extensão, os quais podem justificar as pequenas diferenças observadas na **Figura 17a**.

1.11. Estabilidade dos polímeros

Os polissilinos e os copolímeros ramificados se modificam ao longo do tempo. Após aproximadamente 1 a 2 meses, a cor amarela clara dos pós torna-se muito pálida, como consequência da oxidação dos polímeros. A **Figura 18** mostra os espectros infravermelho do copolímero $[(\text{SiPh})_m (\text{SiMe}_2)_n]$ logo após sua obtenção e após ter ficado três meses armazenado em frasco de vidro com tampa. Nota-se o aumento de intensidade relativa da banda de estiramento SiOSi e o aparecimento de banda de estiramento OH, indicando claramente que o polímero sofreu oxidação.

Um fato interessante que mereceria uma investigação mais detalhada é a conservação da cor amarela intensa dos polímeros, por mais de um ano, quando estes são isolados e armazenados na forma resinosa (vide item III.1.3). Este comportamento pode estar relacionado às diferenças na área superficial e porosidade do material obtido nas formas de pó e resinosa.

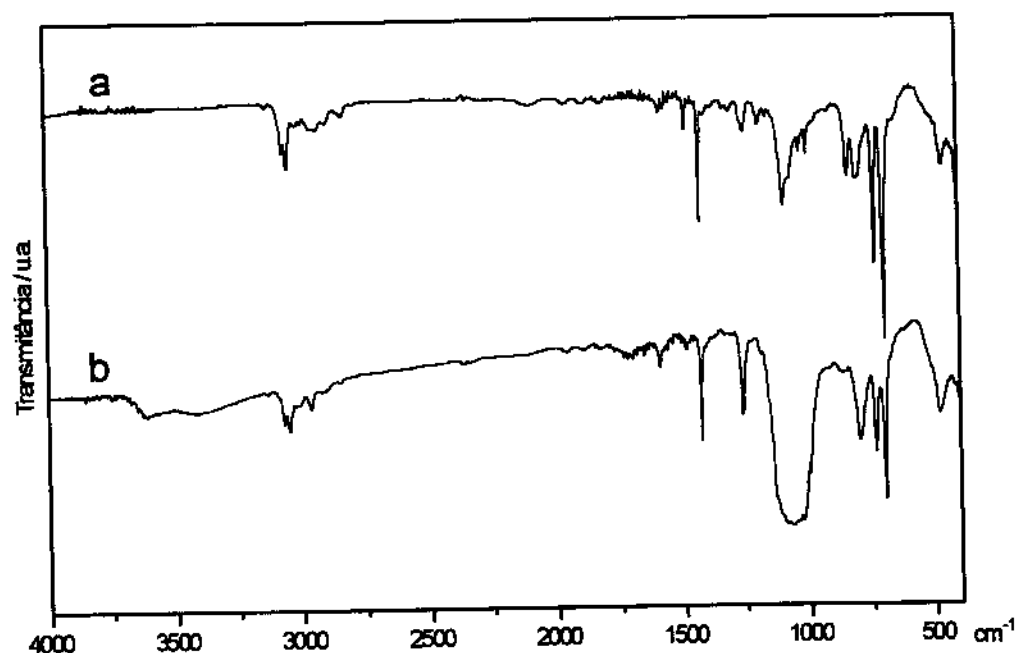


Figura 18. Espectros infravermelho do copolímero $[(\text{SiPh})_m (\text{SiMe}_2)_n]$:

a) logo após a síntese e b) após 3 meses armazenado em frasco de vidro com tampa.

Filme sobre janela de KBr. Espectrômetro Perkin Elmer 1600.

2. Estudo da fotoxidação dos filmes poliméricos

O interesse no estudo dos processos fotoquímicos em polissilanos lineares surgiu da observação da dependência existente entre a posição do máximo de absorção e do coeficiente de absortividade com a massa molar do polímero. Isto sugeriu que qualquer processo que viesse reduzir a massa molar do polissilano resultaria em alterações de absortividade e de outras propriedades, tais como a solubilidade e o índice de refração³⁹. Na década de 80, devido ao crescente desenvolvimento da microeletrônica e à busca de novos materiais poliméricos com propriedades adequadas para aplicação em processos microlitográficos de alta resolução, os polissilanos lineares receberam atenção especial^{27,30,32,37-43}.

O efeito da radiação UV sobre soluções ou filmes de poli(alquilsilanos) ou poli(arilsilanos) consiste na diminuição das absortividades ("bleaching") como consequência da diminuição das massas molares dos polímeros. Este efeito é observado tanto em experimentos conduzidos sob alto vácuo, como naqueles realizados na presença de ar. Entretanto, nas irradiações conduzidas ao ar, a redução das massas molares é acompanhada da oxidação do esqueleto polimérico com a formação de grupos siloxano e silanol^{22,34,39}, como ilustrado no **Esquema 18** do Capítulo I.

A fotodegradação da cadeia polimérica é o principal resultado dos processos fotoquímicos em polissilanos lineares. A presença de substituintes aromáticos induz um certo grau de reticulação, mas o rendimento quântico da fotocisão é sempre muito maior que o da fotorreticulação^{22,34,39}. No estado sólido (filmes), os rendimentos quânticos são cerca de 50 vezes menores do que em solução, sendo influenciados também pela atmosfera (alto vácuo ou ar) utilizada e pela natureza dos substituintes orgânicos³⁹.

Os processos de fotorregistro de imagens utilizam materiais na forma de filmes finos e, na maioria dos casos, são conduzidos ao ar. Portanto, o estudo dos produtos fotoquímicos resultantes da irradiação de filmes de polissilanos na presença de ar é de extrema importância. Neste contexto, destaca-se o trabalho de Ban e Sukegawa¹³⁰ que analisaram a quantidade de siloxano resultante da irradiação de filmes de poli(metilfenilsilano) e de poli(n-propilmetilsilano) por espectroscopia infravermelho. Os autores concluíram que a extensão da fotoxidação é dependente do λ de excitação: os polímeros são quase que completamente oxidados a 254 nm, mas, a 330 nm a extensão da fotoxidação é significativamente

menor. Além disso, a comparação das imagens produzidas por exposição ao ar e sob vácuo mostram que a fotoxidação exerce influência significativa tanto no registro como na transferência dos padrões de imagem, nos processos microlitográficos.

Os polissilinos são também materiais adequados para serem utilizados em processos de registro de imagem de alta resolução⁵⁵⁻⁵⁷. O efeito da radiação ultravioleta sobre soluções e filmes de polialquil e poli(arilsilinos), na ausência de ar, consiste também na diminuição das absorvidades ("bleaching"), embora sejam muito mais resistentes a este processo do que os polímeros lineares^{50,51,87}. Weidman e colaboradores^{50,51,57} atribuem esta baixa sensibilidade a uma resistência à fotodegradação, sendo que a irradiação de filmes de polissilinos ao ar resulta na oxidação do esqueleto polimérico com a formação exclusiva de grupos siloxano. Este processo, ao contrário do que ocorre com os polissilanos lineares, seria acompanhado exclusivamente de fotorreticulação, gerando no limite de oxidação, estruturas similares às dos polissilsesquioxanos, como ilustrado no **Esquema 19** do Capítulo I. A extensão da fotoxidação de polissilinos é, analogamente aos polissilanos, dependente do λ de excitação⁵⁵.

O interesse em materiais poliméricos para registro ótico de alta resolução, requer o estudo detalhado dos processos e produtos fotoquímicos subjacentes. Neste contexto, este item dedica-se ao estudo do processo de fotoxidação de filmes dos polímeros $(\text{SiPhMe})_n$, $(\text{SiPh})_m$, $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$, $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe})_2]$, $[(\text{Si-c-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ e $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ visando, entre outros objetivos, caracterizá-los quanto à sensibilidade à radiação UV, quanto à natureza dos produtos de fotoxidação (siloxanos, silanóis e outros) e quanto à extensão da fotoxidação em função das características dos polímeros e de seus filmes. Como já descrito na parte experimental, esse estudo envolveu basicamente medidas por espectroscopia UV-vis e infravermelho.

Vale mencionar que em "Photooxidation Studies on Branched Polysilanes"¹⁴⁴, encontra-se descrito o estudo que será relatado neste Capítulo. Em estudo semelhante, Kabeta e colaboradores⁸⁵ descrevem a fotoxidação de filmes de polímeros do tipo $[(\text{SiPh})_m(\text{Si-c-hexMe})_n]$ de várias composições ($m/n = 0/1,0$; $0,11/0,89$; $0,23/0,77$ e $0,52/0,48$) por espectroscopia UV-vis e infravermelho. Os resultados obtidos por Kabeta⁸⁵, apesar de serem relativos a polímeros diferentes dos estudados neste trabalho, foram concordantes.

2.1. Análise do efeito da radiação ultravioleta sobre a absorvidade dos filmes poliméricos na região do UV-vis

Neste item serão analisados comparativamente os resultados do acompanhamento das alterações de absorvidade, na região do UV-vis, decorrentes da irradiação de filmes de $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$ em 335 nm e em 254 nm (lâmpada de Hg/Xe 200W), de filmes de $(\text{SiPh})_m$ em $\lambda > 350$ nm e em $\lambda > 320$ nm (lâmpada de Hg 75W) e de filmes dos polímeros $(\text{SiPhMe})_n$, $(\text{SiPh})_m$, $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$, $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$, $[(\text{Si-c-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ e $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ em 337 nm (laser de N_2 , 1MW, 20Hz).

2.1.1. Análise do efeito do comprimento de onda de irradiação

A irradiação de filmes do copolímero $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$ (síntese 4, $m/n=0,55/0,45$) em 335 nm e em 254 nm resultaram, como mostram as Figuras 19 e 20, respectivamente, em alterações de seus espectros de absorção UV-vis, caracterizadas por decréscimos progressivos das absorbâncias em função do tempo de exposição. A diminuição das absorvidades é decorrente do decréscimo da delocalização de elétrons σ , que pode estar associado à degradação do esqueleto polimérico e/ou à fotoxidação do mesmo. A inserção de oxigênio no esqueleto Si-Si interrompe a conjugação σ .

No experimento realizado com $\lambda_{\text{IRR}}=254$ nm (Figura 20) pode-se constatar um decréscimo maior nas absorvidades em comprimentos de onda menores que 300 nm. Nota-se também, neste caso, o aparecimento de uma banda estruturada na região de 240 a 270 nm, característica das absorções do anel aromático (-Ph) em sistemas não conjugados, como nos polissiloxanos.

Os tempos de exposição nas duas condições de irradiação foram consideravelmente diferentes, devido a diferenças na irradiância da luz incidente associada às diferenças nas transmitâncias dos filtros utilizados e nas intensidades da luz emitida pela lâmpada de Hg/Xe, nos comprimentos de onda selecionados pelos filtros. Apesar disso, os resultados mostram que os processos fotoquímicos ocorreram em maior extensão na irradiação com 254 nm.

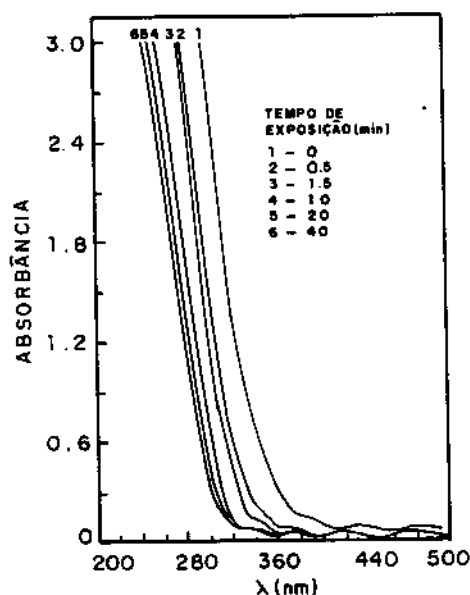


Figura 19. Efeito da radiação UV (lâmpada de Hg/Xe 200W- $\lambda_{IRR} = 335$ nm) sobre o espectro de absorção de um filme do copolímero $[(SiPh)_m(SiPhMe)_n]$ (síntese 4, $m/n=0,55/0,45$) na região de 200 a 500 nm. Espessura do filme foi $0,81\mu m$, determinado por método espectrofotométrico.

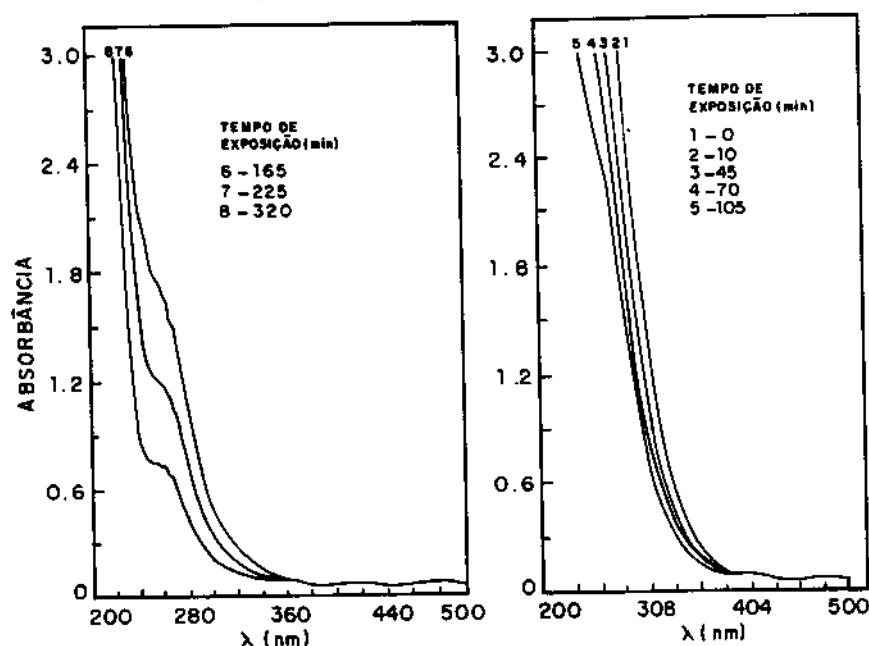


Figura 20. Efeito da radiação UV (lâmpada de Hg/Xe 200W- $\lambda_{IRR} = 254$ nm) sobre o espectro de absorção de um filme do copolímero $[(SiPh)_m(SiPhMe)_n]$ (síntese 4, $m/n=0,55/0,45$) na região de 200 a 500 nm. Espessura do filme foi $0,81\mu m$, determinado por método espectrofotométrico.

Outra maneira de se verificar a interrupção da conjugação σ e a maior extensão desse processo em $\lambda_{IRR}=254\text{nm}$ é através do decréscimo no índice de refração do filme. A Tabela 10 mostra os índices de refração dos filmes não expostos e expostos à radiação UV.

Tabela 10. Índice de refração de filmes do copolímero $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$.

λ_{IRR}	η_1^a	$\eta_2^{a,b}$	$\Delta\eta^c$
	não irradiado	irradiado	
335 nm	1,65	1,60	0,05
254 nm	1,65	1,57	0,09

a- Índice de refração determinado pelo método espectrofotométrico descrito no item 3.1.2 do Capítulo II.

b- Índice de refração determinado para o último tempo de exposição.

c- $\Delta\eta = \eta_2 - \eta_1$.

A exposição realizada com $\lambda_{IRR}=254\text{ nm}$ resultou num decréscimo de índice de refração significativamente maior do que a exposição com $\lambda_{IRR}=335\text{ nm}$, indicando a maior extensão dos processos fotoquímicos (fotoxidação) em menor comprimento de onda.

A Figura 21 ilustra os espectros de absorção de filmes do poli(fenilsilino) antes e após irradiação com $\lambda_{IRR}>350\text{ nm}$ e com $\lambda_{IRR}>320\text{ nm}$, na condição de saturação. Nota-se, como esperado, uma diminuição maior das absorbâncias na condição de irradiação com menor comprimento de onda.

A maior extensão dos processos fotoquímicos com radiação de maior energia é um comportamento característico de polissilanos lineares^{34,39} e polissilinos^{57,67} e, como seria de se esperar, característico também dos polissilanos ramificados.

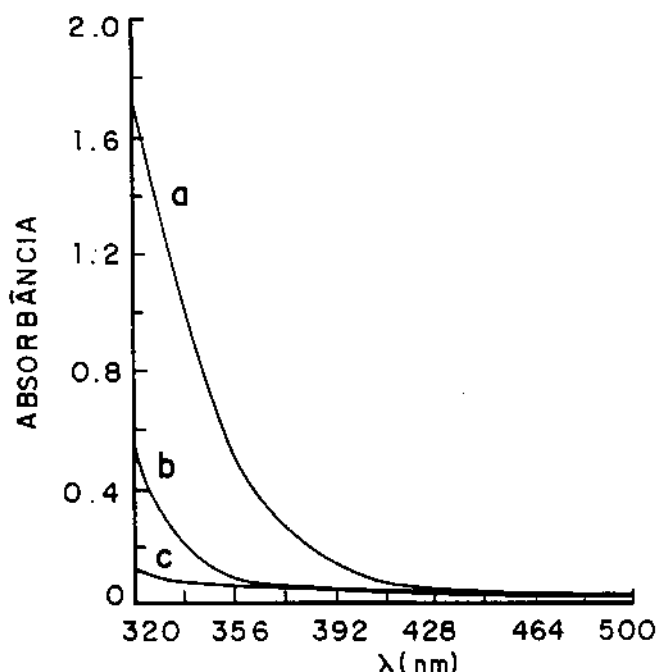


Figura 21. Efeito da radiação UV (lâmpada de Hg 75W) sobre o espectro de absorção de um filme do homopolímero $(\text{SiPh})_m$ na região de 320 a 500 nm : a) filme não irradiado; b) filme irradiado em $\lambda_{\text{IRR}} > 350$ nm, 150 J cm^{-2} ; c) filme irradiado em $\lambda_{\text{IRR}} > 320$ nm, 30 J cm^{-2} .

2.1.2. Análise comparativa do efeito da radiação UV (337 nm) nos polissilanos ramificados e linear

A Figura 22 mostra a evolução dos espectros de absorção dos filmes na região de 250 a 450 nm em função da dose de radiação UV ($\lambda = 337 \text{ nm}$).

Todos os filmes poliméricos mostraram um decréscimo progressivo das absorbâncias com o aumento da dose de radiação. A dose necessária para saturação da absorção dos filmes em 337 nm foi aproximadamente a mesma para todos os polímeros ramificados. Entretanto, o filme do polissilano linear $(\text{SiPhMe})_n$ requereu uma dose consideravelmente menor para a saturação. Estes resultados indicam que os polissilanos ramificados são mais resistentes à fotoxidação do que o linear. Kabeta e colaboradores⁸⁵, recentemente mostraram que a dose necessária para saturação das absorbâncias em filmes dos copolímeros ramificados

$[(\text{SiPh})_m(\text{Sic-hexMe})_n]$ é tanto maior quanto maior é o grau de ramificação do polímero, ou seja, quanto maior a porcentagem de unidades trifuncionais.

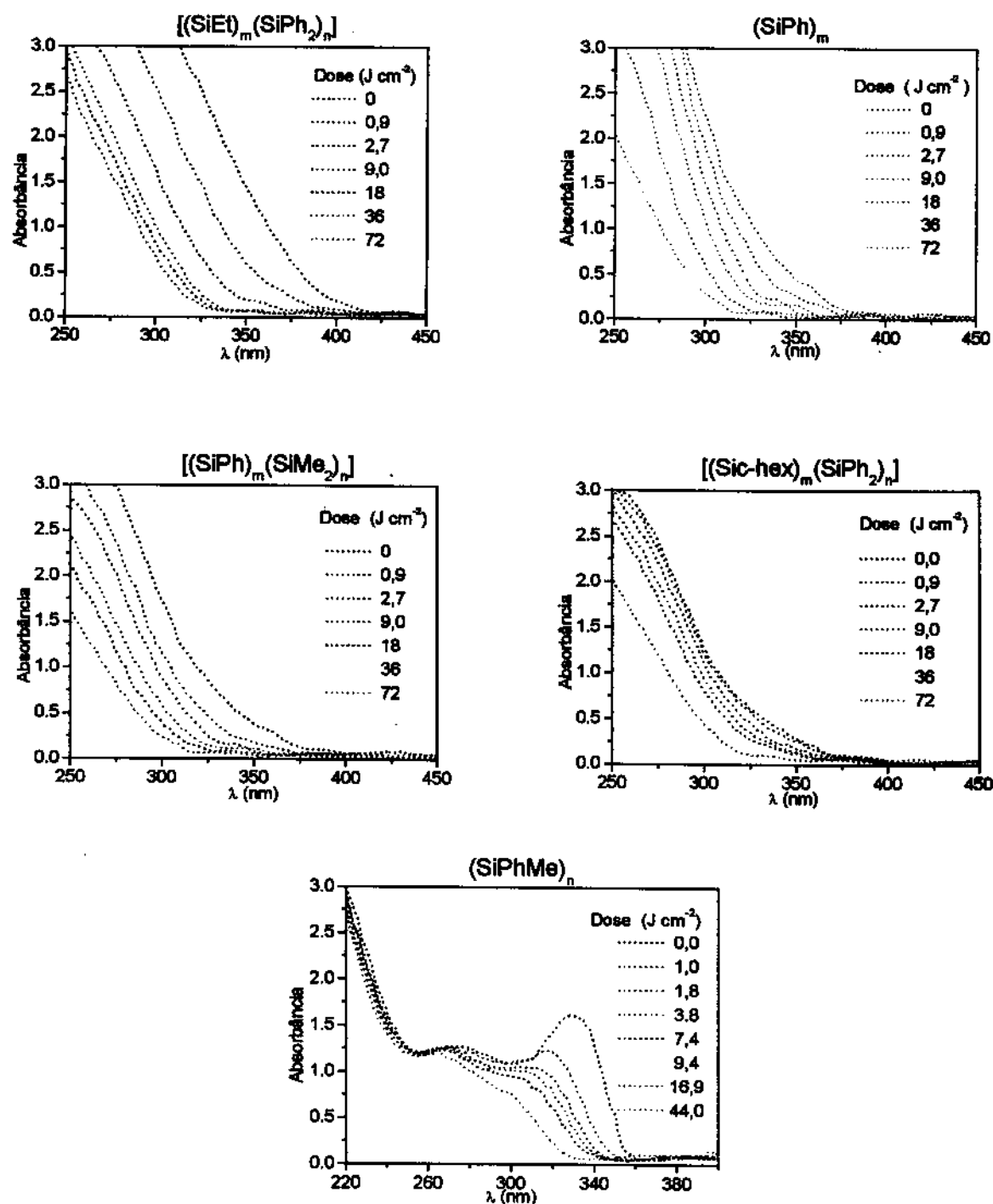


Figura 22. Efeito da radiação UV (laser de N₂, 1 MW, 20 Hz, $\lambda_{\text{IRR}} = 337$ nm) sobre o espectro de absorção de filmes dos seguintes polímeros, em função da dose de radiação: $(\text{SiPhMe})_n$ (0,30 μm); $(\text{SiPh})_m$ (0,76 μm); $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$ (0,76 μm); $[(\text{Sic-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ (0,76 μm) e $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ (0,96 μm). O valor entre parênteses indica a espessura do filme, determinada por método interferométrico.

Uma melhor maneira de visualizar as alterações na absorção dos filmes dos polímeros estudados é através de gráficos de absorbância em um dado comprimento de onda (**Figura 23**), ou da taxa de decréscimo da absorbância (**Figura 24**), em função da dose de radiação. O comprimento de onda selecionado para leitura da absorbância coincide com o de irradiação dos filmes, ou seja, 337 nm.

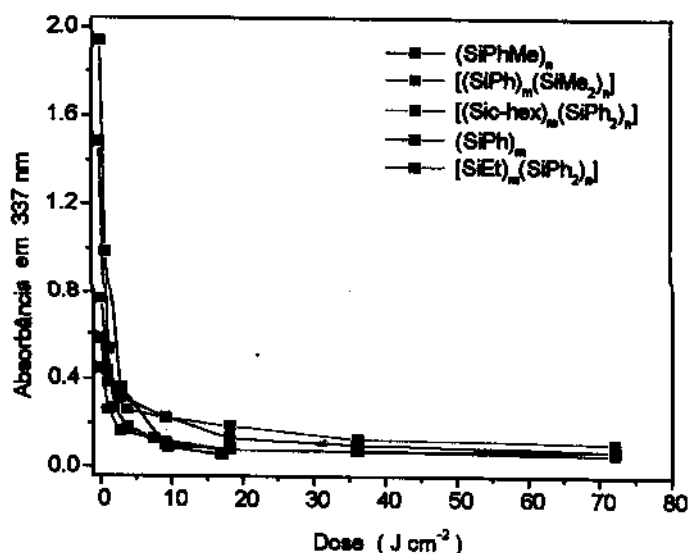


Figura 23. Alterações na absorção dos filmes dos polissilanos ramificados e linear em 337nm, em função da dose de radiação UV (laser de N₂ , 1 MW, 20 Hz, 337 nm).

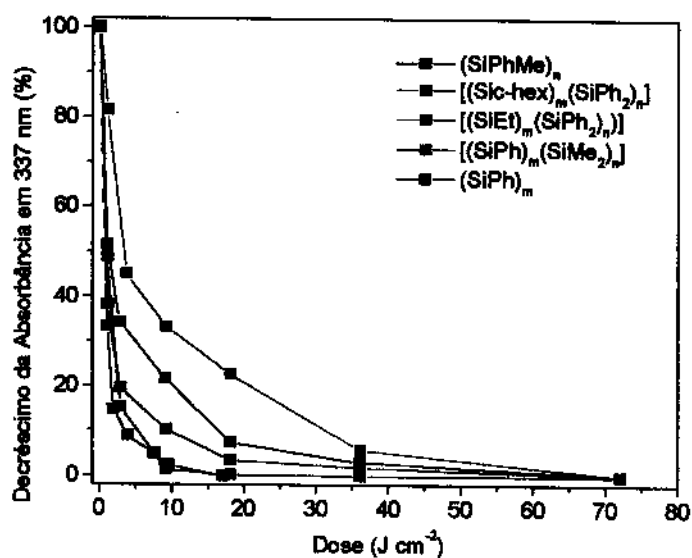


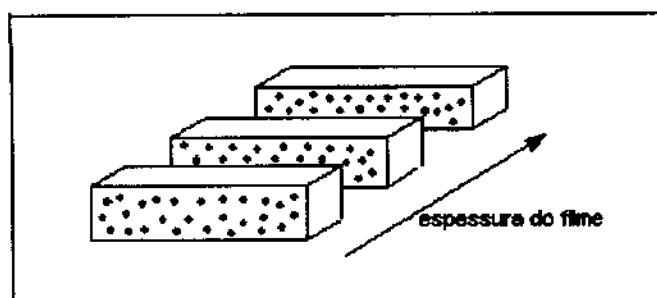
Figura 24. Taxa de decréscimo da absorbância dos filmes dos polissilanos ramificados e linear, em 337nm, em função da dose de radiação UV (laser de N₂ , 1 MW, 20 Hz, 337 nm).

Nos gráficos apresentados nas Figuras 23 e 24 fica evidente que a velocidade dos processos fotoquímicos no filme do polissilano linear é consideravelmente maior do que nos filmes dos ramificados, com exceção do copolímero [(SiEt)_m(SiPh₂)_n]. A dose necessária para saturação das absorbâncias dos filmes de (SiPh)_m, [(SiPh)_m(SiPhMe)_n], [(SiPh)_m(SiMe₂)_n] e [(Si-c-hex)_m(SiPh₂)_n] foi de aproximadamente 40 Jcm⁻², enquanto que de (SiPhMe)_n e [(SiEt)_m(SiPh₂)_n] foi de aproximadamente 15 Jcm⁻². Nota-se, porém, que em todas as curvas, a taxa de decréscimo das absorbâncias é inicialmente mais rápida, o que sugere que os processos fotoquímicos nos filmes são rápidos no início da exposição à radiação UV e muito lentos no final.

Recentemente, Nakayama e colaboradores¹¹⁸⁻¹²¹ propuseram um modelo para explicar a diminuição da intensidade da fotoluminescência e do fluxo de fótons absorvidos em filmes de poli(fenilmetilsilano) e poli(n-hexilmetilsilano), em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta. Segundo os autores, a diminuição da intensidade de fotoluminescência está relacionada à fotocisão das ligações SiSi e à fotoxidação, e ocorre em duas etapas, uma rápida e outra lenta, que obedecem a uma variação temporal do tipo $t^{-\alpha}$, onde t é o tempo de irradiação, e α é uma constante para cada etapa e varia somente com a temperatura. A constante α não depende da intensidade da luz incidente, da espessura do filme e da massa molar do polímero, mas, existe um tempo de irradiação, t_T , onde ocorre a transição entre as etapas rápida e lenta, que depende destas variáveis¹¹⁹. O valor de t_T aumenta, como esperado, com a diminuição da intensidade da luz incidente e com o aumento da espessura do filme, mas também cresce com o aumento da massa molar do polissilano¹¹⁹. O efeito da massa molar no valor de t_T está associado ao aumento da temperatura de transição vítrea do polímero, ou seja, ao aumento da rigidez dos filmes poliméricos¹¹⁸.

Essas etapas podem ser explicadas introduzindo no processo de fotocisão/fotoxidação, um passo ativado termicamente¹¹⁸⁻¹²¹. Visto que os valores de α , obtidos em irradiações conduzidas no vácuo e ao ar, são iguais, uma possível explicação para este tipo de dependência temporal é que os estados σ^* gerados pela excitação no ultravioleta, resultam em ligações Si-Si estendidas e mais fracas, as quais podem ser rompidas através de interações com o meio^{106,108}. Estas interações são termicamente ativadas e, portanto, diferenças nas configurações atômicas locais geram uma distribuição de energias de ativação. Em outras

palavras, as ligações σ possuem uma distribuição de energias de ativação para a cisão, via fotoexcitação, devido à micro-heterogeneidade do polímero¹¹⁹. Como a fotocisão das ligações σ leva a um decréscimo na absorção ótica, a frente onde os estados σ^* são predominantemente gerados move-se para o interior do filme à medida que o tempo de irradiação prossegue¹²⁰. Entretanto, as ligações σ cujas energias de ativação para fotocisão são grandes, ainda permanecem em regiões onde a frente geradora dos estados σ^* (luz) já passou. Isto produz no filme irradiado uma estrutura do tipo esponja¹²⁰ como ilustrado no **Esquema 32**, onde as regiões com hachura são locais onde não houve oxidação/degradação.



Esquema 32. Representação esquemática da estrutura "tipo esponja" de um filme de polissilano irradiado. As regiões com hachura são locais onde não houve oxidação.

Uma transposição deste modelo aos resultados obtidos para as curvas da taxa de decréscimo das absorbâncias dos filmes, mostradas na **Figura 24**, levaria à conclusão que a rápida taxa de decréscimo no início está relacionada à formação de uma estrutura do tipo esponja, com regiões não oxidadas distribuídas aleatoriamente ao longo de todo o volume do filme. A taxa lenta de decréscimo das absorbâncias no final do processo corresponderia à oxidação/degradação dessas regiões, onde a energia de ativação para a reação fotoquímica é mais alta.

Levando-se em consideração as etapas termicamente ativadas do processo de fotoxidação, pode-se sugerir que o fato dos polímeros ramificados serem, de um modo geral, mais resistentes à fotoxidação que os lineares se deva à rigidez estrutural decorrente da estrutura de anéis condensados e à maior micro-heterogeneidade do polímero (devido à diversidade de estruturas). Estas

considerações geram, provavelmente, uma distribuição mais larga de energias de ativação, com uma maior contribuição de energias de ativação superiores. As maiores energias de ativação podem ser também entendidas considerando-se a maior probabilidade de recombinação de radicais nas estruturas ramificadas. Entretanto, não é possível generalizar esta interpretação, visto que o filme do copolímero ramificado $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ apresentou comportamento similar ao do $(\text{SiPhMe})_n$, no que se refere à cinética de fotoxidação. No caso dos polímeros estudados, provavelmente outros fatores estejam envolvidos devido às diferenças na natureza das unidades monoméricas constituintes de cada polímero. Outro aspecto importante que deve ser lembrado é que a difusão do oxigênio no filme⁵⁵ provavelmente influencia a cinética de oxidação dos polímeros, e deve variar segundo as características morfológicas de cada filme.

2.2. Análise do efeito da radiação ultravioleta sobre as absorções dos filmes poliméricos na região do infravermelho médio

Neste item serão analisadas, comparativamente, as alterações observadas nos espectros infravermelho, decorrentes da irradiação de filmes finos dos polímeros $(\text{SiPhMe})_n$, $(\text{SiPh})_m$, $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe})_2]$, $[(\text{SiC-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ e $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ em 337 nm (Laser de N_2 , 1MW, 20Hz). Inicialmente serão descritas e discutidas as principais modificações estruturais e, em seguida, serão apresentados e analisados os resultados das estimativas da quantidade de oxigênio incorporada ao longo do processo de fotoxidação.

Será também mostrado o efeito do comprimento de onda de irradiação ($\lambda > 350\text{nm}$ ou $\lambda > 320\text{nm}$) em filmes do homopolímero $(\text{SiPh})_m$.

2.2.1. Principais modificações estruturais

As principais modificações estruturais decorrentes da irradiação dos filmes poliméricos serão sugeridas e discutidas em função das alterações espectrais observadas ao longo da irradiação dos filmes.

Os espectros de absorção infravermelho dos filmes poliméricos, em função da dose de radiação UV, podem ser vistos nas **Figuras 25 a 29**.

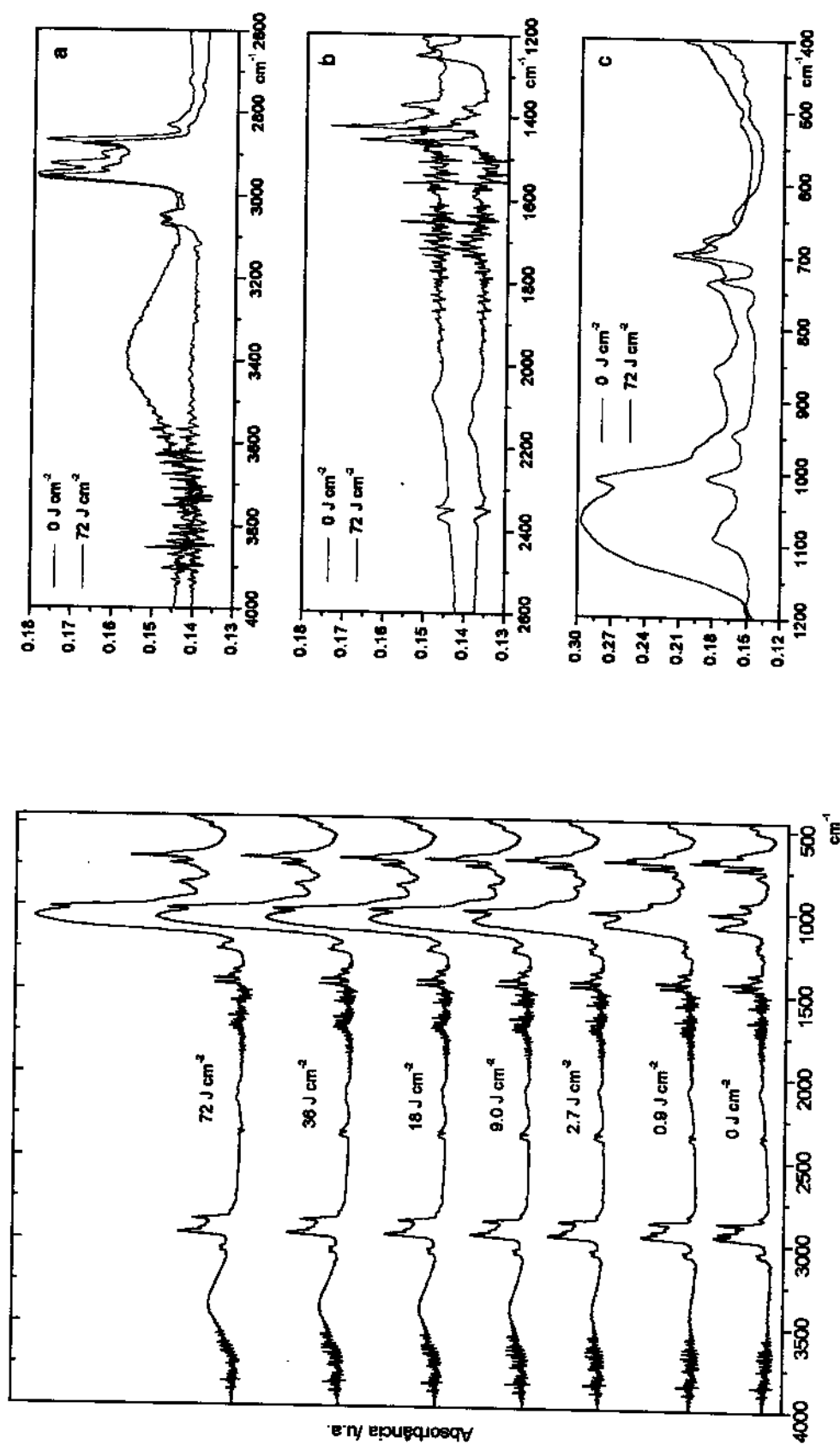


Figura 25. Espectros infravermelho na região de 4000 a 400 cm^{-1} de um filme de $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ de 0,96 μm de espessura, sobre janela de KBr, em função de dose de irradiação (337 nm). Os encartes a, b e c são ampliações dos espectros 0 J cm^{-2} e 72 J cm^{-2} nas regiões de a) 4000 a 2600 cm^{-1} ; b) 2600 a 1200 cm^{-1} ; c) 1200 a 400 cm^{-1} .

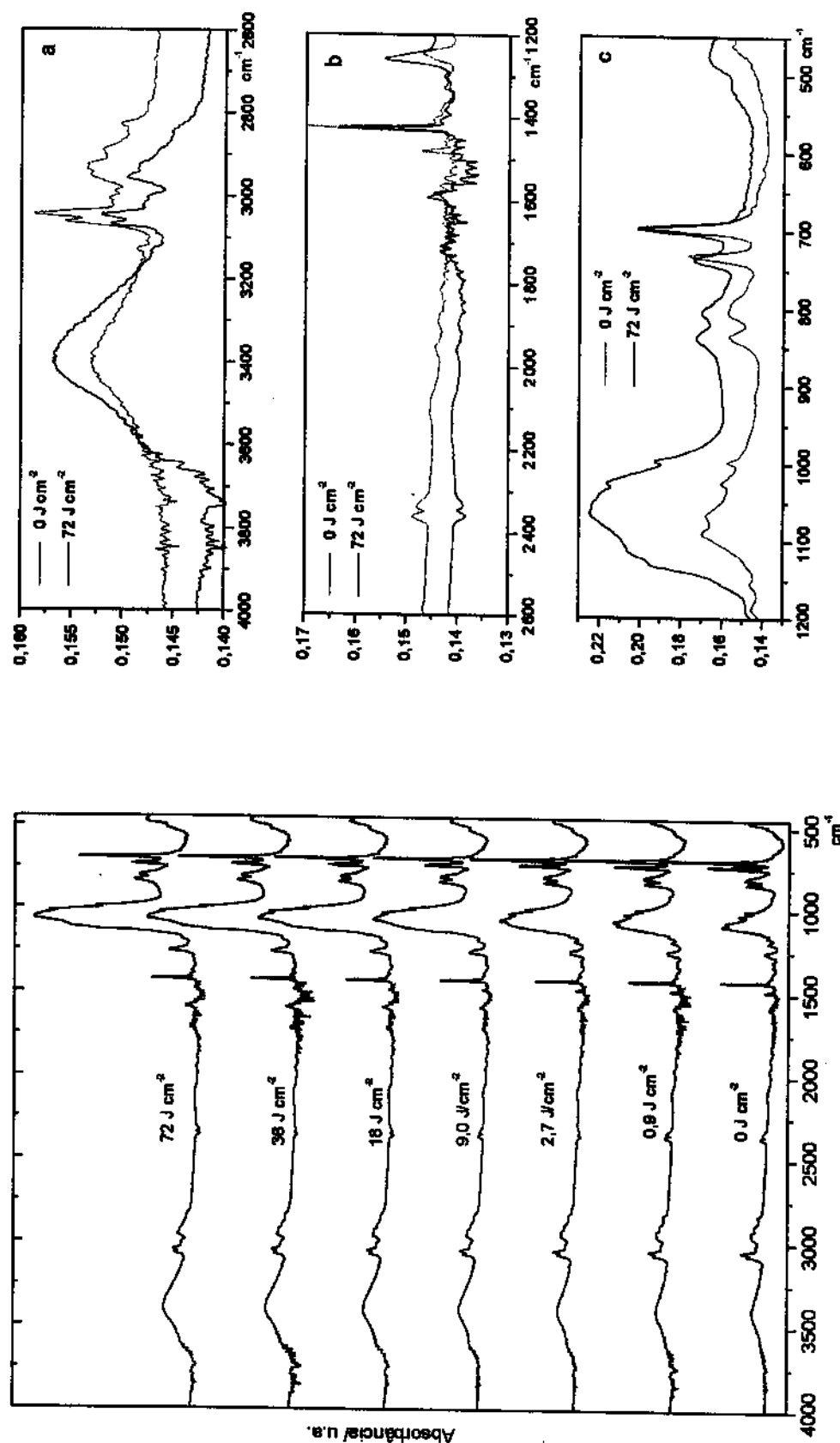


Figura 26. Espectros infravermelho na região de 4000 a 400 cm^{-1} de um filme de $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$ de 0,76 μm de espessura, sobre janela de KBr, em função de dose de irradiação (337 nm). Os encartes a, b e c são ampliações dos espectros 0 J cm^{-2} e 72 J cm^{-2} nas regiões de a) 4000 a 2600 cm^{-1} ; b) 2600 a 1200 cm^{-1} ; e c) 1200 a 400 cm^{-1} .

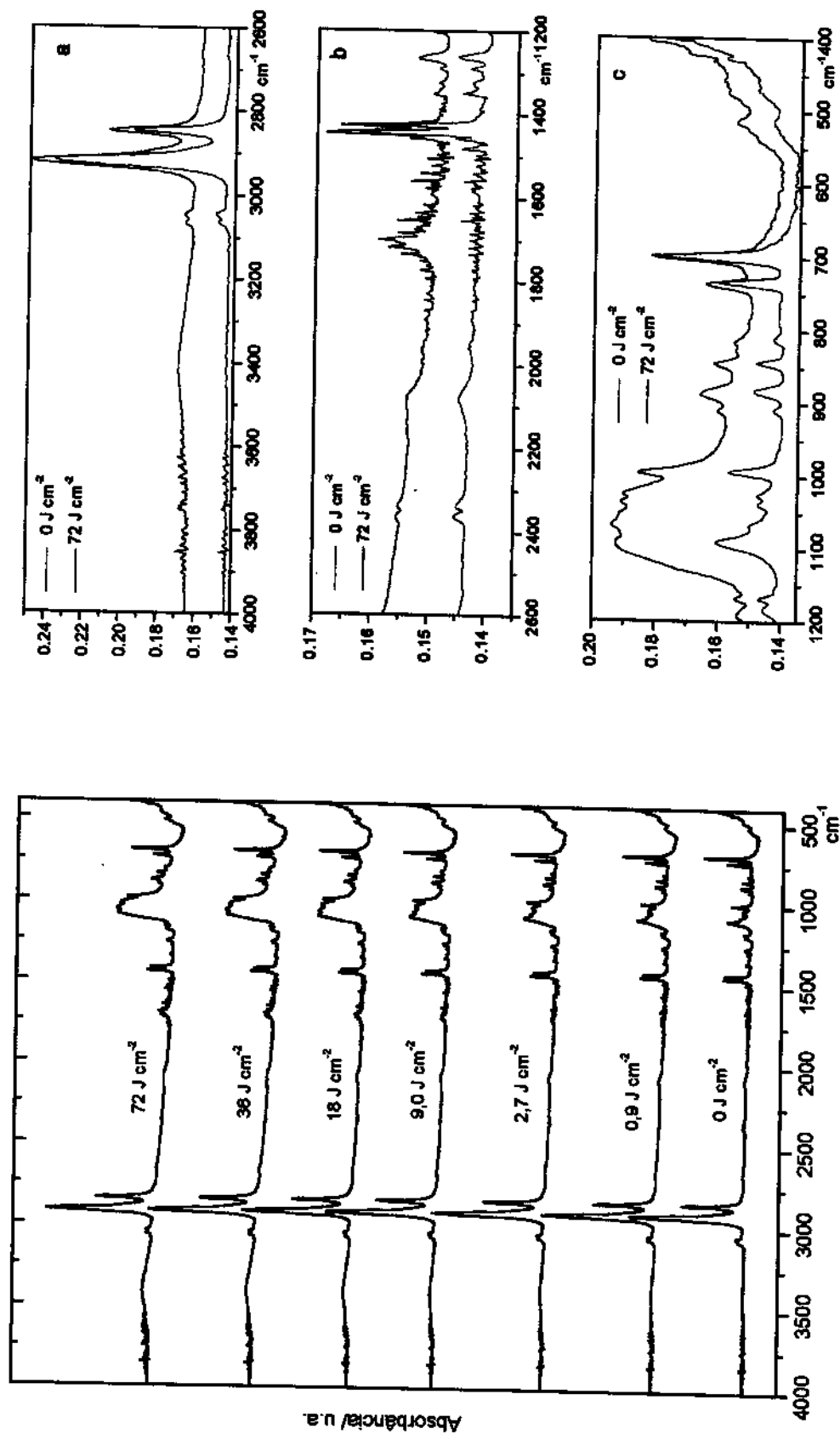


Figura 27. Espectros infravermelho na região de 4000 a 400 cm^{-1} de um filme de $[(\text{SiC-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ de $0,76 \mu\text{m}$ de espessura, sobre janela de KBr, em função de dose de irradiação (337 nm). Os encartes a, b e c são ampliações dos espectros 0 J cm^{-2} e 72 J cm^{-2} nas regiões de a) 4000 a 2600 cm^{-1} ; b) 2600 a 1200 cm^{-1} ; c) 1200 a 400 cm^{-1} .

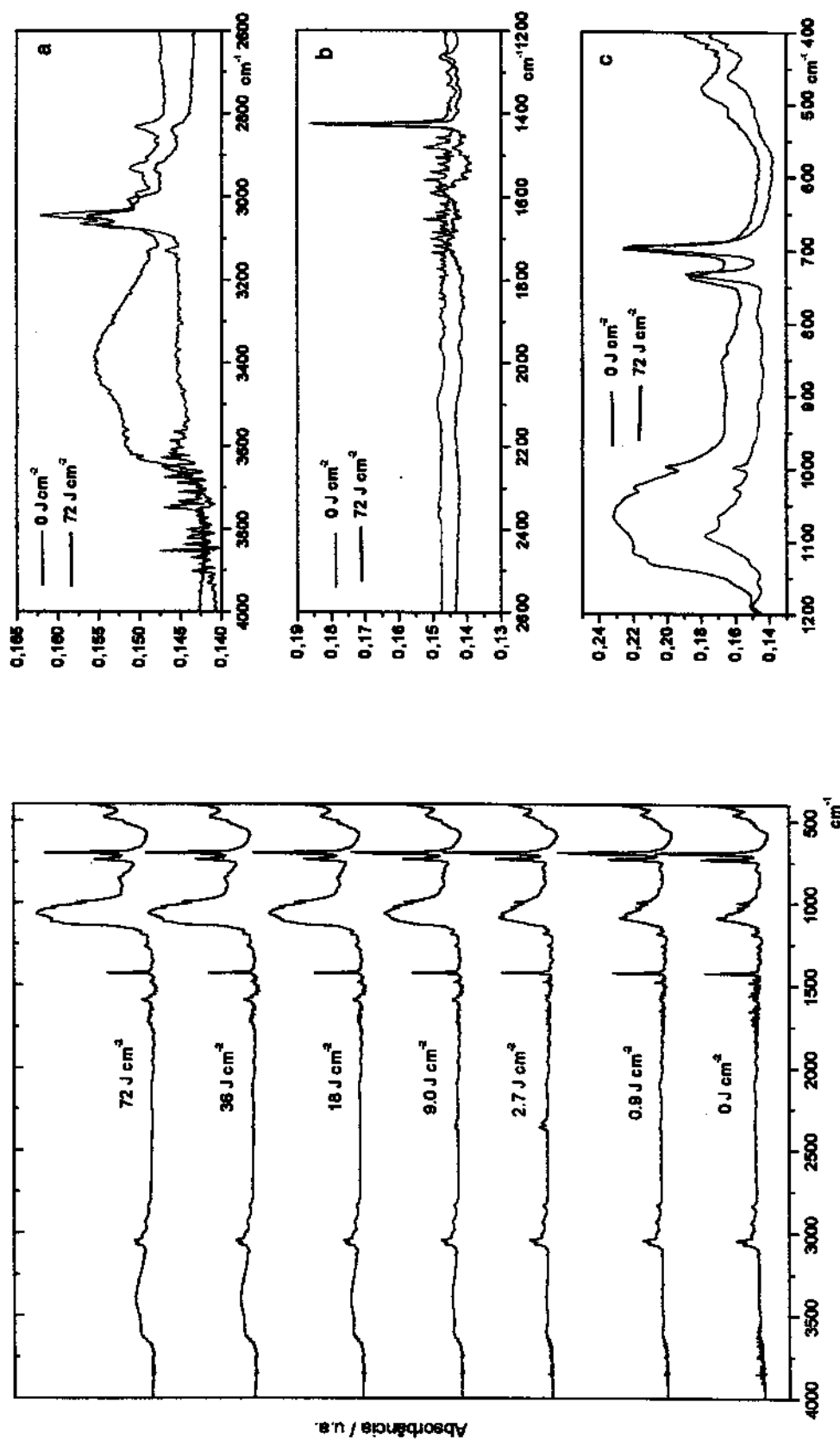


Figura 28. Espectros infravermelho na região de 4000 a 400 cm^{-1} de um filme de $(\text{SiPh})_m$ de $0,76 \mu\text{m}$ de espessura, sobre janela de KBr, em função de dose de irradiação (337 nm). Os encartes a, b e c são ampliações dos espectros 0 J cm^{-2} e 72 J cm^{-2} nas regiões de a) 4000 a 2600 cm^{-1} ; b) 2600 a 1200 cm^{-1} e c) 1200 a 400 cm^{-1} .

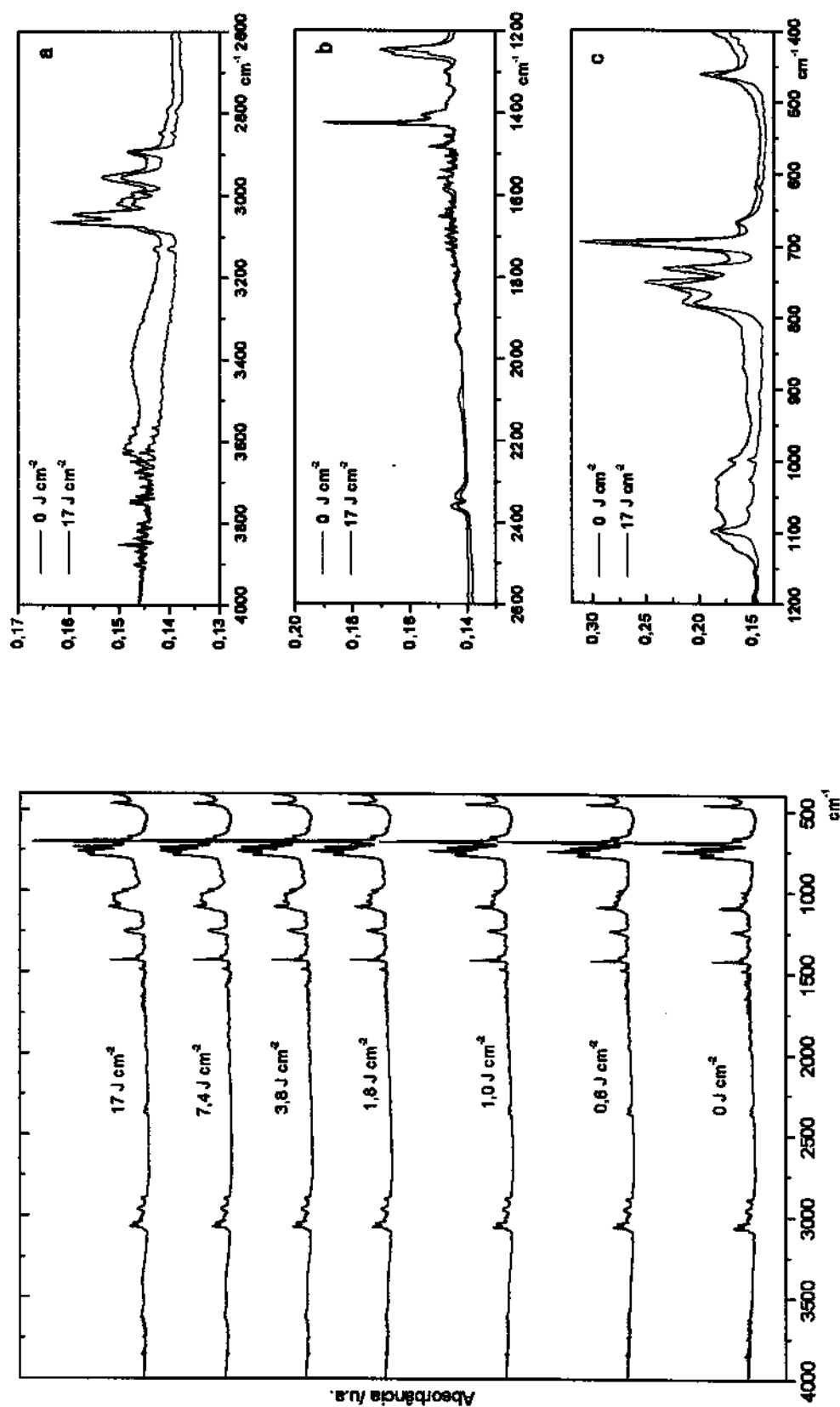


Figura 29. Espectros infravermelho na região de 4000 a 400 cm^{-1} de um filme de $(\text{SiPhMe})_n$ de 1,06 μm de espessura, sobre janela de KBr, em função de dose de irradiação (337 nm). Os encartes a, b e c são ampliações dos espectros 0 J cm^{-2} e 17 J cm^{-2} nas regiões de a) 4000 a 2800 cm^{-1} ; b) 2800 a 1200 cm^{-1} ; c) 1200 a 400 cm^{-1} .

Duas principais alterações espectrais podem ser facilmente constatadas para todos os polímeros estudados:

- aumento progressivo da intensidade e da largura da banda de estiramento assimétrico SiOSi na região de 1000 a 1100 cm^{-1} ;
- aparecimento e/ou aumento progressivo da intensidade e largura da banda de estiramento OH na região de 3750 - 3000 cm^{-1} .

Na **Figura 30**, os espectros IV-FT de filmes do homopolímero $(\text{SiPh})_m$ não irradiado e irradiado em $\lambda > 350\text{nm}$ e $\lambda > 320\text{nm}$, mostram a maior intensidade das bandas de estiramento SiOSi e OH no filme irradiado em menor comprimento de onda. Isto confirma os comentários a respeito dos espectros de absorção UV-vis (item 2.1.1) sobre a maior extensão do processo de fotoxidação em comprimentos de onda mais curtos.

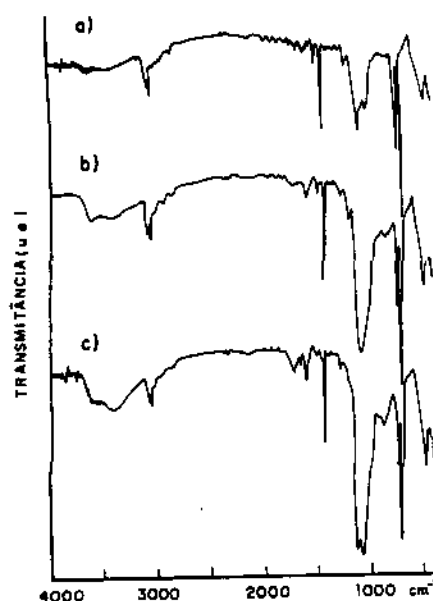


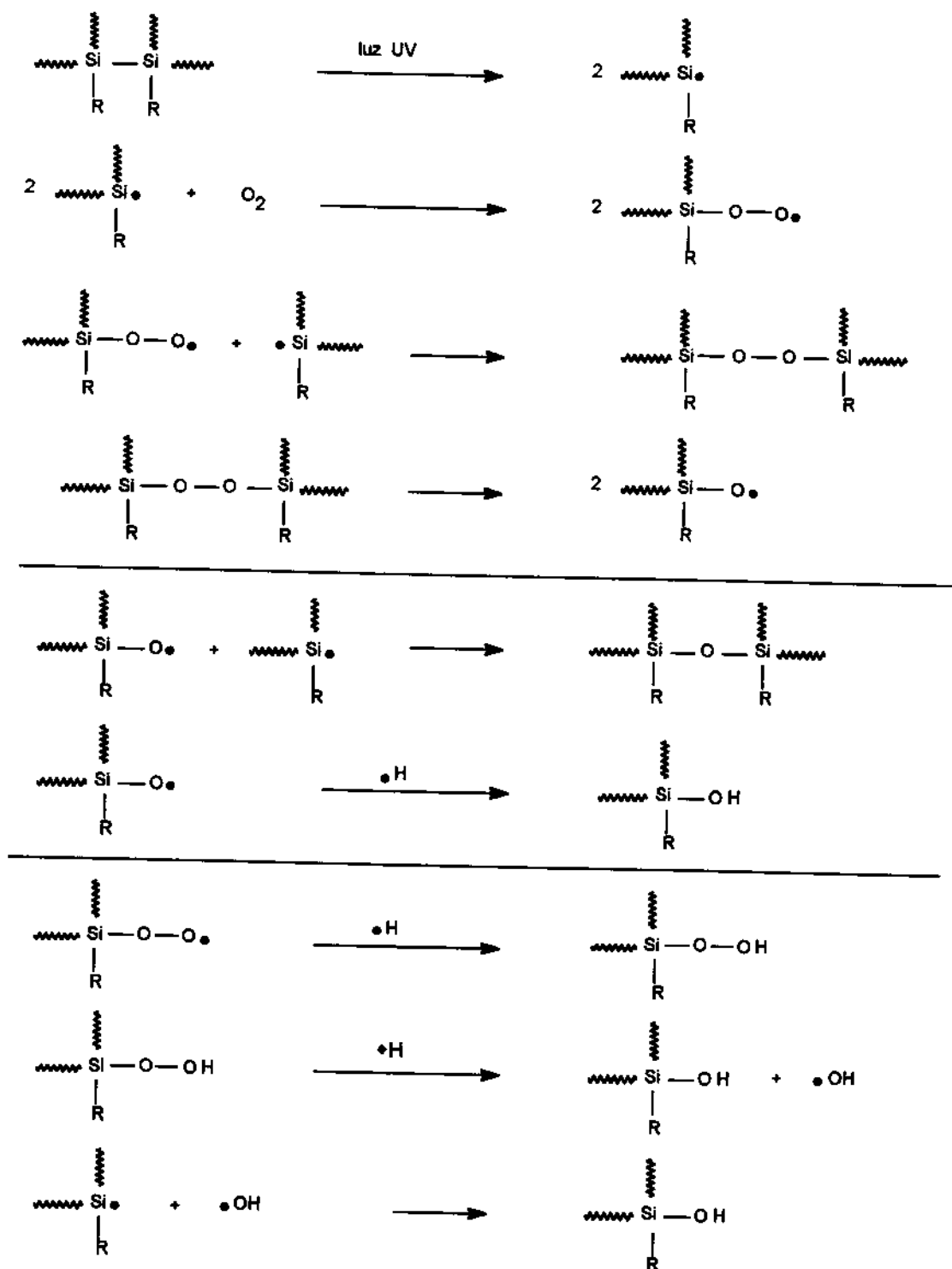
Figura 30. Comparação dos espectros infravermelho dos filmes de $(\text{SiPh})_m$: **a)** antes da irradiação; **b)** após irradiação em $\lambda > 350\text{ nm}$ (150 J cm^{-2}) ; **c)** após irradiação em $\lambda > 320\text{ nm}$ (30 J cm^{-2}).

Para o polissilano linear $(\text{SiPhMe})_n$ esperava-se o aumento nas intensidades das bandas dos estiramento SiOSi e OH, que têm sido atribuídas à formação de grupos siloxano e silanol³⁹, decorrentes da fotoxidação e da degradação da cadeia polimérica, respectivamente. Entretanto, para os polissilanos ramificados a formação de grupos silanol não era esperada, visto que os experimentos descritos para

poli(alquilsilinos), como já mencionado, indicavam a ocorrência de processos de fotoxidação acompanhados exclusivamente da ramificação da estrutura^{50,51,57}. Ao contrário, as alterações espectrais evidenciam que a fotoxidação dos polissilanos ramificados aqui estudados leva à formação de grupos silanol, o que sugere a degradação, pelo menos parcial, da estrutura reticulada inicial. Esta diferença de comportamento pode estar associada à presença, em todos os polímeros estudados, de unidades monoméricas feniladas (Ph) que podem conferir uma maior estabilidade aos grupos silanol e/ou silanodiol do que unidades monoméricas alquiladas. Kabeta e colaboradores⁸⁵ observaram que a massa molar de polissilanos ramificados, diferentes dos aqui estudados, diminui com a irradiação, embora não tão significativamente como nos polissilanos lineares.

Acima de 300 nm, a reação fotoquímica mais importante em polissilanos lineares é a cisão homolítica das ligações Si-Si, gerando radicais silil do tipo $\text{—R}_2\text{Si}^\bullet$ ^{39,116,117}, os quais reagem com o oxigênio molecular (triplete), gerando grupos siloxano e silanol. A formação de $\text{—R}_2\text{SiOH}$ se dá provavelmente através da formação de radicais peróxido do tipo $\text{—R}_2\text{Si-O-O}^\bullet$ ^{124,137}, e da abstração de hidrogênio dos substituintes da cadeia lateral^{39,137}. A abstração de H por radicais peróxido é um fenômeno bastante conhecido em processos de degradação de polímeros orgânicos¹⁵⁸. Além disso, estudos sobre a fotoquímica de polissilanos lineares em solventes orgânicos demonstram que radicais silil $\text{—R}_2\text{Si}^\bullet$ abstraem hidrogênio da cadeia lateral do polímero, e não do solvente^{34,39}. Os processos fotoquímicos de polissilinos e polissilanos ramificados são similares aos dos polissilanos lineares no que se refere à formação de radicais silil⁸⁷ e, portanto, as reações fotoquímicas de abstração de hidrogênio devem ser também similares. Um esquema das prováveis e principais reações fotoquímicas envolvidas no processo de fotoxidação de polímeros de silício pode ser visto no **Esquema 33**.

Uma análise mais cuidadosa dos espectros de cada um dos polímeros indica outras alterações espectrais, como mostra a **Tabela 11**. De um modo geral, as bandas de estiramento C-H e deformação angular CH_2 , CH_3 e Ph diminuem de intensidade e/ou se deslocam para frequências maiores com a irradiação dos filmes poliméricos. Este comportamento pode estar associado a efeitos eletrônicos relacionados à interrupção da conjugação σ decorrente da formação de ligações Si-O-Si^{34,105,159}. O efeito indutivo (I) do oxigênio também pode justificar estas alterações, de forma análoga às observadas na frequência do estiramento Si-H¹⁴¹.



Esquema 33 . Reações prováveis envolvidas na fotoxidação de polímeros de silício.

Entretanto, a diminuição de intensidade dos estiramentos C-H pode estar relacionada à ocorrência de outras reações fotoquímicas^{39,111,124}. Estudos em outros sistemas indicam que radicais silil podem se adicionar a grupos aromáticos^{26,160}, abstrair H de grupos CH₃^{161,162} e sofrer reações de desproporcionamento gerando

silenos (Si=C) altamente reativos^{26,160,163-166}. Além disso, a formação de silanol ocorre através da abstração de hidrogênio^{39,137}.

Tabela 11. Algumas alterações importantes observadas nos espectros infravermelho dos filmes poliméricos irradiados.

Polímero	Algumas alterações espectrais importantes ^{140,141}
$[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ (encartes a,b,c da Figura 25)	• diminuição da intensidade e deslocamento para frequências maiores das bandas de estiramento C-H (Ph) na região de 3050 cm^{-1}; • diminuição de intensidade e deslocamento para frequências maiores das bandas de estiramento simétrico (2900 cm^{-1}) e assimétrico (2926 cm^{-1}) do grupo CH_2; • aparecimento de uma banda de estiramento Si-H na região de 2100 cm^{-1}; • aparecimento de uma absorção em aproximadamente 1700 cm^{-1}, atribuída a estiramento C=O; • deslocamento e alteração na intensidade das bandas em 1250 cm^{-1} e 1233 cm^{-1}, atribuídas à deformação CH (CH_2); • aparecimento de uma banda na região de 858 cm^{-1}, atribuída ao estiramento assimétrico SiO (SiOH); • deslocamento para frequências maiores e alargamento da banda de deformação C-H(Ph) em 736 cm^{-1}; • diminuição da intensidade da banda de "rocking" CH_2/estiramento SiC em 676 cm^{-1}.
$[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$ (encartes a,b,c da Figura 26)	• diminuição da intensidade e deslocamento para frequências maiores das bandas de estiramento C-H (Ph) na região de 3050 cm^{-1} e C-H (CH_3) na região de $2800\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$; • aparecimento de uma absorção em aproximadamente 1710 cm^{-1}, atribuída a estiramento C=O; • diminuição da intensidade da banda de deformação C-H (Ph) em 1427 cm^{-1}; • aumento da intensidade e deslocamento para frequências maiores das bandas na região de 1250 cm^{-1} relativas à deformação C-H (Ph) e/ou deformação simétrica CH (CH_3). • deslocamento para frequências maiores e alargamento da banda de deformação C-H(Ph) e/ou estiramento SiC em 736 e 694 cm^{-1}.
$[(\text{SiC-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ (encarte a,b,c da Figura 27)	• aparecimento de uma absorção em aproximadamente 1710 cm^{-1}, atribuída a estiramento C=O; • deslocamento para frequências maiores e alargamento da banda de deformação C-H(Ph) e/ou estiramento SiC em 736 e 694 cm^{-1}.
$(\text{SiPh})_m$ (encartes a,b,c da Figura 28)	• diminuição da intensidade e deslocamento para frequências maiores das bandas de estiramento C-H (Ph) na região de 3050 cm^{-1}; • aparecimento de uma absorção em aproximadamente 1710 cm^{-1}, atribuída a estiramento C=O; • deslocamento para frequências maiores e alargamento da banda de deformação C-H(Ph) e/ou estiramento SiC em 736 e 694 cm^{-1}; • aparecimento de uma banda larga na região de 850 cm^{-1}, atribuída ao estiramento assimétrico SiO (SiOH).
$(\text{SiPhMe})_n$ (encartes a,b,c da Figura 29)	• alterações nas intensidades relativas e deslocamento para frequências maiores das bandas de deformação C-H (Ph) em 696 e 730 cm^{-1} e das bandas de "rocking" CH_3 em 750 e 780 cm^{-1}.

Uma outra alteração importante é o aparecimento de uma banda em aproximadamente 1700 cm^{-1} , cuja intensidade aumenta progressivamente com a dose de radiação. Esta absorção foi atribuída à formação de pequena quantidade de grupos carbonila ($\text{C}=\text{O}$) no processo de fotoxidação. A geração destes grupos, como consequência da irradiação de polissilanos, é descrita para o caso do poli(bis-m-butoxi-fenilsilano) irradiado em 254 nm, e foi interpretada como sendo proveniente da cisão da cadeia alquílica ligada ao grupo fenila¹⁶⁷. Não é necessário, porém, considerar a cisão homolítica de ligações C-C para justificar a formação de carbonilas. Uma outra reação possível seria a transferência intramolecular de hidrogênio de um radical silil para outro e a geração de uma dupla ligação silício-carbono, ou seja, de um sileno, que posteriormente reage com oxigênio, gerando carbonilas²².

A formação de carbonilas e outras possíveis modificações estruturais, como ramificação via substituinte orgânico, são alterações menores em comparação com a grande quantidade de grupos siloxano e silanol formados na irradiação dos filmes poliméricos. Logo, as propriedades físicas dos filmes devem refletir, principalmente, a quantidade destes últimos grupos gerados no processo de fotoxidação.

2.2.2. Estimativa da quantidade de oxigênio incorporada nos filmes irradiados

O fato dos filmes dos polissilanos ramificados gerarem na fotoxidação além de grupos siloxano, grupos silanol, sugeriu, como já mencionado, uma certa degradação da estrutura ramificada inicial. Para verificar a extensão dessa degradação, bem como para analisar a quantidade de oxigênio incorporada nos filmes poliméricos estudados, foi proposto um método de análise no infravermelho, o qual foi detalhadamente descrito no Capítulo II, item 3.4.

As concentrações de grupos SiOSi e SiOH formados na irradiação dos filmes foram estimadas a partir do aumento da área das bandas do estiramento assimétrico SiOSi e do estiramento O-H, da espessura dos filmes, e dos valores de ϵ_{OH} e ϵ_{SiOSi} , determinados para padrões de silanóis e polissiloxanos, respectivamente.

Como este método baseou-se na consideração de que os coeficientes de absorção molar integrados para os modos SiOH e SiOSi podem ser transferidos de outros compostos, algumas observações quanto às características das absorções dos padrões utilizados e dos filmes poliméricos se fazem pertinentes. Os padrões de silanol ($\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ e $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me}_2\text{SiOH})_2$) em solução de acetona, produziram bandas

OH com máximos em 3450 cm^{-1} com larguras à meia altura de 280 cm^{-1} , aproximadamente. As duas amostras de polissiloxanos $((\text{Me}_2\text{SiO})_x)$, tanto em acetona, como em diclorometano, apresentaram bandas SiOSi com máximos em 1056 cm^{-1} e larguras a meia altura de 125 cm^{-1} , aproximadamente. Estas características não diferiram significativamente daquelas observadas nos filmes irradiados, que apresentaram bandas OH com máximos em 3400 cm^{-1} e larguras a meia altura de aproximadamente 300 cm^{-1} , e bandas SiOSi com máximos em cerca de 1060 cm^{-1} e larguras a meia altura de aproximadamente 140 cm^{-1} .

Devido a essas similaridades, considerou-se uma boa aproximação utilizar os valores de ϵ_{OH} e ϵ_{SiOSi} dos padrões, para estimar as concentrações de grupos SiOH e SiOSi nos filmes irradiados. Além disso, na literatura existem exemplos da utilização do padrão difenilsilanodiol $(\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2)$ em estimativas da concentração de grupos SiOH em siliconas metiladas¹³⁷. Kabeta e colaboradores⁸⁵, num estudo semelhante ao realizado neste trabalho, também consideraram que o coeficiente de absorção SiOSi independe do grau de oxidação dos polímeros e dos substituintes orgânicos.

Para avaliar o método de análise infravermelho, confrontou-se a quantidade de oxigênio incorporada em filmes do polímero $(\text{SiPh})_m$, síntese 2, utilizando-se um método gravimétrico, como foi descrito no Capítulo II, item 3.4.4. Os resultados estão resumidos na **Tabela 12**.

Tabela 12. Comparação da quantidade de oxigênio (C_o) incorporada na irradiação de filmes de $(\text{SiPh})_m$, utilizando o método gravimétrico e o infravermelho.

	Método Infravermelho	Método Gravimétrico
C_o	$5,2 \times 10^{-15}\text{ mol } \mu\text{m}^{-3}$	$5,5 \times 10^{-15}\text{ mol } \mu\text{m}^{-3}$

Filmes do polímero $(\text{SiPh})_m$, $1,25\mu\text{m}$, irradiados em 337 nm (laser de N_2 , 1 MW , 20 Hz), e dose de 48 J cm^{-2} .

O confronto entre os métodos gravimétrico e infravermelho mostrou concordância significativa, dentro de 5%, aproximadamente. Entretanto, deve-se lembrar que esses resultados não podem ser comparados aos que serão apresentados a seguir, visto que o polímero utilizado neste confronto de métodos já apresentava um considerável grau de oxidação.

Através do método de análise infravermelho puderam ser estimados os seguintes parâmetros do processo de fotoxidação:

- aumento da concentração de grupos SiOSi (C_{SiOSi});
- aumento da concentração de grupos SiOH (C_{SiOH});
- quantidade de oxigênio incorporada (C_o), como sendo $C_{\text{SiOSi}} + C_{\text{SiOH}}$;
- razão entre grupos SiOSi e SiOH, como sendo $C_{\text{SiOSi}}/C_{\text{SiOH}}$.

As Tabelas 13 a 17 mostram esses parâmetros para os polímeros $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$, $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe})_2]$, $[(\text{SiC-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$, $(\text{SiPh})_m$ e $(\text{SiPhMe})_n$, respectivamente. Com estes dados construiu-se gráficos de C_{SiOSi} , C_{SiOH} e C_o em função da dose de radiação, os quais podem ser vistos, respectivamente, nas Figuras 31 a 33.

Tabela 13. Alguns parâmetros do processo de fotoxidação do filme do copolímero $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ irradiado em 337 nm.

Dose (J cm ⁻²)	$C_{\text{SiOSi}} \times 10^{15}$ (mol μm ⁻³)	$C_{\text{SiOH}} \times 10^{15}$ (mol μm ⁻³)	$C_o \times 10^{15}$ (mol μm ⁻³)	Razão $C_{\text{SiOSi}}/C_{\text{SiOH}}$
0,9	2,6	0,57	3,2	4,6
2,7	4,7	1,3	6,0	3,6
9,0	6,4	2,2	8,6	2,9
18	7,5	2,8	10	2,7
36	8,2	3,2	11	2,6
72	8,8	4,0	13	2,2

Tabela 14. Alguns parâmetros do processo de fotoxidação do filme do copolímero $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe})_2]$ irradiado em 337 nm.

Dose (J cm ⁻²)	$C_{\text{SiOSi}} \times 10^{15}$ (mol μm ⁻³)	$C_{\text{SiOH}} \times 10^{15}$ (mol μm ⁻³)	$C_o \times 10^{15}$ (mol μm ⁻³)	Razão $C_{\text{SiOSi}}/C_{\text{SiOH}}$
0,9	0,68	0,32	1,0	2,1
2,7	1,4	0,60	2,0	2,3
9,0	2,7	1,2	3,8	2,3
18	3,4	1,7	5,0	2,0
36	3,9	2,2	6,1	1,8
72	4,3	2,6	6,9	1,7

Tabela 15. Alguns parâmetros do processo de fotoxidação do filme do copolímero $[(\text{SiC-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ irradiado em 337 nm.

Dose (J cm ⁻²)	$C_{\text{SiOSi}} \times 10^{15}$ (mol μm ⁻³)	$C_{\text{SiOH}} \times 10^{15}$ (mol μm ⁻³)	$C_o \times 10^{15}$ (mol μm ⁻³)	Razão $C_{\text{SiOSi}}/C_{\text{SiOH}}$
0,9	1,2	0,32	1,5	3,8
2,7	1,7	0,36	2,1	4,7
9,0	2,5	0,60	3,1	4,2
18	3,3	0,96	4,3	3,4
36	3,9	1,4	5,3	2,8
72	4,3	1,6	5,9	2,7

Tabela 16. Alguns parâmetros do processo de fotoxidação do filme do polímero $(\text{SiPh})_m$.

Dose (J cm ⁻²)	$C_{\text{SiOSi}} \times 10^{15}$ (mol μm ⁻³)	$C_{\text{SiOH}} \times 10^{15}$ (mol μm ⁻³)	$C_o \times 10^{15}$ (mol μm ⁻³)	Razão $C_{\text{SiOSi}}/C_{\text{SiOH}}$
0,9	0,61	0,19	0,80	3,2
2,7	1,5	0,46	2,0	3,3
9,0	3,5	1,3	4,8	2,7
18	4,7	1,7	6,4	2,8
36	5,7	2,5	8,2	2,3
72	6,5	3,1	9,6	2,1

Tabela 17. Alguns parâmetros do processo de fotoxidação do filme do polímero $(\text{SiPhMe})_n$ irradiado em 337 nm.

Dose (J cm ⁻²)	$C_{\text{SiOSi}} \times 10^{15}$ (mol μm ⁻³)	$C_{\text{SiOH}} \times 10^{15}$ (mol μm ⁻³)	$C_o \times 10^{15}$ (mol μm ⁻³)	Razão $C_{\text{SiOSi}}/C_{\text{SiOH}}$
0,6	0,27	0,06	0,33	4,5
1,0	0,42	0,14	0,56	3,0
1,8	0,59	0,34	0,93	1,7
3,8	0,91	0,45	1,4	2,0
7,4	1,2	0,52	1,7	2,3
17,0	1,4	0,52	1,9	2,7

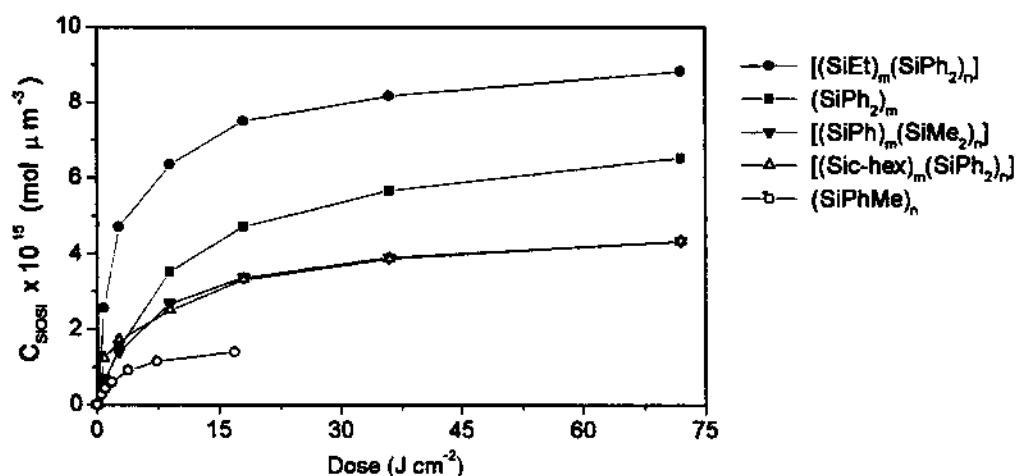


Figura 31. Gráfico do aumento na concentração de grupos SiOSi em função da dose de irradiação dos filmes poliméricos em 337 nm.

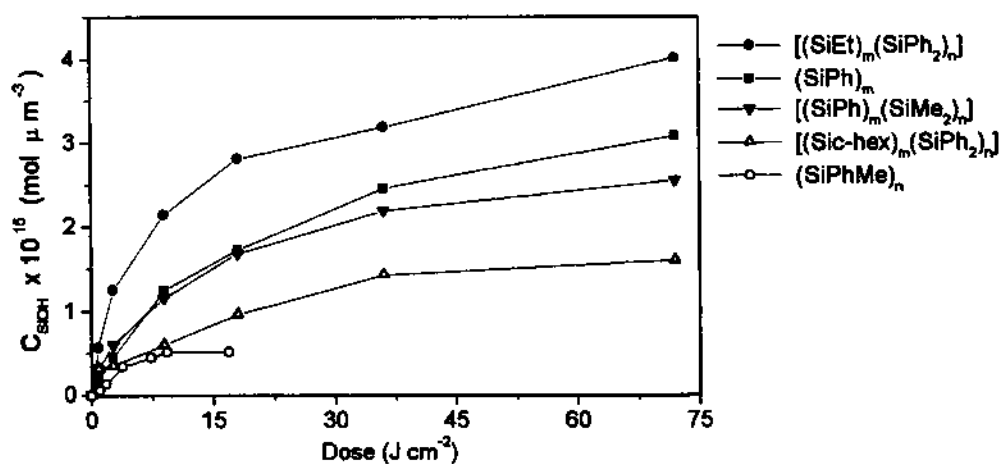


Figura 32. Gráfico do aumento da concentração de grupos SiOH em função da dose de irradiação dos filmes poliméricos em 337 nm.

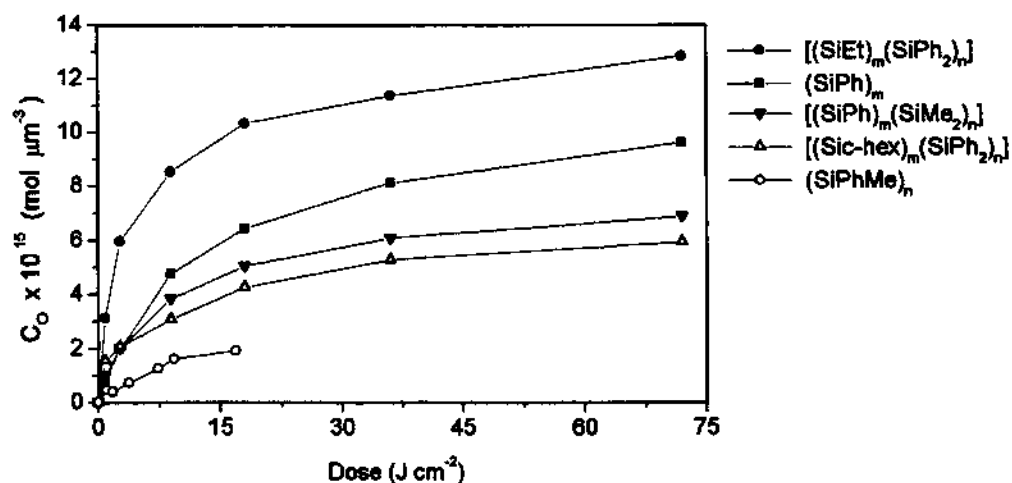


Figura 33. Gráfico do aumento da concentração de oxigênio em função da dose de irradiação dos filmes poliméricos em 337 nm.

Através da análise das Tabelas 13 a 17 e das Figuras 31 a 33, pode-se enumerar algumas conclusões importantes:

- (i) Cada filme incorporou, no final do processo de foto-oxidação, uma quantidade diferente de oxigênio (Figura 33), sendo que os polissilanos ramificados incorporaram uma maior quantidade do que o linear. Ainda, os polímeros $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ e $(\text{SiPh})_m$ incorporaram uma maior quantidade de oxigênio que $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$ e $[(\text{Sic-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$. Resumindo, a quantidade de oxigênio incorporada seguiu a seguinte ordem:

$$[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n] > (\text{SiPh})_m > [(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n] \sim [(\text{Sic-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n] > (\text{SiPhMe})_n$$

Esta ordem coincide aproximadamente com a ramificação m/n ($\text{RSi}^1\text{R}^2\text{RSi}$) dos polímeros, ou seja, com a quantidade de unidades trifuncionais, que é a seguinte:

	$(\text{SiPh})_m$	$[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$	$[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$	$[(\text{Sic-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$	$(\text{SiPhMe})_n$
m/n	1,0/0	0,85/0,25	0,75/0,25	0,75/0,25	0/1,0

Kabeta e colaboradores⁸⁵ mostraram que o aumento da área da banda SiOSi no final da foto-oxidação de filmes de $[(\text{SiPh})_m(\text{Sic-hexMe})_n]$ é tanto maior quanto maior a ramificação do copolímero. Apesar do fato desses autores não terem feito estimativas da quantidade de oxigênio incorporada, nem considerado a formação de silanol, seus resultados seguem as mesmas tendências verificadas para os polímeros aqui estudados.

- (ii) A incorporação de oxigênio (Figuras 31 a 33) parece ocorrer em duas etapas, uma mais rápida e outra mais lenta, de maneira similar ao observado no acompanhamento do processo de oxidação por espectroscopia UV-vis.

- (iii) A formação de silanol (Figura 32) parece ser concomitante à formação de siloxano (Figura 31), visto a semelhança nas correspondentes cinéticas de formação. Isto é um indicativo de que os grupos SiOH são também formados por processos fotoquímicos envolvendo a cisão homolítica de ligações Si-Si. Entretanto, observa-se que nas doses maiores, quando a C_{SiOSi} quase atingiu a saturação, a C_{SiOH} continuou aumentando. Isto é mais evidente para os polímeros mais ramificados $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ e $(\text{SiPh})_m$. Apesar da C_{SiOH}

possuir uma incerteza significativa quando a concentração de silanol é muito baixa, devido à baixa razão sinal/ruído da banda SiOH no início da fotoxidação, este comportamento pode estar associado ao processo fotoquímico se for considerado que os grupos silanol são formados a partir de radicais Si-O-O•, através da abstração de hidrogênio dos grupos orgânicos. No início da fotoxidação são formados muitos radicais silil ($\equiv\text{Si}\cdot$), de modo que a formação de grupos SiOSi é favorecida. Nos estágios finais do processo fotoquímico, uma pequena quantidade de radicais silil é formada, o que pode favorecer a abstração de hidrogênio.

- (iv) A razão $C_{\text{SiOSi}}/C_{\text{SiOH}}$ no final do processo de fotoxidação não variou significativamente entre os polímeros, ficando na faixa de 1,7 a 2,7. Isto significa que do total de oxigênio incorporado, aproximadamente 63 a 73 % foi na forma de grupos SiOSi e, aproximadamente 37 a 27% na forma de SiOH. Pode-se também estimar que das ligações Si-Si rompidas, 15 a 23% geraram grupos silanol. Esses resultados não indicam, necessariamente, uma diminuição da massa molar dos polímeros pois a estrutura é ramificada, mas, demonstram que a estrutura inicial não é mantida.

O que mais chamou a atenção nesses resultados foi o fato de cada filme polimérico ter incorporado uma quantidade diferente de oxigênio e, ainda, de que estas quantidades terem seguido aproximadamente a mesma ordem da ramificação dos polímeros.

Deste modo, pode-se admitir que a quantidade de oxigênio incorporada em cada um dos filmes deve estar relacionada à quantidade de ligações Si-Si rompidas e fotoxidadas, já que o comprimento de onda de irradiação (337 nm) não é capaz de oxidar totalmente os polímeros⁵⁷. Ainda, a quantidade de ligações Si-Si fotoxidadas deve refletir a quantidade ou concentração inicial de ligações Si-Si no filme e também a porcentagem ou fração dessa quantidade que é efetivamente fotoxidada. Tendo em vista esses aspectos, três hipóteses foram levantadas para explicar as diferenças na quantidade de oxigênio incorporada no final do processo de oxidação, com diferenças sutis entre elas, que são as seguintes:

- A concentração inicial de ligações Si-Si foi a mesma para todos os filmes, mas a fração de ligações Si-Si fotoxidadas variou entre eles. Assim, as diferenças observadas na quantidade de oxigênio incorporada poderiam ser atribuídas às diferenças no grau de oxidação dos filmes, ou seja, ao fato de um polímero ter oxidado mais do que o outro, nas mesmas condições experimentais.
- A concentração inicial de ligações Si-Si não foi a mesma para todos os filmes, mas a fração de ligações Si-Si fotoxidadas não variou entre eles. Assim, as diferenças observadas na quantidade de oxigênio incorporada poderiam ser atribuídas às diferenças na concentração inicial de ligações Si-Si nos filmes.
- Tanto a concentração inicial de ligações Si-Si, como a fração destas ligações fotoxidadas variaram entre os filmes. Assim, as diferenças observadas na quantidade de oxigênio incorporada poderiam ser atribuídas tanto às diferenças na concentração inicial de ligações Si-Si, como às diferenças no grau de oxidação dos filmes.

Com objetivo de verificar qual das hipóteses acima melhor explicaria os resultados obtidos, procurou-se estimar a concentração de ligações Si-Si nos filmes, a partir dos espectros de absorção UV-vis dos polímeros obtidos, em solução, e na forma de filme. A partir dessas estimativas pode-se também avaliar e comparar o grau de oxidação dos filmes. Esses resultados estão detalhadamente descritos no item que se segue.

2.3. Considerações sobre a quantidade de oxigênio incorporada na fotoxidação dos filmes poliméricos

Neste item será inicialmente descrita a metodologia empregada para estimar a densidade dos filmes não irradiados, na forma de concentração molar de unidades monoméricas ou de átomos de silício, e na forma de concentração molar de ligações Si-Si. A porcentagem de ligações Si-Si fotoxidadas e o grau de oxidação dos filmes poliméricos no final do processo de fotoxidação, serão também apresentados. Os resultados obtidos serão discutidos em função das características dos polímeros, e relacionados com a quantidade de oxigênio incorporada nos filmes.

2.3.1. Estimativa da densidade dos filmes poliméricos

A estimativa da concentração de ligações Si-Si ($C_{\text{Si-Si}}$) nos filmes não irradiados baseou-se na consideração de que os coeficientes de absortividade dos polímeros em solução e no filme, na região do ultravioleta-visível, serem semelhantes. Esta aproximação foi considerada, visto que não foram observadas diferenças significativas nos perfis dos espectros das soluções e dos respectivos filmes poliméricos.

Inicialmente, foi calculada a concentração molar de unidades monoméricas, ou de átomos de silício (C_{Si}) de cada filme, a partir da razão entre o coeficiente de absorção (α) do filme e o coeficiente de absortividade por mol de átomos de silício (ϵ_{Si}) da solução, ambos integrados na região de 337 a 450 nm, de acordo com a **Equação 15**.

$$C_{\text{Si}} = \frac{\overline{\alpha}}{\overline{\epsilon}_{\text{Si}}} \quad (\text{Equação 15})$$

onde,

C_{Si} -Concentração molar de unidades monoméricas ou de átomos de silício no filme não irradiado.

$\overline{\alpha}$ -Coeficiente de absorção do filme, integrado na região de 337 a 450 nm. Este coeficiente foi obtido dividindo-se a absorbância dos filmes por sua espessura.

$\overline{\epsilon}_{\text{Si}}$ -Coeficiente de absortividade por mol de átomos de silício das soluções poliméricas, integrado na região de 337 nm a 450 nm.

A integração a partir de 337 nm foi escolhida pelo fato de ser o comprimento de onda utilizado na irradiação dos filmes e, portanto, é a região onde os grupos cromóforos absorvem.

Nas **Figuras 34 e 35** podem ser verificados os espectros UV-vis da soluções ($\epsilon_{\text{Si}} \times \lambda$) e dos filmes não irradiados ($\alpha \times \lambda$), respectivamente.

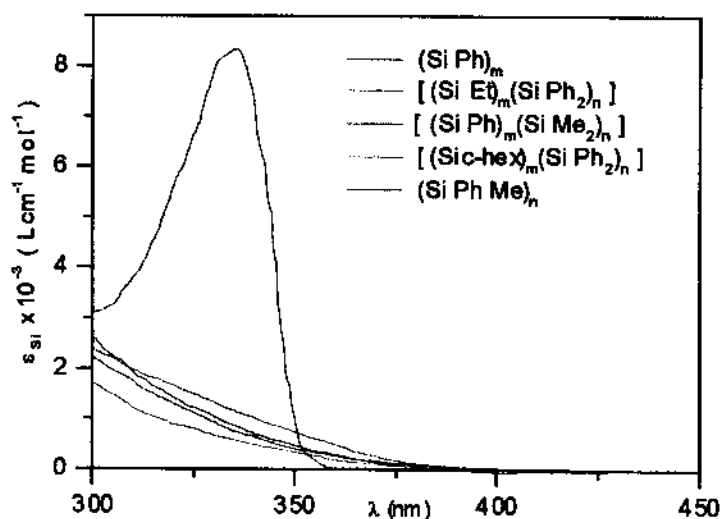


Figura 34. Espectros de absorção UV-vis ($\epsilon_{\text{Si}} \times \lambda$) dos polímeros na região de 300 a 450 nm, em solução de THF, à temperatura ambiente.

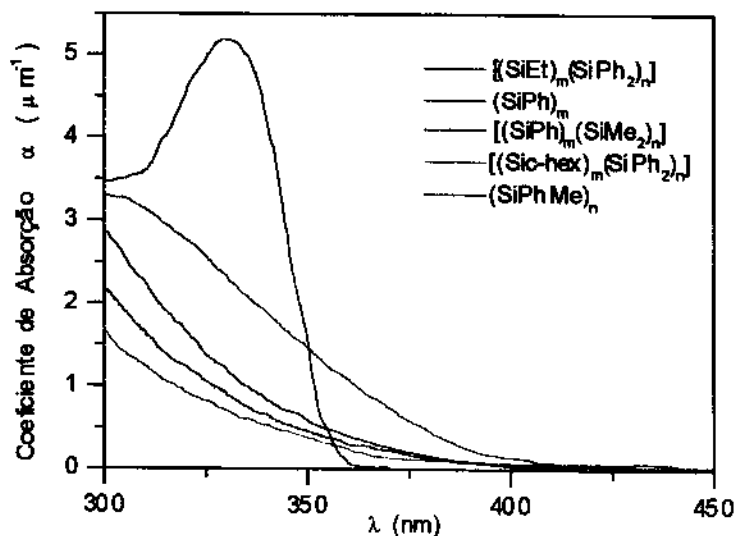


Figura 35. Espectros de absorção UV-vis ($\alpha \times \lambda$) dos filmes poliméricos, na região de 300 a 450 nm, à temperatura ambiente.

A concentração molar de ligações Si-Si (C_{SiSi}) nos filmes não irradiados foi calculada multiplicando-se a C_{Si} de cada filme, pelo respectivo número médio de ligações Si-Si por unidade monomérica (z), de acordo com a **Equação 16**, lembrando-se que os valores de z foram determinados a partir dos espectros de RMN ^1H , e descritos no item 1.8. deste Capítulo.

Vale ressaltar que a “suspeita” de que os filmes poderiam ter densidades diferentes e, portanto, diferentes valores de C_{Si} e C_{SiSi} , surgiu após a realização dos

experimentos de fotoxidação, e através da análise dos resultados obtidos nas medidas de modulação de índice de refração e de relevo, os quais serão descritos posteriormente. Portanto, este método de estimativa de densidade surgiu da necessidade de se verificar as possíveis diferenças após todos os experimentos terem sido realizados, de forma que os resultados são produto de uma única análise de cada polímero.

$$C_{SiSi} = C_{Si} \cdot Z \quad (\text{Equação 16})$$

onde,

C_{SiSi} - Concentração molar de ligações Si-Si no filme não irradiado;

C_{Si} - Concentração molar de unidades monoméricas ou de átomos de silício no filme não irradiado;

z - Número médio de ligações Si-Si por unidade monomérica.

$$z = (\text{fração molar RSi}) \cdot 1,5 + (\text{fração molar } ^1R^2\text{RSi} + \text{fração molar RSiOR}) \cdot 1,0$$

A Tabela 18 mostra os resultados das estimativas de C_{Si} e C_{SiSi} , juntamente aos dados de composição e coeficientes de absorção integrados. Pode-se verificar que as concentrações molares de unidades monoméricas (C_{Si}) e de ligações Si-Si (C_{SiSi}) variaram em função do polímero. Embora esses valores possam ter desvios de até 15%, devido principalmente às medidas de espessura, conclui-se, por exemplo, que as diferenças observadas entre o copolímero $[(SiEt)_m(SiPh_2)_n]$ e os polímeros $[(SiPh)_m(SiMe_2)_n]$, $[(SiC\text{-}hex)_m(SiPh_2)_n]$ e $(SiPhMe)_n$ são superiores ao desvio considerado.

Tabela 18. Estimativa da concentração de átomos de silício e de ligações SiSi nos filmes poliméricos.

Polímero	Composição m/n	z	$\bar{\alpha}$ (μm^{-1})	$\bar{\epsilon}_{Si}$ $\times 10^{-4}$ ($Lcm^{-1} mol^{-1}$)	C_{Si} $\times 10^{15}$ ($mol \mu m^{-3}$)	C_{SiSi} $\times 10^{15}$ ($mol \mu m^{-3}$)
$[(SiEt)_m(SiPh_2)_n]$	0,85/0,15	1,38	58	2,62	22	31
$(SiPh)_m$	1,0/0,0	1,40	24	1,40	17	24
$[(SiPh)_m(SiMe_2)_n]$	0,75/0,25	1,30	20	1,56	13	17
$[(SiC\text{-}hex)_m(SiPh_2)_n]$	0,75/0,25	1,36	15	1,21	13	17
$(SiPhMe)_n$	0,0/1,0	1,00	49	6,70	7,3	7,3

A concentração de unidades monoméricas (C_{Si}) nos filmes deve refletir as características estruturais das moléculas poliméricas, tais como: grau de ramificação, conformação e natureza, quantidade e volume dos substituintes orgânicos. Essas características determinam o volume molecular, o número de átomos de silício por unidade de volume e o empacotamento das moléculas poliméricas.

Pode-se observar ainda que os filmes dos polissilanos ramificados apresentaram valores de C_{Si} significativamente superiores ao do polissilano linear $(SiPhMe)_n$. Este comportamento pode ser atribuído a pelo menos dois fatores. Um deles se baseia no fato dos polissilanos ramificados possuírem estruturas do tipo gaiola ("cage") que, provavelmente, concentram um maior número de átomos de silício por unidade de volume que o polímero de estrutura linear. O outro fator refere-se ao número de grupos orgânicos substituintes em relação ao número de átomos de silício, que é menor para os polissilanos ramificados, permitindo, provavelmente, um empacotamento mais eficiente das moléculas nos filmes. Outros fatores, além do grau de ramificação e do número de substituintes orgânicos por unidade de volume, podem estar envolvidos, tais como a conformação, a natureza e o volume dos substituintes orgânicos.

Algumas considerações podem ser feitas ao se comparar os valores de C_{Si} dos filmes dos polissilanos ramificados.

A C_{Si} no filme de $[(SiEt)_m(SiPh_2)_n]$ foi significativamente maior do que no filme de $[(SiPh)_m(SiMe_2)_n]$, resultado que pode ser entendido, observando-se os valores m/n , z e ao maior grau de ramificação do primeiro, o que confere um maior número de átomos de silício por unidade de volume.

As C_{Si} estimadas para os copolímeros $[(Si-c-hex)_m(SiPh_2)_n]$ e $[(SiPh)_m(SiMe_2)_n]$ foram idênticas, embora, comparando-se seus valores de z , este último seja menos ramificado. Este resultado pode estar relacionado à presença dos grupos volumosos ciclo-hexila.

O valor de C_{Si} para o $(SiPh)_m$ foi inferior ao obtido para o $[(SiEt)_m(SiPh_2)_n]$ apesar do primeiro apresentar um maior grau de ramificação, o que pode possivelmente estar relacionado ao arranjo mais aberto da rede de $(SiPh)_m$ ou a fatores relacionados à natureza e ao volume do grupo fenila substituinte.

Como discutido acima, a concentração de unidades monoméricas ou de átomos de silício (C_{Si}) variou entre os polímeros, de acordo com o grau de ramificação e o substituinte orgânico. A concentração de ligações Si-Si (C_{Si-Si}) nos

filmes, por sua vez, deve refletir a C_{Si} , mas também o grau de ramificação, representado pelos valores de z . Assim, as mesmas tendências observadas para C_{Si} , foram também constatadas para C_{SiSi} .

2.3.2. Estimativa do grau de oxidação dos filmes poliméricos irradiados

De acordo com o que já foi discutido anteriormente, a quantidade de oxigênio incorporada nos filmes no final do processo de fotoxidação poderia estar refletindo a concentração inicial de ligações Si-Si (C_{SiSi}), bem como a fração destas ligações que estariam sendo oxidadas, ou seja, o grau de oxidação dos filmes. Constatou-se que, de fato, os filmes dos diferentes polímeros estudados possuem concentrações de ligações Si-Si distintas. Porém, é ainda necessário verificar se a fração ou porcentagem de ligações Si-Si fotoxidadas e o grau de oxidação dos filmes também variaram.

Com o objetivo de estimar esses parâmetros, utilizou-se os valores de C_{SiSi} obtidos através dos espectros UV-vis, e os valores de C_{SiOSi} e C_{SiOH} determinados pelo método de análise infravermelho.

A **Equação 17** ilustra o cálculo da porcentagem de ligações Si-Si fotoxidadas (FO) nos filmes poliméricos.

$$FO(\%) = \frac{C_{SiSi}^{FO}}{C_{SiSi}} \times 100 = \frac{C_{SiOSi} + 1/2 C_{SiOH}}{C_{SiSi}} \times 100 \quad (\text{Equação 17})$$

onde ,

FO (%) - Porcentagem de ligações Si-Si fotoxidadas;

C_{SiSi}^{FO} - Concentração de ligações Si-Si fotoxidadas;

C_{SiSi} - Concentração inicial de ligações Si-Si no filme não irradiado;

C_{SiOSi} - Concentração de grupos SiOSi formados no final do processo de fotoxidação;

C_{SiOH} - Concentração de grupos SiOH formados no final do processo de fotoxidação.

A **Equação 18** mostra o cálculo do grau de oxidação (GO) dos filmes poliméricos e a **Tabela 19** mostra os resultados dessas estimativas.

$$GO(\%) = \frac{C_O}{C_{SiSi}} \times 100 \quad (\text{Equação 18})$$

onde,

GO (%) - Grau de oxidação dos filmes no final do processo de fotoxidação;

C_O - Concentração de oxigênio incorporado no filme no final do processo de fotoxidação; obtido como a soma $C_{SiOSi} + C_{SiOH}$;

C_{SiSi} - Concentração inicial de ligações Si-Si no filme não irradiado.

Tabela 19. Estimativas da porcentagem de ligações SiSi fotoxidadas e do grau de oxidação dos filmes poliméricos irradiados em 337 nm.

Polímero	C_{SiSi} $\times 10^{15}$ (mol μm^{-3})	C_{SiOSi} $\times 10^{15}$ (mol μm^{-3})	C_{SiOH} $\times 10^{15}$ (mol μm^{-3})	C^{FO}_{SiSi} $\times 10^{15}$ (mol μm^{-3})	C_O $\times 10^{15}$ (mol μm^{-3})	FO (%)	GO (%)
$[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$	31	8,8	4,0	11	13	35	42
$(\text{SiPh})_m$	24	6,5	3,1	8,1	9,6	34	40
$[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$	17	4,3	2,6	5,6	6,9	33	41
$[(\text{Si-c-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$	17	4,3	1,6	5,1	5,9	30	35
$(\text{SiPhMe})_n$	7,3	1,4	0,5	1,7	1,9	23	26

Pode-se observar que a porcentagem de ligações Si-Si fotoxidadas nos filmes dos polissilanos ramificados ficou entre 30 e 35% do valor inicial e que o grau de oxidação variou entre 35 e 41%. Essas diferenças não são significativas dentro dos desvios inerentes aos métodos de análise e, portanto, pode-se considerar que os filmes dos diferentes polissilanos ramificados apresentaram aproximadamente o mesmo grau de oxidação no final do processo. Isto sugere que a quantidade de oxigênio incorporada nos filmes desses polímeros é função principalmente da concentração inicial de ligações Si-Si.

O polissilano linear $(\text{SiPhMe})_n$, por sua vez, apresentou um grau de oxidação no final do processo de fotoxidação consideravelmente menor, sugerindo que a menor quantidade de oxigênio incorporada no filme esteja associada tanto à menor concentração inicial de ligações Si-Si, como ao menor grau de oxidação do filme.

Os resultados obtidos para o grau de oxidação dos filmes dos polissilanos ramificados irradiados em 337 nm, são bastante concordantes com os resultados obtidos por Weidman e colaboradores⁵⁷ na irradiação de filmes de poli(alquilsilinos). Filmes destes polímeros irradiados em 350 nm apresentam grau de oxidação de 39% e de 53% para filmes irradiados em 310 nm. Estas determinações foram efetuadas por método gravimétrico.

A concentração de unidades monoméricas (C_{Si}) e o grau de oxidação de um filme do polímero $(SiPh)_m$ foram também estimados utilizando-se o método gravimétrico descrito no Capítulo II. Constatou-se concordância entre os métodos dentro de 5%, aproximadamente.

3. Propriedades óticas dos filmes irradiados

Nesta parte do trabalho visou-se caracterizar e comparar as alterações das propriedades óticas dos filmes dos polímeros sintetizados resultantes da exposição à radiação UV em função das características dos polímeros

3.1. Alterações na espessura dos filmes

Filmes do polímero $(SiPh)_m$, síntese 2, irradiados em $\lambda > 320$ nm, através de uma máscara periódica (**Esquema 22**- Capítulo II) apresentaram além da esperada modulação periódica de índice de refração (diminuição do índice de refração nas regiões irradiadas), uma modulação de relevo, também periódica, a qual pode ser observada através de um microscópio interferométrico após a metalização dos filmes irradiados. Esta constatação indicou a ocorrência de alterações na espessura dos filmes nas regiões irradiadas. Entretanto, devido à periodicidade da máscara utilizada e a falta de um padrão para comparação das figuras de interferência, não foi possível, inicialmente, concluir sobre a direção da modulação de relevo, ou seja, se a espessura do filme nas regiões irradiadas havia aumentado ou diminuído.

A irradiação de filmes de polímeros de silício envolve, como já discutido em itens anteriores, processos de fotooxidação quando a irradiação é conduzida ao ar. Por este motivo, suspeitou-se que a espessura nas regiões irradiadas estivesse aumentando devido à incorporação de oxigênio.

Para investigar este possível comportamento, irradiou-se um filme do polímero $(SiPh)_m$ através de uma máscara não periódica (**Esquema 28**- Capítulo II),

a qual foi também utilizada na irradiação de um filme fino de uma fotoresina comercial positiva (Shipley AZ-1400).

O filme da fotoresina irradiada, após ser revelado, resultou numa imagem positiva da máscara, onde as regiões irradiadas constituíam depressões, ou seja, regiões onde a resina foi removida pelo solvente no processo de revelação. Após a metalização dos filmes de $(\text{SiPh})_m$ e da fotoresina, comparou-se as figuras de interferência produzidas pelas estruturas gravadas nos filmes. A **Figura 36** mostra que os deslocamentos das franjas de interferência nestes filmes ocorreram em sentidos opostos. Como na fotoresina positiva as regiões irradiadas e reveladas caracterizam uma diminuição de espessura, concluiu-se que a irradiação do filme do polímero $(\text{SiPh})_m$ é acompanhada de aumento na sua espessura. A expansão do filme pode ser atribuída a incorporação de oxigênio na forma de grupos SiOSi e SiOH .

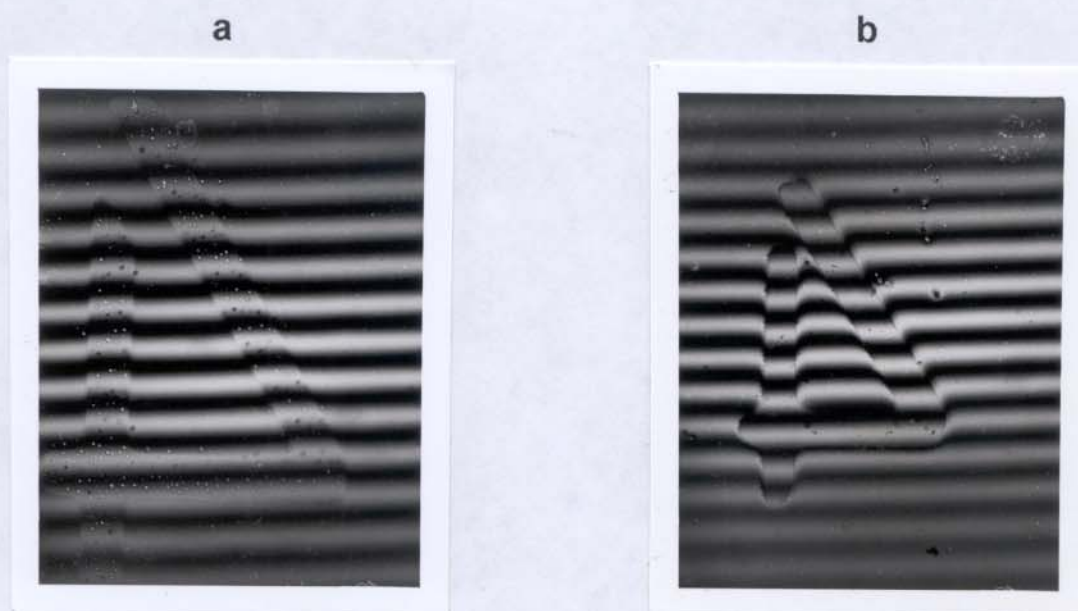


Figura 36. Figuras interferométricas de **a)** um filme do polímero $(\text{SiPh})_m$ irradiado ; **b)** um filme da fotoresina Shipley AZ-1400 irradiada e revelada. Irradiação em $\lambda > 320 \text{ nm}$. Filmes metalizados com alumínio.

As alterações no relevo de filmes do polímero $(\text{SiPh})_m$ foram também observadas por microscopia eletrônica de varredura. A **Figuras 37** mostra as micrografias de filmes deste polímero, irradiados através de dois tipos de máscaras.

Na **37a**, a estrutura em relevo registrada no filme é muito pequena; cada linha em relevo possui dimensões de aproximadamente $0,2 \mu\text{m}$

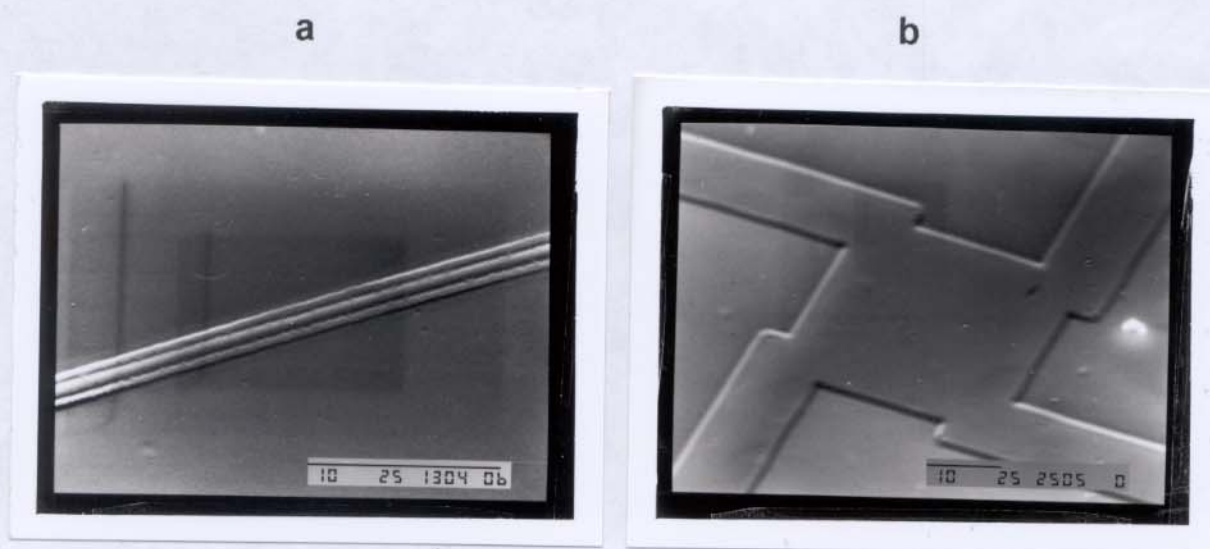


Figura 37. Micrografia eletrônica de varredura dos relevos gravados em filmes de $(\text{SiPh})_m$: **a)** linhas com espaçamento de $0,2 \mu\text{m}$; **b)** figura de uma máscara selecionada.

3.2. Modulação ótica – índice de refração e relevo

A foto-oxidação dos filmes dos polissilanos ramificados e linear resultou em alterações de suas propriedades óticas caracterizadas por diminuição no índice de refração e aumento de espessura. Essas alterações puderam ser determinadas gravando-se nos filmes um padrão periódico de luz que se comporta como uma rede de difração.

As medidas por técnicas óticas permitiram a determinação da modulação ótica total e das modulações de índice de refração e de relevo, resultantes da irradiação de filmes do polímero $(\text{SiPh})_m$ em $\lambda > 350\text{nm}$ e $\lambda > 320\text{nm}$, em função da dose de irradiação. Os mesmos parâmetros foram também determinados para os polímeros $(\text{SiPhMe})_n$, $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$, $[(\text{Si-c-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ e $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ irradiados em $\lambda > 320\text{nm}$, na condição de saturação. Os resultados obtidos estão descritos a seguir.

3.2.1. Efeito do λ de irradiação na modulação de índice de refração e de relevo em filmes do polímero $(\text{SiPh})_m$

Filmes do polímero $(\text{SiPh})_m$ foram irradiados em $\lambda > 350\text{nm}$ e $\lambda > 320\text{nm}$ através da máscara periódica, variando-se a dose de irradiação. Foram determinadas a

modulação de relevo (Δt), como aumento de espessura do filme e a modulação de índice de refração (Δn), como diminuição do índice de refração¹⁶⁸.

As Figuras 38 e 39 mostram os gráficos de Δn e Δt em função da dose, para as irradiações em $\lambda > 350\text{nm}$ e $\lambda > 320\text{nm}$, respectivamente. As curvas mostradas nessas figuras foram obtidas ajustando-se os pontos experimentais a uma equação exponencial do tipo Δn ou $\Delta t = a(1 - e^{-b \cdot D}) + c$, onde D é dose e a , b e c são constantes. As equações obtidas para cada conjunto de pontos estão citadas nas respectivas figuras.

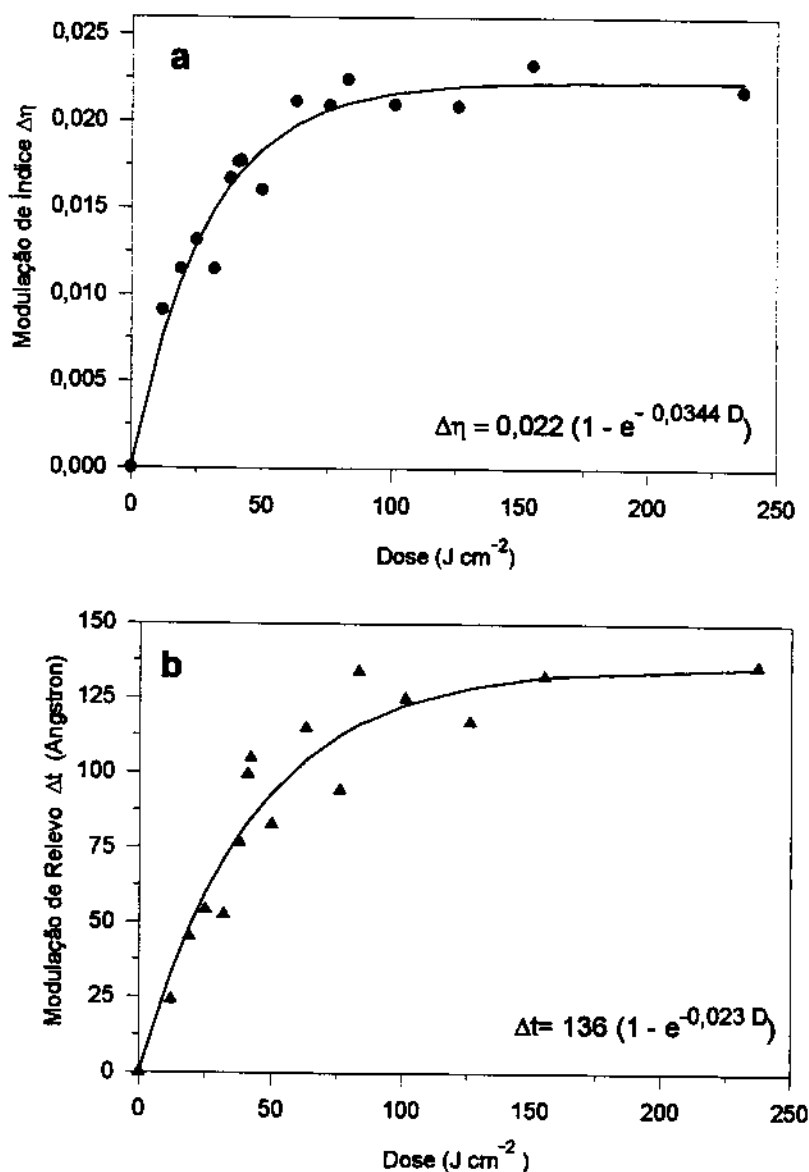


Figura 38. Modulações óticas em filmes do polímero $(\text{SiPh})_m$ irradiados em $\lambda > 350\text{ nm}$, em função da dose de radiação : **a)** modulação de índice de refração (Δn), **b)** modulação de relevo (Δt). A espessura média dos filmes foi $1,2\text{ }\mu\text{m}$.

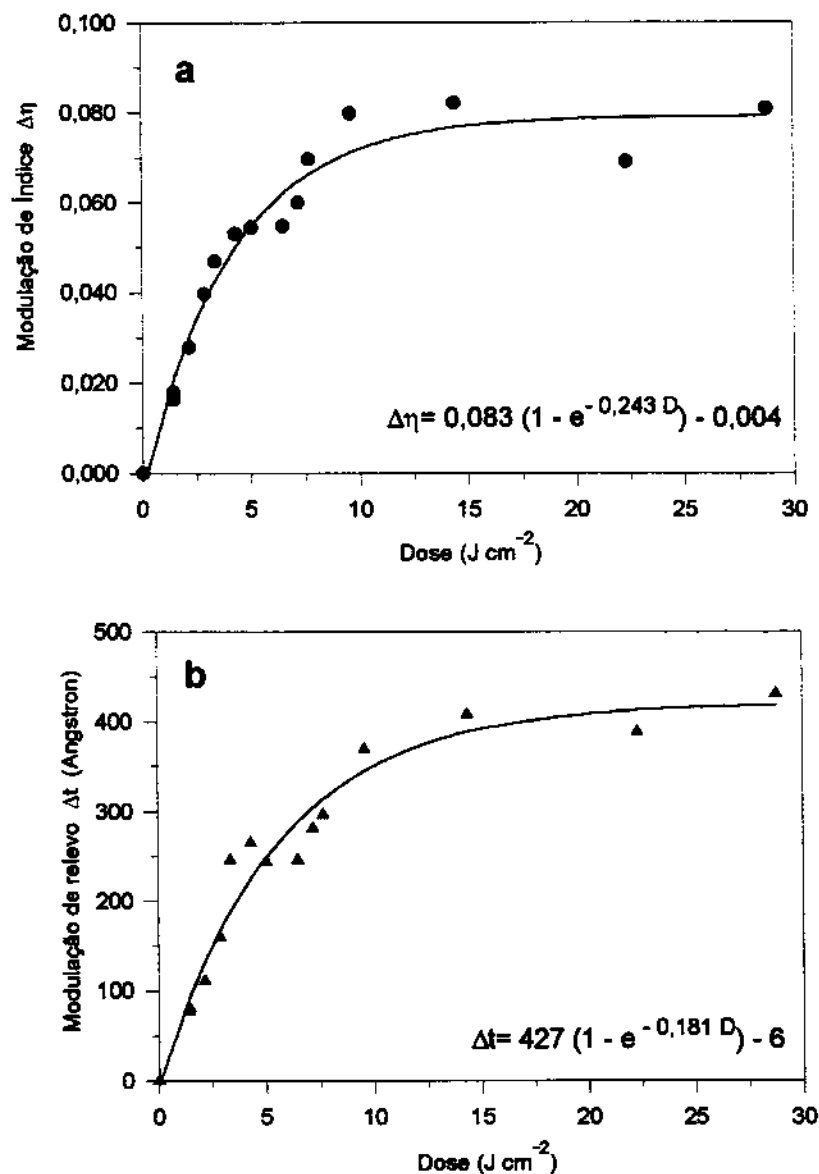


Figura 39. Modulações óticas em filmes do polímero (SiPh)_m irradiados em $\lambda > 320$ nm, em função da dose de radiação : a) modulação de índice de refração ($\Delta\eta$), b) modulação de relevo (Δt). A espessura média dos filmes foi 0,9 μm .

Analisando-se as Figuras 39 e 40, pode-se destacar algumas observações importantes:

- A modulação de relevo (Δt) é um processo que ocorre simultaneamente à modulação de índice de refração ($\Delta\eta$), indicando que o aumento da espessura do filme está, de fato, relacionado ao processo fotoquímico de incorporação de oxigênio e, portanto, a um aumento do volume molar das moléculas poliméricas.

- A cinética de aumento de espessura é aparentemente mais lenta do que a de diminuição de índice de refração, conforme esperado. O índice de refração é uma propriedade intrínseca e depende da natureza do material, que vai se alterando com a introdução de oxigênio. Já a espessura é o reflexo da acomodação das cadeias pela incorporação de oxigênio. Portanto o aumento da espessura deve ser mais lento mesmo.
- A irradiação em $\lambda > 320\text{nm}$ produziu modulações de índice de refração e de relevo superiores à irradiação em $\lambda > 350\text{nm}$, indicando uma maior extensão do processo de foto-oxidação. Neste aspecto, como já mencionado, observou-se por espectroscopia infravermelho que, na saturação, os filmes irradiados em $\lambda > 320\text{nm}$ incorporam uma maior quantidade de oxigênio do que aqueles irradiados em $\lambda > 350\text{nm}$.
- A dose necessária para saturação das modulações de índice de refração e relevo na irradiação em $\lambda > 320\text{nm}$ foi de aproximadamente 30 J cm^{-2} , enquanto que em $\lambda > 350\text{nm}$ foi de 150 J cm^{-2} , ou seja, muito maior. Este fato pode ser atribuído à maior absorvidade do polímero em comprimentos de onda menores.

A Tabela 20 mostra os valores de Δn^* e Δt^* para as irradiações dos filmes na condição de saturação, determinados a partir das equações das correspondentes curvas.

Tabela 20. Modulações de índice de refração e de relevo resultantes da irradiação de filmes do $(\text{SiPh})_m$ em $\lambda > 350\text{nm}$ e $\lambda > 320\text{nm}$, na condição de saturação.

λ de Irradiação	Dose (J cm^{-2})	Δn^*	Δt^* (Angstrom)	Espessura do Filme (t)** (Angstrom)	Aumento de Espessura (%)
>350nm	150	$0,022 \pm 0,001$	136	12100	$1,1 \pm 0,1$
>320nm	30	$0,079 \pm 0,006$	420	9100	$4,6 \pm 0,3$

* Valores obtidos a partir das equações das curvas das Figuras 39 e 40.

** Espessura determinada pelo método interferométrico (Capítulo II, item 3.1.2.)

A modulação de índice de refração foi de aproximadamente 0,02, na irradiação em $\lambda > 350$ nm e de 0,07-0,08 na irradiação em $\lambda > 320$ nm. O aumento de espessura dos filmes foi, em relação à espessura inicial, de aproximadamente 1% na irradiação em $\lambda > 350$ nm e de 4-5% em $\lambda > 320$ nm.

Hornak e Weidman⁵⁷ observaram em filmes de poli(ciclohexilsilino) irradiados em 350 nm, decréscimos no índice de refração de 0,04, e de 0,07 quando irradiados em 310 nm. Entretanto, esses autores não descreveram as modulações de relevo aqui constatadas e determinadas.

3.2.2. Modulação de índice de refração e de relevo em filmes dos polissilanos ramificados e linear

Filmes dos polímeros $(\text{SiPh})_m$, $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$, $[(\text{Si-c-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ e $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ e $(\text{SiPhMe})_n$ foram irradiados através da máscara periódica, em $\lambda > 320$ nm, na condição de saturação, equivalente a uma dose de 30 Jcm^{-2} para os filmes dos polissilanos ramificados, e de 10 Jcm^{-2} para o filme do polímero linear. Foram determinadas a modulação de relevo (Δt), como aumento de espessura do filme e a modulação de índice de refração (Δn), como diminuição do índice de refração. A Tabela 21 mostra os resultados obtidos, onde é possível constatar que os filmes dos polímeros $(\text{SiPh})_m$, e $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$, mais ramificados, apresentaram modulações de relevo (% de aumento de espessura) cerca de duas vezes maiores às observadas para os polímeros menos ramificados $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$ e $[(\text{Si-c-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ e, aproximadamente três vezes maiores do que a modulação observada para o polímero linear $(\text{SiPhMe})_n$. Observa-se também que as modulações de índice de refração (Δn) para os filmes dos polissilanos ramificados foram aproximadamente iguais, levando-se em consideração os desvios das medidas, mas, significativamente maiores que a observada para o filme do polissilano linear.

Tabela 21. Modulações de índice de refração e relevo resultantes da irradiação de filmes dos diferentes polímeros em $\lambda > 320\text{nm}$, na condição de saturação.

Polímero (m/n)	Dose (J cm ⁻²)	h_T^a (Angstrom)	$\Delta\eta$	Δt (Angstrom)	Espessura do Filme (t) ^b (Angstrom)	Aumento de espessura (%)
(SiPh) _m ^c (1,0/0)	30	234	0,079 ± 0,005	420	9100	4,6 ± 0,3
[(SiEt) _m (SiPh ₂) _n] (0,86/0,14)	30	264	0,078 ± 0,005	380	9700	3,9 ± 0,2
[(SiPh) _m (SiMe ₂) _n] (0,75/0,25)	30	220	0,071 ± 0,006	165	7600	2,2 ± 0,2
[(Si-hex) _m (SiPh ₂) _n] (0,75/0,25)	30	218	0,072 ± 0,006	185	7600	2,4 ± 0,2
(SiPhMe) _n (0/1,0)	10	159	0,042 ± 0,003	129	9400	1,4 ± 0,1

a- Modulação ótica da rede de transmissão

b- Espessura determinada pelo método interferométrico (Capítulo II, item 3.1.2.)

c- Dados obtidos da equação das curvas da Figura 39 para dose=30Jcm⁻².

A tendência observada nas modulações de relevo é semelhante àquela encontrada para a quantidade de oxigênio incorporada nos filmes, determinada por espectroscopia infravermelho, embora o comprimento de onda de irradiação tenha sido diferente. Entretanto, os resultados podem ser correlacionados, visto que os diferentes polímeros ramificados apresentaram perfis de absorção similares na região de 300 a 450 nm.

A modulação observada no índice de refração dos filmes dos polímeros estudados, decorrente dos processos de fotoxidação, sugere a utilização destes como materiais para registro ótico, com potencialidade para construção de componentes óticos envolvendo processos que não requerem revelação via úmida. Estes materiais mostram, simultaneamente à diminuição de índice de refração, um aumento na espessura das regiões irradiadas, ou seja, uma modulação de relevo, a qual pode ser também útil para construção de componentes onde seja interessante a modulação da fase da luz por reflexão. Portanto, a escolha do melhor polímero irá depender das características desejadas para o componente ótico em questão, no sentido de maximizar a modulação ótica por transmissão ou por reflexão.

Conclusão

O estudo comparativo da obtenção dos polímeros de silício $(\text{SiPh})_m$, $[(\text{SiPh})_m(\text{SiPhMe})_n]$, $[(\text{SiPh})_m(\text{SiMe}_2)_n]$, $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$, $[(\text{Si-c-hex})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ e $(\text{SiPhMe})_n$ e da fotooxidação dos correspondentes filmes finos permitiram as seguintes conclusões:

- A rota de preparação dos polissilanos ramificados, envolvendo o acoplamento redutivo de organoclorossilanos em presença de Na/tolueno, mostrou-se tão eficiente quanto outras rotas descritas na literatura, tanto com relação ao rendimento sintético como ao grau de oxidação dos polímeros. Este último pode ser minimizado através do controle do tratamento da mistura reacional na etapa de bloqueio dos grupos Si-Cl em terminais de cadeia.
- A copolimerização de EtSiCl_3 e SiPh_2Cl_2 levou à obtenção de polímeros solúveis, pela primeira vez descritos, ao contrário do que acontece na homopolimerização destes monômeros. O mesmo comportamento foi observado na copolimerização de c-hex SiCl_3 e SiPh_2Cl_2 .
- O perfil de absorção dos polissilanos ramificados na região do ultravioleta visível foi caracterizado por um decaimento monotônico de 250 a aproximadamente 450 nm, independente da composição m/n que variou entre 0,50/0,50 a 1,0/0, e da natureza dos grupos orgânicos da cadeia lateral. Este comportamento, indicou a ausência de segmentos lineares longos nas estruturas poliméricas, as quais devem provavelmente ser constituídas de anéis condensados que formam uma "rede" tridimensional de átomos de silício com alta desordem estrutural.
- O acompanhamento das alterações na absorvidade dos filmes dos polissilanos ramificados na região do ultravioleta-visível, ao longo do processo de fotooxidação, pareceu se dar em pelo menos duas etapas, uma rápida no início e outra lenta no final. Este comportamento veio de encontro ao modelo de que a cisão fotoquímica das ligações SiSi em filmes de polissilanos é um processo ativado termicamente através da interação com o meio, e que ocorre em duas etapas cujas velocidades são regidas por uma distribuição de energias de ativação.

- A extensão do processo de fotoxidação dos filmes dos polissilanos ramificados foi, como esperado, tanto maior quanto menor o comprimento de onda de irradiação.
- A principal alteração química observada nos filmes finos dos polímeros estudados, quando irradiados com luz ultravioleta, foi a formação simultânea de grupos siloxano e silanol. A utilização de um método de análise no infravermelho médio possibilitou, pela primeira vez, a estimativa da razão SiOSi/SiOH formada no final da fotoxidação dos filmes (irradiação em 337 nm), a qual ficou entre 1,7 e 2,7. Este resultado indicou, contrariamente ao que se pensava, a degradação parcial ou a abertura das estruturas poliméricas de anéis condensados.
- A estimativa da concentração inicial de ligações SiSi nos filmes dos diferentes polímeros estudados e da concentração de oxigênio incorporado nos mesmos no final do processo de fotoxidação (irradiação em 337nm), permitiu mostrar pela primeira vez que a quantidade de oxigênio incorporado em cada filme não reflete somente seu grau de oxidação, mas também a concentração inicial de ligações SiSi no filme. Os polissilanos $(\text{SiPh})_m$ e $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ com maior grau de ramificação incorporaram maior quantidade de oxigênio.
- A fotoxidação dos filmes dos polímeros de silício irradiados em $\lambda \geq 350$ nm ou em $\lambda \geq 320$ nm resultou, como esperado, na diminuição do índice de refração, mas também no aumento simultâneo da espessura dos filmes. A extensão das modulações de índice de refração e de relevo no final do processo foi tanto maior quanto menor o comprimento de onda de irradiação, atingindo modulações de até 5% dos valores iniciais. A expansão na espessura dos filmes dos polímeros mais ramificados $(\text{SiPh})_m$ e $[(\text{SiEt})_m(\text{SiPh}_2)_n]$ foi mais significativa, o que provavelmente refletiu a maior quantidade de oxigênio neles incorporado e aspectos estruturais e morfológicos.
- As modulações de índice de refração e de relevo observadas sugerem que os polímeros estudados são materiais interessantes para serem utilizados na fabricação de componentes óticos miniaturizados, importantes para integração optoeletrônica, através de processos de registro ótico que não requerem revelação via úmida. Essas propriedades permitem também o monitoramento das características de registro ótico em tempo real através de processos holográficos.

Referências

1. Patai, S.; Rappoport, Z., Eds. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; John Wiley & Sons Ltd.: New York, 1989.
2. Zeigler, J.M.; Fearon, F.W.G., Eds. *Silicon-Based Polymer Science - A Comprehensive Resource, Advances in Chemistry Series 224*, American Chemical Society: Washington, 1990.
3. Bock, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1627.
4. Rochow, E.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 963.
5. a) Kendrick, T.C.; Parbhoo, B.; White, J.W. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Patai, S.; Rappoport, Z., Eds.; John Wiley & Sons Ltd.: New York, 1989; Cap. 21.
b) Mark, J.E. In *Silicon Based Polymer Science - A Comprehensive Resource, Advances in Chemistry Series 224*; Zeigler, J.M., Fearon, F.W.G., Eds.; American Chemical Society: Washington, 1990.
6. Baney, R.H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T. *Chem. Rev.* **1995**, 1409.
7. Wilkes, G.L.; Huang, H.H.; Glaser, R. In *Silicon Based Polymer Science - A Comprehensive Resource, Advances in Chemistry Series 224*; Zeigler, J.M., Fearon, F.W.G., Eds.; American Chemical Society: Washington, 1990; Cap.12.
8. Friedel, C.; Ladenberg, A.; Hebd, C.R. *Seances Acad. Sci.* **1869**, 68, 720. Citado em 22.
9. Kipping, F.S.; Sands, J.E. *J. Chem. Soc.* **1921**, 119, 830. Citado em 22.
10. Burkhard, C.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 963. Citado em 22.
11. a) Yajima, S.; Hayashi, J.; Omori, M. *Chem. Lett.* **1975**, 931.
b) Yajima, S.; Okamura, K.; Hayashi, J.; Omori, M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1976**, 59, 324.
12. Gilman, H.; Schwebke, G.L. *Adv. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 132.
13. Kumada, M.; Tamao, K. *Adv. Organomet. Chem.* **1968**, 6, 19.
14. Hengge, E. *Top. Curr. Chem.* **1974**, 51.
15. Hengge, E.; Janoschek, R. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1495.
16. Para revisão sobre organociclossilanos tensionados: Tsumuraya, T. Batcheller, S.A.; Masamune, S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 902.

17. Matsumoto, H.; Higuchi, K.; Hoshino, Y.; Koike, H.; Naoi, Y.; Nagai, Y. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1083.
18. Furukawa, K.; Fujino, M.; Matsumoto, N. *Appl Phys. Lett.* **1992**, 60, 2744.
19. Tachibana, H.; Goto, M.; Matsumoto, M.; Kishida, H.; Tokura, Y. *Appl Phys. Lett.* **1994**, 64, 2509.
20. West, R. Carberry, E. *Science* **1975**, 189, 179.
21. West, R.; Barton, T. *J. Chem. Ed.* **1980**, 57, 165.
22. West, R. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Patai, S.; Rappoport, Z., Eds.; John Wiley & Sons Ltd.: New York, 1989; Cap. 19.
23. Barton, Y.J.; Boudjouk, P. In *Silicon Based Polymer Science - A Comprehensive Resource, Advances in Chemistry Series 224*; Zeigler, J.M., Fearon, F.W.G., Eds.; American Chemical Society: Washington, 1990; Cap. 1.
24. Bock, H.; Solouki, B. *Chem Rev.* **1995**, 1161.
25. Carberry, E.; West, R.; Glass, G.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 5446.
26. Ishikawa, M.; Kumada, M. *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, 19, 51.
27. West, R.; Fink, M.J.; Michl, J. *Science* **1981**, 214, 1343.
28. West, R.; Indriksons, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 23, 6110.
29. West, R.; David, L.D.; Djurovich, P.I.; Stearley, K.L.; Srinivasan, K.S.V.; Yu, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7352.
30. Wesson, J.P.; Williams, T.C. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, 17, 2833.
31. West, R.; David, L.D.; Djurovich, P.I.; Yu, H.; Sinclair, R. *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, 62, 825.
32. Miller, R. D.; Hofer, D.; McKean, D. R.; Willson, C.G.; West, R.; Trefonas, P. In *Materials for Microlithography, ACS Symposium Series 266*; Thompson, L., Willson, C.G., Frechet, J.M.J., Eds.; American Chemical Society: Washington, 1984, 293.
33. West, R. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 300, 327.
34. Miller, R.D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1359.
35. Menescal, R.; West, R.; Blazsó, M. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1995**, 5, 217.
36. a) West, R. In *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*; Hench, I., Ulrich, D.C., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1984, part 3, Cap. 9.
b) Laine, R.M.; Babonneau, F. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 260.

- c) Gozzi, M.F.; Yoshida, I.V.P. *Macromolecules* **1995**, 28, 7235.
- d) Gozzi, M.F.; Yoshida, I.V.P. *Eur. Polym. J.* **1997**, 33, 1301.
37. Reichmanis, E.; Thompson, L. F. *Chem. Rev.* **1989**, 1273.
38. Miller, R.D.; Hofer, G.N.; Fickes, G.N.; Willson, C.G.; Marinero, E.; Trefonas III, P.; West, R. *Polym. Eng. And Sci.* **1986**, 26, 1129.
39. Miller, R.D. In *Silicon Based Polymer Science - A Comprehensive Resource, Advances in Chemistry Series 224*; Zeigler, J.M., Fearon, F.W.G., Eds.; American Chemical Society: Washington, 1990; Cap. 24.
40. Reichmanis, E.; Novembre, A.E.; Tarascon, R.G.; Shugard, A.; Thompson, L.F. In *Silicon Based Polymer Science - A Comprehensive Resource, Advances in Chemistry Series 224*; Zeigler, J.M., Fearon, F.W.G., Eds.; American Chemical Society: Washington, 1990; Cap. 16.
41. Loong, W.; Pan, H. *J. Vac. Sci. Techonol. B* **1990**, 8, 1731.
42. Kunz, R.R.; Rothschild, M.; Ehrlich, D. *J. Vac. Sci. Techonol. B* **1989**, 7, 1629.
43. Laan, G.P.; Haas, M.P.; Hummel, A.; Frey, H.; Sheiko, S.; Möler, M. *Macromolecules* **1994**, 27, 1897.
44. a) Kepler, R. G.; Zeigler, J.M.; Harrah, L.A.; Kurtz, S.R. *Phys. Rev. B* **1987**, 35, 2818.
- b) Fujino, M. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 136, 451.
- c) Abkowitz, M.A.; Stolka, M. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1990**, 31, 254.
45. Yokoyama, K.; Yokoyama, M. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 55, 2141.
46. Enokida, T.; Hirohashi, R.; Kurata, R. *J. Appl. Phys.* **1991**, 70, 3242.
47. Kajzar, F.; Messier, J.; Rosilio, C. *J. Appl. Phys.* **1986**, 60, 3040.
48. Baumert, J.C.; Bjorklund, C.G.; Jundt, D.H.; Jurich, M.C.; Looser, H.; Miller, R.D.; Rabolt, J.; Sooriyakumaran, R.; Swalen, J.D.; Twieg, R.J. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 53, 1147.
49. Callender, C.L.; Carere, C.A.; Albert, J.; Zhou, L-L.; Worsfold, D.J. *J. Opt. Soc. Am. B* **1992**, 9, 518.
50. Bianconi, P.A.; Weidman, T.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2342.
51. Bianconi, P.A.; Schilling, F.C.; Weidman, T.W. *Macromolecules* **1989**, 22, 1697.
52. Furukawa, K.; Fujino, M.; Mastumoto, N. *Macromolecules* **1990**, 23, 3423.

-
53. Matsumoto, N.; Takeda, K.; Teramae, H.; Fujino, M. In *Silicon Based Polymer Science - A Comprehensive Resource, Advances in Chemistry Series 224*; Zeigler, J.M., Fearon, F.W.G., Eds.; American Chemical Society: Washington, 1990; Cap. 28.
54. Tachibana, H.; Tokura, Y. *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2005.
55. Kunz, R.R.; Horn, M.W.; Gordon, R.B.; Bianconi, P.A.; Smith, D.A.; Freed, C.A. *J. Vac. Sci. Technol. B.* **1990**, *8*, 1820.
56. Kunz, R.R.; Horn, M.W.; Gordon, R.B.; Bianconi, P.A.; Smith, D.A.; Eshelman, J.R. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1992**, *10*, 2554.
57. Hornak, L.A.; Weidman, T.W.; *J. Appl. Phys.* **1990**, *67*, 2235.
58. Hornak, L.A.; Weidman, T.W.; *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 913.
59. Zeigler, J.M.; McLaughlin, L.I.; Perry, R.J. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1991**, *1*, 531.
60. Matyjaszewski, K. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1991**, *1*, 463.
61. West, R. ; Menescal, R.; Asume, T.; Eveland, J. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1992**, *2*, 29.
62. Matyjaszewski, K.; Greszta, D.; Hrkach, J.S.; Kim, H.K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 59.
63. Jones, R.G.; Benfield, R.E.; Cragg, R.H.; Swain, A.C.; Webb, S.J. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4878.
64. Miller, R. D.; Thompson, D.; Sooriyakumaran, R.; Fickes, G.N. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 813.
65. Gauthier, S.; Worsfold, D.J. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2213.
66. Gauthier, S.; Worsfold, D.J. In *Silicon Based Polymer Science - A Comprehensive Resource, Advances in Chemistry Series 224*; Zeigler, J.M., Fearon, F.W.G., Eds.; American Chemical Society: Washington, 1990; Cap. 18.
67. Lacave-Goffin, B.; Hevesi, L.; Devaux, J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 769.
68. Uhlig, W. *Z. Naturforsch* **1995**, *50 b*, 1674.
69. Uhlig, W. *Z. Naturforsch* **1996**, *51 b*, 703.
70. Uhlig, W. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *516*, 147.
71. Jones, R.G.; Benfield, R.E.; Cragg, R.H.; Evans, P.; Swain, A. *Polymer* **1994**, *35(22)*, 4924.

-
72. Tilley, T.D. *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 22.
73. Sakurai, H. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1990**, 31, 230.
74. Matyjaszewski, K.; Gupta, Y.; Cypryk, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1046.
75. Suzuki, M.; Kotani, J.; Gyobu, S.; Kaneko, T.; Saegusa, T. *Macromolecules* **1994**, 27, 2360.
76. Fossum, E.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, 28, 1618.
77. Kabeta, K.; Wakamatsu, S.; Imai, T. *Chem. Lett.* **1994**, 835.
78. Kabeta, K.; Wakamatsu, S.; Imai, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, 34, 2991.
79. Matyjaszewski, K.; Kim, H.K. *Polym. Bull.* **1989**, 22, 253.
80. Matyjaszewski, K.; Chrusciel, J.; Maxka, J.; Sasaki, M. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1995**, 5(3), 261.
81. Sasaki, M.; Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, 33, 771.
82. Cragg, R.H.; Jones, R.G.; Swain, A.C.; Webb, S.J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1147.
83. Kim, H.K.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3321.
84. Miller, R.D.; Jenkner, P.K. *Macromolecules* **1994**, 27, 5921.
85. Kabeta, K.; Shuto, K.; Sugi, S.; Imai, T. *Polymer* **1996**, 4327.
86. Watanabe, S.; Tsutsumi, Y.; Matsuda, M. *Synth. Met.* **1995**, 191.
87. Watanabe, A.; Miike, H.; Tsutsumi, Y.; Matsuda, M. *Macromolecules* **1993**, 26, 2111.
88. Watanabe, A.; Matsuda, M. *Chem. Lett.* **1991**, 1101.
89. Walree, C.A.; Cleij, T.J.; Jenneskens, L.W.; Vlietstra, E.J.; Laan, G.P.; Haas, M.P.; Lutz, E.T.G. *Macromolecules* **1996**, 29, 7362.
90. Weidman, T.W.; Bianconi, P.A.; Kwock, E.W. *Ultrasonics* **1990**, 28, 310.
91. a) Wilson, W.L.; Weidman, T.W. *J. Phys Chem.* **1991**, 95, 4568.
b) Wilson, W.L.; Weidman, T.W. *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 2169.
92. Schilling, F.C.; Bovey, F.A.; Lovinger, A.J.; Zeigler, J.M. In *Silicon Based Polymer Science - A Comprehensive Resource, Advances in Chemistry Series* 224; Zeigler, J.M., Fearon, F.W.G., Eds.; American Chemical Society: Washington, 1990; Cap. 21.

-
93. Schweizer, K.S.; Harrah, L.A.; Zeigler, J.M. In *Silicon Based Polymer Science - A Comprehensive Resource, Advances in Chemistry Series 224*; Zeigler, J.M., Fearon, F.W.G., Eds.; American Chemical Society: Washington, 1990; Cap. 22.
 94. Sakamoto, K.; Yoshida, M.; Sakurai, H. *Macromolecules* **1994**, *27*, 881.
 95. Asuke, T.; West, R. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1995**, *5*, 31.
 96. Fujino, M.; Hisaki, T.; Matsumoto, N. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5017..
 97. Herman, A. *Chem. Phys.* **1988**, *122*, 53.
 98. Balaji, V.; Michl, J. *Polyhedron* **1991**, *10*, 1265.
 99. Ortiz, J.V.; Rohlfing, C.M.; *Macromolecules* **1993**, *26*, 7282.
 100. Modelli, A.; Jones, D.; Favaretto, L.; Distefano, G. *Organometallics* **1996**, *15*, 380.
 101. KligenSmith, K.A.; Downing, J.W.; Miller, R.D.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7435.
 102. Sun, H. *Macromolecules* **1995**, *28*, 701.
 103. Matsumoto, N.; Teramae, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4481.
 104. Takeda, K.; Fujino, M. *Phys Rev. B* **1987**, 8129.
 105. Takeda, K.; Teramae, H.; Matsumoto, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8186.
 106. Allan, G.; Delerue, C.; Lanoo, M. *Phys Rev. B* **1993**, *48*, 7951.
 107. Tachibana, H.; Matsumoto, M.; Tokura, Y.; Morimoto, Y.; Yamaguchi, A.; Koshihara, S.; Miller, R.D.; Abe, S. *Phys Rev. B* **1993**, *47*, 4363.
 108. Takeda, K.; Shiraishi, K.; Fujiki, M.; Kondo, M.; Morigaki, K. *Phys Rev. B* **1994**, *50*, 5171.
 109. Mintmire, J.W. *Phys Rev. B* **1989**, *18*, 13350.
 110. Thorne, J.R.G.; Williams, S.A.; Hochstrasser, R.M.; Fagan, P.J. *Chem. Phys.* **1991**, *157*, 401.
 111. Steinmetz, M.G. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1527.
 112. Karatsu, T.; Miller, R.D.; Sooriyakumaran, R.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1140.
 113. Trefonas, P.III ; West, R.; Miller, R.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2737.
 114. McKinley, A.J.; Karatsu, T. Wallraff, G.M.; Miller, R.D.; Sooriyakumaran, R.; Michl, J. *Organometallics* **1988**, *7*, 2567.
 115. McKinley, A.J.; Karatsu, T.; Wallraff, G.M.; Thompson, D.P.; Miller, R.D.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2003.

116. Michl, J.; Downing, J.W.; Karatsu, T. *Pure and Appl. Chem.* **1988**, *60*, 959.
117. Watanabe, A.; Matsuda, M.; *Macromolecules* **1992**, *25*, 484.
118. Nakayama, Y.; Nonoyama, S.; Dohmaru, T.; Han, L. *Solid State Comm.* **1994**, *92*, 591.
119. Hayashi, H.; Kurando, T.; Oka, K.; Dohmaru, T.; Nakayama, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, 4096.
120. Nakayama, Y.; Hayashi, H.; Kurando, T.; Oka, K.; Dohmaru, T.; West, R. *Jpn. Appl. Phys.*, **1996**, *35*, L913.
121. Nakayama, Y.; Kurando, T.; Hayashi, H.; Oka, K.; Dohmaru, T. *J. Non. Cryst. Sol.* **1996**, *198-200*, 657.
122. Thome, J.R.G.; Repinec, S.T.; Abrash, S.A.; Zeigler, J.M.; Hochtrasser, R.M. *Chem. Phys.* **1990**, *146*, 315.
123. Venturini, A.; Vreven, T.; Bernardi, M.O.; Robb, M.A. *Organometallics* **1995**, *14*, 4953.
124. Chatgililoglir, C. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1229.
125. Matsumoto, H.; Yokoyama, N.; Sakamoto, A.; Aramaki, Y.; Endo, R.; Nagai, Y. *Chem. Lett.* **1986**, 1643.
126. Matsumoto, H.; Sakamoto, A.; Nagai, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1986**, 1768.
127. a) Meeten, G.H. In *Optical Properties of Polymers*, Meeten, G.H., Ed.; Elsevier: London, 1986; Cap. 1.
b) Aubrecht, I.; Miler, M.; Koudela, I. In *Diffraction Optics, EOS Topical Meeting on Diffraction Optics*, 1997 , 66.
c) Gale, M.T. In *Diffraction Optics, EOS Topical Meeting on Diffraction Optics*, 1997 , 62.
128. Schellenberg, F.M.; Byer, R.L.; Miller, R.D. *Opt. Lett.* **1990**, *15*, 242.
129. Nakano, H.; Ishida, Y.; Yanagawa, T.; Matsumoto, N. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 2876.
130. Ban, H.; Sukegawa, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *33*, 2787.
131. Hu, H.; Chen, D. *Eur. Polym. J.* **1994**, *30*, 1243.
132. Perrin, D.D.; Armargo, W.L. *Purification of Laboratory Chemical*, 3rd ed., Pergamon Press, 1968.
133. a) Blinka, T. A.; Helmer, B.J. In *Adv. in Organomet. Chem.*, **1984**, *23*, 193.

- b) Wolff, A.; Nozue, I.; Maxka, J.; West, R. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1988**, 26, 701.
134. Heavens, O.S. *Optical Properties of Thin Solid Films*; Dover Publications: New York, 1991, Cap. 5.
135. Manificier, J.C.; Gasiot, J.; Fillard, J.P. *J. Phys. E: Scientific Instruments* **1976**, 9, 1002.
136. Norton, R.H.; Reinhard, B. *J. Opt. Soc. Am.* **1976**, 66, 259.
137. Israeli, Y.; Philippart, J.-L.; Cavezzan, J.; Lacoste, J. Lemaire, J. *Polym. Degrad. Stab.* **1992**, 36, 179.
138. Adams, d. M.; Raynor, J.B. *Química Inorgánica Práctica Avanzada*; Reverté: Barcelona; 1996, p. 125.
139. Pittman, C.U.; Patterson, W.J.; Macmanus, S.P. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. Ed.* **1992**, 30, 2333.
140. Bellamy, L.J. *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*; John Wiley & Sons: New York; 1966.
141. Crompton, T. R. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Patai, S.; Rappoport, Z., Eds.; John Wiley & Sons Ltd.: New York, 1989; Cap. 6.
142. Mendes, G. F.; Cescato, L; Frejlich, J. *Appl. Opt.* **1984**, 23, 571.
143. Mendes, G.F.; Cescato, L; Frejlich, J. *Appl. Opt.* **1984**, 23, 576.
144. Sartoratto, P.P.C.; Davanzo, C.U.; Yoshida, I.V.P. *Eur. Polym. J.* **1997**, 33, 81.
145. Worsfold, E. J. In *Inorganic and Organometallic Polymers*, ACS Symposium Series 360; Wynne, K.J.; Allcock, Eds.; American Chemical Society: Washington, 1989; Cap. 9.
146. Sartoratto, P.P.C.; Yoshida, I.V.P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, 30, 2333.
147. Sartoratto, P.P.C.; Yoshida, I.V.P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 2383.
148. Li, H.; Butler, I.S.; Harrod, J.F. *Appl. Spec.* **1993**, 47, 1571.
149. Williams, E. A. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Patai, S.; Rappoport, Z., Eds.; John Wiley & Sons Ltd.: New York, 1989; Cap. 8.
150. West, R. *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1041.
151. Kawase, T.; Batcheller, S.A. ; Masamune, S. *Chem. Lett.* **1987**, 227.

152. Dement'ev, V.V.; Frunze, T.M.; Leites, L.A. ; Papkov, V.S.; Antipova, B.A. *Makromol.Chem., Macromol. Symp.* **1991**, 44, 97.
153. Gilman, H.; Schwebke, G.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2693.
154. Nelson, J.T.; Pietro, J.W. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 1365.
155. Visscher, G. T.; Nesting, D.C.; Badding, J.V.; Bianconi, P.A. *Science* **1993**, 260, 1496.
156. Rieke, R.D.; Chen, T-A. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 576.
157. Best, S.A. ; Bianconi, P.A.; Merz, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9251.
158. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberg, C.G.; Menges, G. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; John Willey & Sons: New York; 1990, 11, 186.
159. Scarlete, M.; Brienne, S.; Butler, I. S. ; Harrod, J.F. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 977.
160. Ishikawa, M.; Fuchikami, T.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1976**, 118, 155.
161. Nate, K.; Ishikawa, M.; Imamura, N.; Murakami, V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1986**, 24, 1551.
162. Nate, K.; Ishikawa, M.; Ni, H.; Watanabe, H.; Saheki, Y. *Organometallics* **1987**, 6, 1673.
163. Raabe, G.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1985**, 85, 419.
164. Hawari, J. A.; Griller, D.; Weber, W.P.; Gaspar, P.P. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, 335.
165. Gaspar, P.P.; Holter, D.; Konieczny, C.; Corey, J.Y. *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 329.
166. Boudjouk, P.; Roberts, J. R.; Golino, C.M.; Sommer, L.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7926.
167. Sawodny, M.; Embs, F.; Miller, R.D.; Aussenegg, F.; Stumpe, J.; Wegner, G.; Knoll, W. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, 16, 235.
168. Sartoratto, P.P.C.; Yoshida, I.V.P.; Cescato, L.; Frejlich, J. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1993**, 3, 305.