

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química



TESE DE DOUTORADO

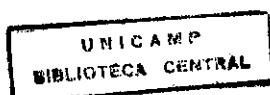
Investigações em polissilanos: I. Estudos conformacionais em polissilanos simetricamente substituídos. II. Como precursores de SiC em compósitos.



Candidato: *Maurício Fernando Gozzi*

Orientador: *Profa. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida*

1999



Eu dedico esta tese
a todas as pessoas que amo,
em especial aos meus pais, Zezinho e Cristina.

A melhor maneira de se prever o futuro
é construí-lo.

AGRADECIMENTOS

Só se escreve uma tese de doutorado com a ajuda de muitas pessoas. Neste trabalho eu tive a felicidade de contar com muitas pessoas que colaboraram de maneira muito generosa a este trabalho, e que eu gostaria de citar.

Ao pessoal técnico-científico do IQ-UNICAMP e FEM-UNICAMP que me auxiliou na obtenção das medidas instrumentais deste trabalho;

À Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves e ao colega Eduardo Radovanovic na obtenção das medidas de microscopia eletrônica;

Ao Prof. Dr. Fred Fujiwara, pela colaboração nas medidas de RMN no estado sólido.

À Profa. Dra. Maria Helena Robert (FEM) e seu aluno de mestrado Renato Mussi pelo auxílio e orientação nas medidas mecânicas;

Ao Prof. Dr. Robert West pela orientação e cortesia em minha estada em seus laboratórios na Universidade de Wisconsin, nos Estados Unidos e ao Dr. Charles Fry, pela orientação durante minhas medidas de Ressonância Magnética Nuclear de sólidos;

Ao CNPq pelas bolsas concedidas e auxílios à participação em congressos;

Aos grandes colegas do laboratório: Patrícia Confessori, Simone, Nádia, Eduardo, Marco, Luís, Rodrigo, Patrícia, Marcelo Graziani, Roseli, Cristiane, Daniel, Sandra, Valéria, Lucila, Cristina Macê, Luís Eduardo, Cleide, Sílvia, Helena, Diva e André, e outros que tiveram um contato mais breve comigo. Também aos colegas nos Estados Unidos, Shea, Tom, Dave, Barry, Jarrod, Hong, Sohn e Mike.

E sobretudo à Profa. Dra. Inez Valéria P. Yoshida que há 9 anos tem sido minha orientadora, amiga, mãe e principal incentivadora para que eu crescesse pessoal e profissionalmente. À ela não existem palavras suficientes para saldar minha dívida de gratidão. Seu profissionalismo e ética serão modelos para o resto de minha vida.

E finalmente, aos meus grandes e inseparáveis amigos de todas as horas e senso de humor, Cesar, Silvana e Fernando.

RESUMO

Na primeira parte deste trabalho, foram sintetizados e estudados uma série de polissilanos simetricamente substituídos de cadeia longa, a saber: poli(dihexilsilano); poli(dioctilsilano); poli(didecilsilano) e poli(didodecilsilano). O comportamento conformacional destes polímeros foi estudado em função de sua história térmica por calorimetria diferencial de varredura, espectroscopia ultra-violeta e ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{29}Si e ^{13}C . Observou-se que as conformações da fase cristalina destes polímeros são extremamente dependentes da velocidade de resfriamento da amostra a partir do estado líquido cristalino de alta temperatura. Controlando-se a velocidade de resfriamento destes polímeros foi possível selecionar as conformações cristalinas de baixa temperatura desejadas.

Na segunda parte do trabalho preparou-se compósitos de matriz metálica e cerâmica utilizando um precursor polimérico constituído por uma mistura de poli(metilsilano) e tetra-alilsilano como fonte *in situ* de SiC no meio. Como consequência, obteve-se compósitos nanohomogêneos com propriedades especiais. No caso dos compósitos de matriz metálica de alumínio, foram realizados ensaios mecânicos de desgaste e dureza nos compósitos preparados via polímero precursor e comparou-se os resultados com um compósito preparado por uma técnica tradicional de obtenção destes materiais (*"rheocast"*). Em todos os testes, nossos compósitos apresentaram um melhor desempenho. Nos compósitos de matriz cerâmica de Si_3N_4 foi possível também a obtenção de *whiskers* de β -SiC no meio a partir de tratamento térmico do compósito. A influência do SiC na estabilidade da matriz cerâmica também foi avaliada.

ABSTRACT

In the first part of this work, a series of symmetrically substituted polysilanes with long side chains were synthesized. They were: poly(di-n-hexylsilane); poly(di-n-octylsilane); poly(di-n-decylsilane); and poly(di-n-dodecylsilane). The conformational behavior of these polymers was studied as a function of their thermal history by differential scanning calorimetry, UV spectroscopy and solid state ^{29}Si and ^{13}C nuclear magnetic resonance. It was observed that the crystalline phase conformations are strongly dependent on the sample rate of cooling (from its high temperature liquid crystalline phase). It was possible to select the desired conformation in the crystalline phase by controlling the cooling rate of these polymers.

In the second part of this work, ceramic and metallic matrix composites were prepared using a polymeric precursor based on a mixture of poly(methylsilane) and tetra-allylsilane, as an *in situ* source of SiC. As a consequence, nanohomogeneous composites with special features were obtained. In the case of the aluminum matrix composites, sliding wear and (micro)hardness tests were performed and the results were compared with the ones obtained for a composite prepared by rheocast. In all tests, our composites showed a better performance. In the Si_3N_4 matrix composites, it was also possible to make *in situ* β -SiC whiskers from a thermal treatment of the sample. The influence of the SiC on the stability of the ceramic matrix was also evaluated.

1. INTRODUÇÃO

Polissilanos são polímeros constituídos por ligações Si-Si na cadeia principal, com fórmula geral $(R_2Si)_n$, onde R= grupos alquila, arila, H, -SiMe₃, etc [1]. Embora os primeiros polissilanos tenham sido preparados na década de 20 por Kipping [2], estes materiais, que foram mal caracterizados e considerados intratáveis, inspiraram pouco interesse científico por quase 50 anos [1]. Com a preparação de carbetos de silício, SiC, a partir da pirólise do poli(dimetilsilano) em 1975 [3,4], da síntese de polissilanos solúveis em solventes orgânicos comuns em 1981 [5], e com a descoberta e o estudo de seu curioso espectro eletrônico [6] houve uma explosão de interesse nesta classe de materiais, que culminou com um vasto número de publicações, patentes e até eventos científicos inteiramente dedicados a estes polímeros. Pode-se dizer que a era moderna dos estudos em polissilanos teve início por volta de 1975 e permanece até os dias de hoje.

1.1. Alguns aspectos eletrônicos de polissilanos

Reconhecidamente, as propriedades que os átomos de silício apresentam quando ligados uns aos outros são diferentes daquelas apresentadas pelos átomos de carbono, elemento vizinho no grupo 14. Talvez a melhor representação destas diferenças seja o curioso espectro eletrônico dos polissilanos que absorvem fortemente em torno de 300-350 nm, o que sugere deslocalização dos elétrons da ligação σ Si-Si, fenômeno pouco significativo em polímeros saturados de carbono. A primeira descrição deste fenômeno na literatura foi feita por Gilman e seus colaboradores em 1964 [7,8] e logo foi confirmada por outros grupos de pesquisa [6]. Naturalmente, estas observações levaram a um grande interesse no estudo da natureza das ligações σ nas cadeias de silício. Atualmente um modelo bastante aceito para a elucidação deste fenômeno de deslocalização eletrônica, tem por base alguns métodos teóricos semiempíricos de cálculos utilizando os elétrons de valência que prevêm uma integral não-nula para os orbitais sp^3 geminais e vicinais nas ligações σ Si-Si ao longo da cadeia polimérica. Em outras palavras, estes cálculos

justificam a deslocalização para estes elétrons. A interação entre estes orbitais está esquematicamente representada na Figura 1 [1].

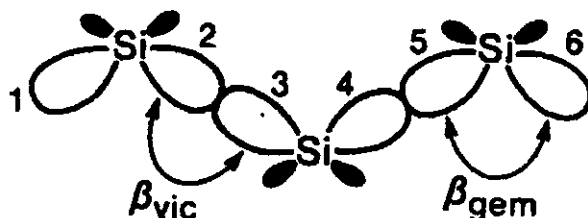


Figura 1. Orbitais 3 sp^3 do Si em um polissilano. Como destaque, está representada a interação σ vicinal e geminal entre os orbitais.

Através dos referidos cálculos teóricos foi possível a determinação da razão entre as integrais β_{gem} e β_{vic} em polissilanos e comparar este valor ao encontrado para polímeros saturados de carbono.

Sabe-se que o grau de deslocalização eletrônica é função da razão β_{gem}/β_{vic} , o qual pode variar de 0 a 1. Valores mais próximos de 1 indicam sistemas mais deslocalizados, enquanto que o valor 0 sugere um arranjo totalmente localizado. Para polissilanos obteve-se uma razão de 0,87 e para polímeros saturados de carbono, 0,76, indicando uma menor deslocalização de elétrons σ nestes últimos [9]. Um aspecto interessante é que os padrões nodais dos orbitais moleculares ligantes deslocalizados da cadeia dos polissilanos são idênticos aos dos polienos isoeletrônicos.

Todos os polissilanos de alta massa molar absorvem intensamente na região de luz ultravioleta, podendo apresentar inclusive absorção no início do visível [1]. Por um período de tempo, acreditou-se que esta absorção fosse devida à transição $\sigma \rightarrow \pi^*$. Entretanto, uma série de observações fez com que esta atribuição fosse descartada, dentre elas: (a) a geometria dos orbitais envolvidos; (b) as simulações matemáticas que não conseguiam prever os fenômenos apresentados pelos polissilanos a partir de uma transição $\sigma \rightarrow \pi^*$, mas o faziam bem, quando a transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ era

considerada, e finalmente, (c) a determinação experimental de que a direção do momento de transição era paralela à cadeia do polímero estirado, confirmando assim que a absorção UV dos polissilanos era devida à transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Apesar da transição $\sigma \rightarrow \pi^*$ também ser permitida, esta possui energia maior que a primeira, e é direcionada perpendicularmente à cadeia polimérica [1].

Tratamentos teóricos realizados com o intuito de se entender a natureza dos cromóforos nas cadeias dos polissilanos revelaram que existem diferenças muito significativas entre a energia de excitação e o grau de deslocalização eletrônica dos segmentos *trans* e *cis* da cadeia polimérica. Esta observação sugere que sejam os segmentos *trans* os verdadeiros cromóforos da cadeia, enquanto que os segmentos *cis* contribuem apenas como nodos desta deslocalização. Desta forma, as bandas de absorção de polissilanos podem ser tratadas através de modelos de distribuição estatística de cromóforos individuais presentes na cadeia na forma de segmentos de comprimentos variáveis, levando conseqüentemente a energias de excitação diferentes, provocando em última instância, o alargamento da banda de absorção [1].

Segmentos *trans* levam a cadeias estiradas enquanto que segmentos *cis* podem ser entendidos como os pontos de dobra ou torção da cadeia. Nestes pontos ocorre uma estabilização do HOMO acompanhada por uma fraca desestabilização do LUMO, ambos os processos provocando um aumento na energia da transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$, justificando assim, a característica nodular destes segmentos. Assim, um longo segmento *trans* que tem um fragmento *cis* ao longo de seu comprimento, pode ser tratado como dois cromóforos individuais menores [1].

Além destes aspectos conformacionais, é sabido que os substituintes ligados à cadeia principal podem deslocar o $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção de polissilanos [10]. À temperatura ambiente, uma solução de polissilanos

dialquílicos absorvem usualmente na região de 300-325 nm. A substituição de um grupo alquil por um aril na cadeia polimérica provoca um deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$ para o vermelho de aproximadamente 35 nm. Este fenômeno é atribuído, pelo menos em parte, ao efeito direto da perturbação eletrônica que os anéis arílicos impõem sobre a cadeia de silício. Se estes anéis não estiverem diretamente ligados à cadeia polimérica, mas separados desta por grupos alquila, o polímero volta a absorver na região de polidialquilsilanos. Polissilanos diarílicos, por sua vez, têm o seu $\lambda_{\text{máx}}$ ainda mais deslocado (> 50 nm) e apresentam uma banda de absorção surpreendentemente fina, com largura de ~ 10 -15 nm, considerada muito estreita para o padrão de polissilanos [1, 11-12]. Este deslocamento drástico parece ser grande demais para ser atribuído apenas ao efeito eletrônico dos substituintes. Na realidade, sugere-se que por serem volumosos, os substituintes arílicos forçam a cadeia polimérica a assumir uma conformação *trans*, indicando que este deslocamento para o vermelho seja de origem conformacional [11-12]. Medidas de espalhamento de luz realizadas por Cotts e colaboradores [13] corroboraram esta proposição.

Polissilanos simetricamente substituídos cristalizam-se [1]. Além disso, quando as cadeias laterais alquílicas são mais longas que 2 carbonos, os polissilanos também sofrem uma transição de fase, onde a fase cristalina se rearranja em uma fase líquido-cristalina de colunas hexagonalmente empacotadas. Ao longo deste trabalho esta fase será denominada *hcm*. Este processo é normalmente acompanhado por uma mudança drástica no espectro eletrônico destes polímeros. Muitos estudos tem sido dirigidos à identificação das fases cristalinas a baixas temperaturas (abaixo da transição *ordenado*¹→*hcm*). Dentre estes,

¹ Neste trabalho, o termo "ordenado" se refere às conformações dos polissilanos abaixo da temperatura de transição de fase.

destacam-se os trabalhos de KariKari e colaboradores [14,15], que estabeleceram o seguinte:

Tabela 1. Conformações de polissilanos simetricamente substituídos, abaixo da temperatura de transição de fase, segundo KariKari e colaboradores [14,15].

<i>Carbonos na cadeia lateral</i>	<i>conformação da cadeia principal</i>
1-3	all-trans
4-5	hélice 7/3
6-8	all-trans
9-14	trans-gauche-trans-gauche (TGTG')

A Figura 2 representa esquematicamente a estrutura destas fases cristalinas, bem como a conformação hcm que é assumida pelos polissilanos após a transição ordenado→desordenado.

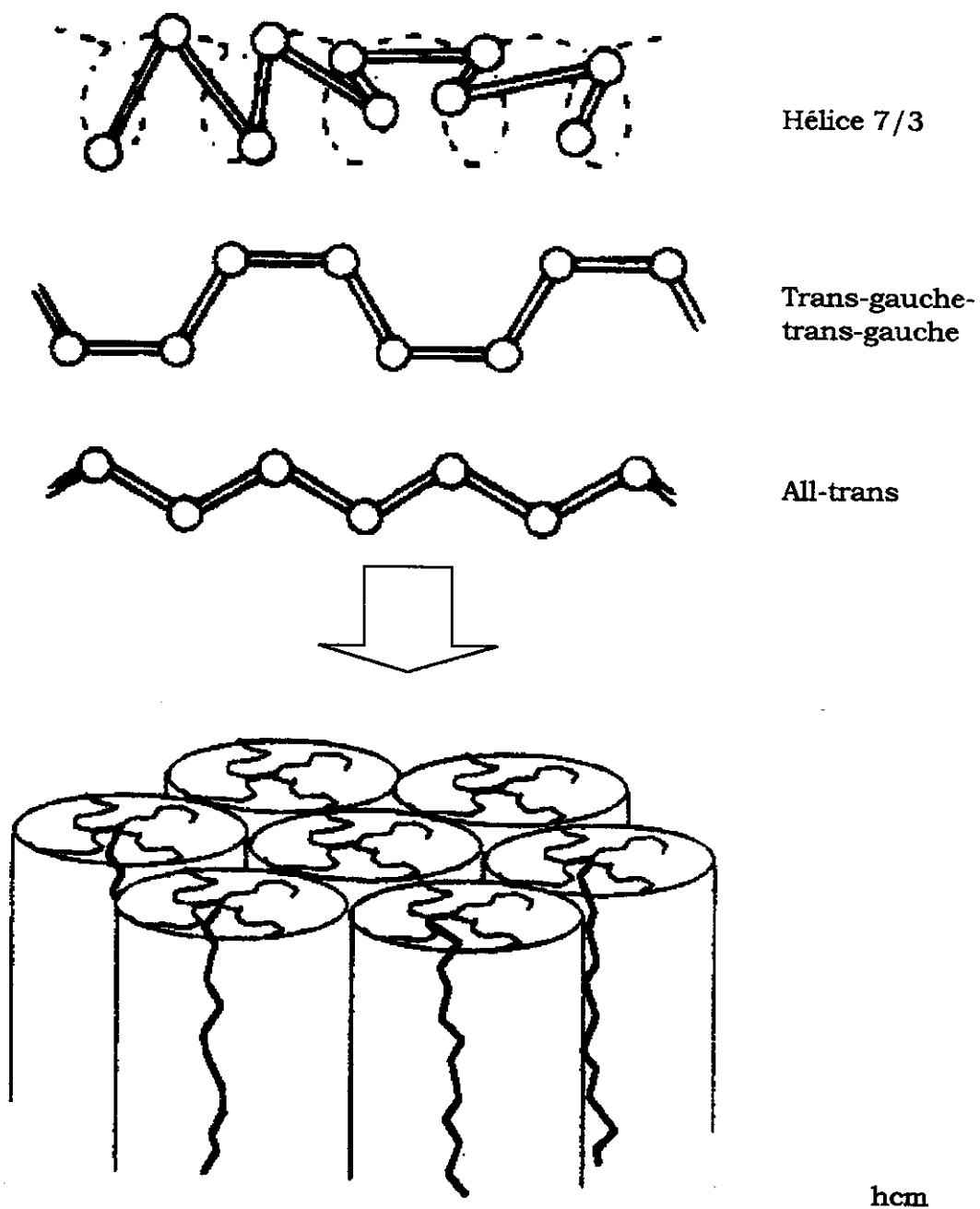


Figura 2. Conformações mais comuns apresentadas por polissilanos e a fase hcm.

Todavia, alguns trabalhos mostraram que fatores como pressão (piezocromismo), ou a história térmica da amostra possuem um forte impacto no arranjo cristalino adotado por estes polímeros. Por exemplo, o

poli(di-pentilsilano) pode apresentar-se cristalizado em conformações all-trans sob pressão [16,17] ou se o processo de cristalização for realizado muito lentamente [15]. O poli(di-n-butilsilano) pode ser precipitado a partir de uma solução gelada, como sólido parcialmente cristalizado em conformação all-trans [18].

Alguns trabalhos teóricos mais recentes mostraram que a configuração all-trans (ângulo diedro $\theta=180^\circ$) é raramente alcançada pelos polissilanos. Na prática, valores de θ de 165° - 170° (ou até menores) são muito mais prováveis de ocorrer [19-22]. Esses ângulos correspondem a estruturas helicoidais frouxas, que se assemelham mais a conformações trans distorcidas, que serão denominadas coletivamente neste trabalho de conformações **transóide**. Até o presente momento, do nosso conhecimento, o único polissilano perfeitamente cristalizado sob a forma all-trans, e caracterizado como tal, é o poli(diclorossilano), para o qual se obteve uma estrutura cristalina de monocristal [23].

1.2. Polissilanos como precursores de SiC

Em 1975, Seishi Yajima e seus colaboradores[3], trabalhando na Universidade de Tohoku, relataram um método inédito de se preparar fibras de β -SiC a partir de uma mistura formada predominantemente por dodecametilciclohexassilano, $(\text{Si}_6\text{Me}_{12})$. Neste método, uma mistura de polímeros e organossilanos cíclicos é submetida a um tratamento térmico a 450°C por 48 horas, em autoclave sob atmosfera de argônio. O polímero resultante, solúvel, é então fracionado em solventes apropriados, e a fração com massa molar de aproximadamente 1500 g/mol é dissolvida em quantidade adequada de benzeno, levando a uma solução altamente viscosa, que após ser puxada em fibras, é pirolisada, obtendo-se assim o β -SiC, com excesso de carbono, em um rendimento total de 15%.

A partir deste trabalho pioneiro, muitos se seguiram com o intuito de aperfeiçoar este precursor para se obter rendimentos maiores, procedimentos mais simples e produtos mais estequiométricos [24,25].

A maior parte dos voláteis produzidos durante a pirólise dos polissilanos até sua conversão a SiC se deve à formação de organossilanos cíclicos que se volatilizam diminuindo o rendimento cerâmico do processo. Assim, de uma forma geral, trabalhos posteriores aos de Yajima, procuraram utilizar polissilanos reticulados como precursores cerâmicos. Com a reticulação, dificulta-se a formação destes ciclos, e como consequência direta, aumenta-se o rendimento cerâmico. Duas estratégias básicas foram desenvolvidas: a reticulação do polímero antes da pirólise, procedimento que normalmente leva a rendimentos cerâmicos mais altos, ou *durante* a própria pirólise. Neste caso, apesar do rendimento cerâmico não ser tão bom, devido à maior dificuldade no controle do processo, tem-se a vantagem adicional de se trabalhar com precursores solúveis, interessantes para a preparação de fibras ou filmes que podem ser posteriormente convertidos a SiC. A utilização de polímeros solúveis tem também como vantagem a dispensa do uso de autoclave, diminuindo-se assim, uma etapa no procedimento do grupo de Tohoku [24,25].

Um grande esforço, porém, foi realizado no objetivo de se preparar SiC estequiométrico, que teoricamente iria produzir fibras e filmes com propriedades mecânicas muito superiores às apresentadas pela fibra de Yajima, que apresenta excesso de carbono e oxigênio em sua estrutura. De uma forma geral, este objetivo foi alcançado com a utilização de polissilanos com a proporção original de Si e C próxima da estequiométrica, ou seja Si:C= 1:1 [26-28].

O precursor cerâmico utilizado neste trabalho, foi desenvolvido pelo nosso grupo [29], levando em consideração todos estes conceitos desenvolvidos pós-Yajima. O sistema utilizado consiste no poli(metilsilano),

PMS, $-\text{[SiMeH]}_n-$, que possui proporção 1:1 de átomos de silício e carbono em sua composição, e o agente reticulante tetrafuncional tetra-alilsilano, TAS, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4$, cujas duplas ligações reagem com as ligações Si-H do PMS através de uma reação de hidrossililação [30], reticulando-o. O PMS puro produz um material cerâmico rico em Si, em 20% de rendimento, mas com a adição em proporção adequada do TAS, gera uma cerâmica de composição quase estequiométrica de 99% SiC e 1% C, em 60% de rendimento [31].

1.2.1. Compósitos de matriz cerâmica ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$)

O nitreto de silício, Si_3N_4 , é um material cerâmico que apresenta grande demanda devido às suas boas propriedades mecânicas a altas temperaturas e excelente razão resistência/peso [32]. Estas características interessantes fazem do Si_3N_4 um dos mais promissores materiais cerâmicos avançados para aplicações estruturais, tais como: bolas de moagem, ferramentas de corte, componentes de motores, hélices de rotores, tampas de pistão, válvulas, etc [33-36].

Muitas das excelentes propriedades do Si_3N_4 , especialmente resistência à fratura, degradam-se a cerca de 1000°C [37,38] devido ao amolecimento e à fluidez viscosa do contorno de grão [39,40]. Para melhorar estas propriedades a altas temperaturas, vários tipos de compósitos à base de Si_3N_4 reforçados com partículas [41,42], placas [43,44] e *whiskers*² [45,46] tem sido desenvolvidos. Entretanto, estes materiais ainda apresentam limitações em suas aplicações onde confiabilidade ou desempenho mecânico a temperaturas acima de 1200°C são necessários. Estas limitações advêm das propriedades intrínsecas de materiais cerâmicos ou resultam da rota de processamento utilizada e

² Whiskers são fibras monocristalinas com tamanho da ordem de nanômetros a micrômetros.

podem ser atribuídas a alguns fatores: (i) seu comportamento intrinsecamente frágil que reduz a confiabilidade por causar falha catastrófica [47]; (ii) a presença de agentes de sinterização como o MgO, Al_2O_3 ou Y_2O_3 que fazem o material escoar e oxidar a temperaturas na faixa de 1200-1300°C [48,49]; (iii) o processamento convencional de partículas de SiC livres como fase secundária na matriz cerâmica limita sua utilização para aplicações que exigem pouca resistência [50].

Niihara e colaboradores [51] relataram nanocompósitos $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ preparados a partir do pó precursor amorfo de Si-C-N, com boa resistência à fratura (1550 MPa à temperatura ambiente e 1200 MPa a 1400°C).

Muito se tem sugerido para se explicar o papel da dispersão de nanopartículas do agente de reforço no mecanismo de reforço da matriz. A idéia mais amplamente aceita é que os grãos da matriz são refinados pela dispersão nanométrica, causando com isso a melhora em suas propriedades mecânicas [52-54]. Esta explicação vem de encontro com o fato de que cristais de Si_3N_4 anormalmente crescidos agem como sítios iniciadores de trincas que reduzem a resistência do material [47].

A idéia básica atrás do enfoque de “nanocompósito” reside na postulada existência de um mecanismo endurecedor, ou seja, de um sinergismo estrutural entre a matriz e o dispersado, que operando em uma escala menor que a da microestrutura da matriz, poderia melhorar suas propriedades de fratura intrínsecas [47].

Levando tudo isso em consideração, a estratégia de se preparar nanocompósitos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ pela decomposição térmica de polímeros precursores organosilanos parece ser uma solução potencial para várias das questões mencionadas acima. Algumas das vantagens na preparação de materiais cerâmicos a partir destes precursores são: (i) homogeneidade composicional superior do produto final devido à mistura dos componentes a nível molecular, (ii) produtos cerâmicos de alta pureza, com

microestruturas uniformes e de grãos pequenos, (iii) possibilidade de se produzir pós de alta área superficial e morfologia controlada, e (iv) a preparação de materiais refratários sob temperaturas relativamente baixas. Além disso, a solubilidade e fluidez dos polímeros organometálicos permitem a sua utilização como agregantes de pós, e a obtenção de filmes finos ou fibras, que seriam difíceis ou até impossíveis de serem obtidas pelas técnicas tradicionais de processamento [24, 55-56].

1.2.2. Compósitos de matriz metálica (Al/SiC)

O desenvolvimento e a produção de compósitos de matriz metálica, CMM, tem recebido grande atenção devido à utilidade destes materiais nas indústrias automotiva e aeroespacial [34, 57-59]. Materiais cerâmicos, em geral, possuem alto módulo elástico, baixa densidade, alta dureza, e excelente resistência à corrosão sob altas temperaturas. Quando incorporados a uma matriz metálica podem melhorar as propriedades físicas e mecânicas desta fase.

A necessidade de se substituir metais baseados em ferro para se reduzir o peso dos veículos tem transformado o alumínio num componente de motores muito promissor. Entretanto, alumínio puro apresenta propriedades mecânicas pouco adequadas, como baixo ponto de fusão e baixa resistência à deformação. A sua utilização, portanto, exige um reforço prévio por uma fase cerâmica. Normalmente o SiC é preferido ao Al_2O_3 , outro agente de reforço muito empregado, devido a sua dureza mais alta [60].

Compósitos Al/SiC podem ser preparados por uma variedade de métodos tais como: liga mecânica, extrusão do tipo “squeeze”, “roll” e “rheo”, moagem mecânica, entre outros [36, 59, 61]. Existem, entretanto, algumas desvantagens que limitam o desempenho dos compósitos

preparados por estas técnicas mais convencionais, e a mais importante é a segregação do reforço criando assim, distribuições espaciais não-homogêneas, como resultado da aglomeração ou da sedimentação das partículas de reforço durante o processo de solidificação [61-63].

A aplicação de precursores cerâmicos podem resolver este problema, uma vez que a fase cerâmica é gerada *in situ* na matriz metálica, o que deve produzir uma distribuição mais homogênea das partículas cerâmicas. Este método pode também levar a fragmentos cerâmicos menores, o que pode ser traduzido em propriedades mecânicas melhoradas.

Yajima e seus colaboradores [64] descreveram o primeiro exemplo conhecido de CMM's baseados em uma liga Fe-Cr, utilizando um polycarbossilano como uma fonte *in situ* de SiC, e também como agregante de pós. Entretanto, aparentemente os estudos nesta área não tiveram continuidade, muito provavelmente porque o principal foco de interesse era então, e ainda hoje o é, a preparação de fibras contínuas e de revestimentos de SiC a partir destes precursores poliméricos.

Seyferth e Czubarow [65] usaram o poli(metilsilano), PMS, reticulado em presença de $((\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrH}_2)_n$, como catalisador de desidrogenação, para preparar um CMM baseado em alumínio. Os autores também tentaram utilizar outros precursores cerâmicos na matriz de alumínio, mas não obtiveram o mesmo resultado positivo do PMS. O CMM produzido apresentou microestrutura com os grãos de SiC razoavelmente bem distribuídos ao longo da matriz metálica. Apesar de potencialmente atrativos, até o momento, muito pouco foi realizado para se avaliar as propriedades mecânicas dos CMM's preparados por este processo.

2. OBJETIVOS

Este trabalho pretende:

1. Estudar o comportamento conformacional de polissilanos simetricamente substituídos de cadeias longas e especular sobre o papel das cadeias laterais na conformação da cadeia principal.
2. Preparar e estudar a evolução da microestrutura e das fases cristalinas de compósitos de matriz cerâmica $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ utilizando o sistema PMS/TAS como fonte *in situ* de SiC.
3. Preparar e avaliar algumas propriedades mecânicas de compósitos de matriz metálica Al/SiC utilizando o sistema PMS/TAS como fonte *in situ* de SiC. As propriedades mecânicas destes compósitos serão comparadas com as de um similar preparado por extrusão tipo *rheocast*.

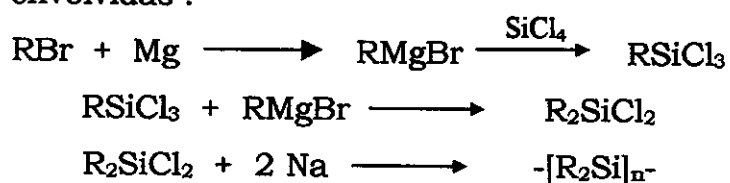
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Polissilanos de cadeia lateral longa

3.1.1. Síntese dos polímeros

Os polímeros estudados nesta etapa do trabalho foram preparados nos laboratórios do departamento de Química da Universidade de Wisconsin, nos Estados Unidos, sob a orientação do Prof. Dr. Robert West, de acordo com o método genérico a seguir [66]:

Reações envolvidas :



onde R= C₆H₁₃-, C₈H₁₇-, C₁₀H₂₁- e C₁₂H₂₅-.

Preparou-se 1 mol de RMgBr a partir da reação entre o RBr (recém destilado, Aldrich) e o Mg (lavado em benzeno e éter, e seco em estufa por 2 horas antes do uso, Hüls) em refluxo de éter seco, sob atmosfera de N₂. A solução resultante foi transferida através de cânula a um balão contendo éter seco e 1 mol de SiCl₄ (recém destilado, Aldrich). A reação se processou por 16h sobre refluxo, e após este período filtrou-se os sais formados, e destilou-se a solução. Estas condições de reação são favoráveis à formação do produto monoalquilado. Se nesta etapa houvessem sido adicionados dois moles do Grignard, ao invés de se obter uma maioria do silano diclorado, obter-se-ia uma mistura do mono-, di- tri e tetraalquilado [66]. Assim, optou-se por fazer uma alquilação por vez. Após a separação de frações de éter e RBr não-reagido, obteve-se o produto almejado, RSiCl₃. A identidade e a pureza mínima de 99% foram avaliadas por cromatografia gasosa e ressonância magnética nuclear de prótons. A este composto, adicionou-se mais 1 mol de RMgBr, desta vez, utilizando-se THF como

solvente. Refluxou-se a mistura reacional por 16h. Após a filtração dos sais, e destilação das frações de solvente e RSiCl_3 , obteve-se o monômero para a próxima etapa, R_2SiCl_2 (pureza mínima de 98%).

Este monômero foi adicionado a dois moles de sódio metálico fundido e disperso em tolueno/diglima (10% em volume), ambos proveniente da Merck, a 110°C . Refluxou-se esta solução por 4h. Adicionou-se metanol para bloquear o crescimento da cadeia polimérica, e solução aquosa de HCl 5% para a dissolução dos sais e neutralização da solução. Separou-se a fase orgânica, evaporou-se cerca de 70% do tolueno, e precipitou-se o polímero em isopropanol. Os polímeros preparados foram secos por 3 dias sob vácuo ($\sim 10^{-2}$ mbar), a 50°C . Análises efetuadas por cromatografia de permeação em gel, GPC, forneceram uma distribuição bimodal de massa molar para os quatro polímeros preparados. Estes foram fracionados em soluções de tolueno e isopropanol, até que distribuição monomodal de massa molar fosse alcançada (fração de alta massa molar). O rendimento global para os quatro polímeros sintetizados variou entre 4 a 8%. Todos eles se apresentaram como pós brancos exceto o poli(di-n-octilsilano) que se apresentou como pasta translúcida. Na Tabela 2, encontram-se as massas molares obtidas para estes polímeros e seus respectivos códigos que serão utilizados ao longo deste trabalho.

Tabela 2. Massa molar média numérica (GPC) e códigos dos polissilanos estudados.

<i>polissilano</i>	<i>código</i>	<i>massa molar média numérica M_n (g/mol)</i>
$-\text{[(C}_6\text{H}_{13})_2\text{Si}]_n-$	C6C6	420.000
$-\text{[(C}_8\text{H}_{17})_2\text{Si}]_n-$	C8C8	1.000.000
$-\text{[(C}_{10}\text{H}_{21})_2\text{Si}]_n-$	C10C10	530.000
$-\text{[(C}_{12}\text{H}_{25})_2\text{Si}]_n-$	C12C12	480.000

3.1.2. Métodos de caracterização

Pré-tratamento térmico. Antes de todos os ensaios, as amostras foram divididas em duas partes e receberam tratamentos térmicos distintos:

- (a) *resfriamento rápido*: a amostra foi aquecida até a respectiva temperatura da transição conformacional ordenado→hcm, e então resfriada até -20°C a uma taxa de **1°C/min**.
- (b) *resfriamento lento*: a amostra foi aquecida até a respectiva temperatura de transição conformacional ordenado→hcm, e então resfriada até -20°C a uma taxa de **0,01°C/min**.

Estes tratamentos foram realizados no próprio equipamento aonde a medida iria ser efetuada. Detalhes serão apresentados em cada uma das técnicas instrumentais individualmente.

Ressonância magnética nuclear de sólidos com polarização cruzada (RMN CPMAS). Os espectros de RMN de ^{29}Si (59,6MHz) e ^{13}C (75,4MHz) foram obtidos com amostra sólida e pulverizada em um espectrômetro Varian Unity de 300MHz, usando-se uma sonda Doty Scientific Inc., com a amostra girando no ângulo mágico ($54^{\circ}44'$) em rotores de zircônia. Os dados foram obtidos sob temperaturas variadas, na faixa de -20 até 80°C. Condições típicas foram: tempo de contato: 2s (^{29}Si) e 5s (^{13}C). Os deslocamentos químicos foram referenciados pelo tetrametilsilano (TMS). O tratamento térmico da amostra foi realizado na própria sonda para amostras sólidas com acessório para se trabalhar sob temperaturas variadas.

Espectroscopia no ultra-violeta (UV). Espectros UV no estado sólido foram obtidos em um espectrofotômetro HP8452 usando-se uma lâmpada de deutério como fonte de luz. Os filmes da amostra foram preparados a partir de soluções concentradas do polímero em tolueno. Gotejou-se uma solução diluída do polímero em estudo sobre laminulas de quartzo e deixou-se evaporar. Em média estes filmes foram de 0,5 μm de

espessura e se apresentaram transparentes. Estas lamínulas de quartzo foram colocadas em uma cela que permitia o controle da atmosfera (de N_2 , para se evitar a oxidação do filmes durante as medidas sob altas temperaturas) e da temperatura. Cada medida foi realizada depois de uma isoterma de 30 min na temperatura desejada. Nesta própria cela, as amostras receberam o tratamento térmico prévio citado no início desta seção, antes dos dados de UV serem coletados.

Calorimetria diferencial de varredura (DSC). As medidas de DSC foram realizadas em um calorímetro DSC7 Perkin Elmer conectado a uma estação de dados Perkin Elmer 3700. Todas as medidas foram adquiridas a uma velocidade de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, salvo quando descrito diferentemente. As amostras receberam o pré-tratamento térmico no próprio calorímetro antes de serem realizadas as varreduras de DSC.

3.2. Preparação do sistema precursor PMS/TAS

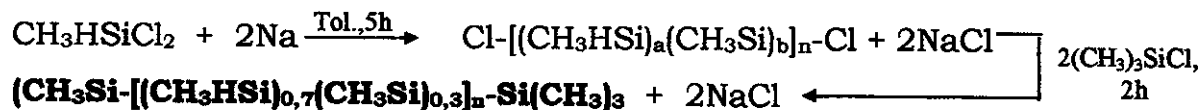
3.2.1. Síntese do poli(metilsilano)

Este procedimento é uma modificação daquele descrito por Qiu e Du [67].

Os monômeros de partida, $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ e $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ foram destilados em presença de CaH_2 sob atmosfera inerte, previamente ao uso.

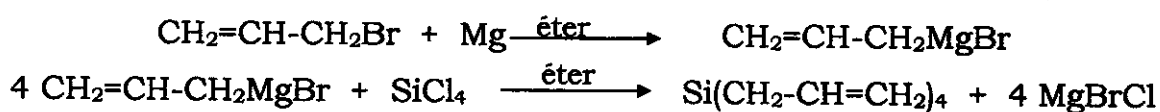
Preparou-se uma fina dispersão de 23g (1 mol) de sódio em 350mL de tolueno seco em um sistema convencional para reações em atmosfera inerte [68]. Então, 52,5mL (0,51 mol) de $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ foram adicionados gota à gota em uma velocidade suficiente para permitir um refluxo suave do solvente. A mistura permaneceu a 110°C por 7h. Duas horas antes de terminar o refluxo, adicionou-se 3mL (0,024 mol) de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ como agente bloqueador de cadeia. Finalmente, a mistura foi filtrada sob argônio para remover o NaCl formado e o sódio residual. A solução amarelo-clara resultante foi concentrada e o PMS foi precipitado como um óleo viscoso amarelo-claro em metanol. Rendimento: 50%. $M_n=1000\text{g/mol}$. Análise por

RMN de ^{29}Si mostrou que parte das ligações Si-H foram consumidas durante a reação. Composição encontrada: $-[(\text{CH}_3\text{HSi})_{0,7}(\text{CH}_3\text{Si})_{0,3}]_n-$. O seguinte esquema ilustra as reações acima descritas:



3.2.2. Síntese do tetra-alilsilano

O tetra-alilsilano foi preparado de acordo com o procedimento descrito por O'Brien e colaboradores [69] através das seguintes reações:



A obtenção do produto foi confirmada por espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear de próton.

3.2.3. Sistema precursor de SiC

O sistema precursor de SiC utilizado neste trabalho foi preparado pela dissolução de 1 g de PMS em 0,2 mL de TAS em atmosfera inerte. Normalmente esta mistura foi preparada imediatamente antes de se adicionar a matriz metálica ou cerâmica devido à alta reatividade da mistura frente ao oxigênio e à água.

3.3. Compósitos de matriz cerâmica

3.3.1. Preparação

Os compósitos $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ foram preparados a partir da mistura do pó de Si_3N_4 (325 mesh, Hüls) e o sistema precursor PMS/TAS em uma *glove-bag* preenchida de argônio. A pasta formada foi levada a um forno tubular EDGCON 5P para a pirólise, que se deu de acordo com o programa de aquecimento e resfriamento apresentado na Figura 3, sob fluxo de argônio (~50 mL/min).

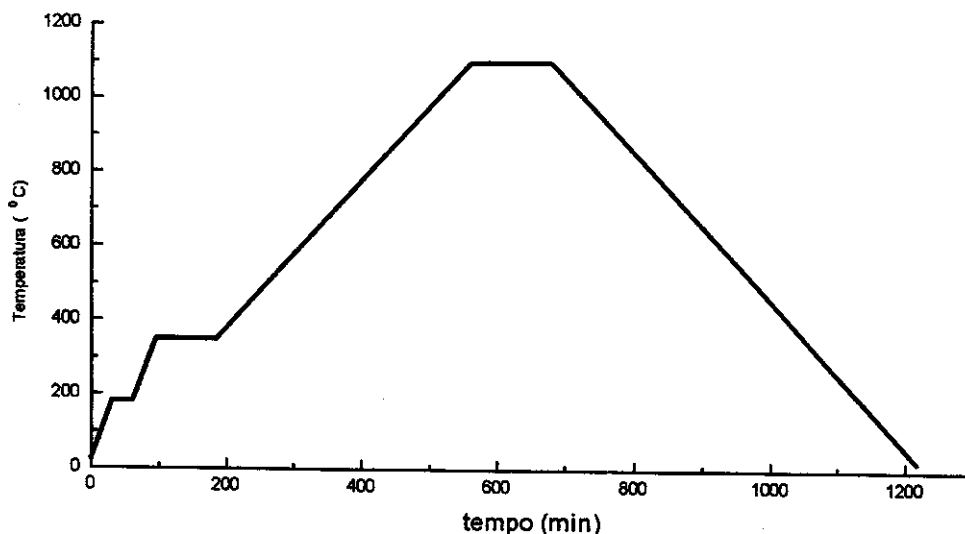


Figura 3. Programa de aquecimento/resfriamento da pirólise dos compostos $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$.

O programa de resfriamento foi realizado com os seguintes patamares de temperatura [29]:

- (i) Aquecimento da temperatura ambiente a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até 180°C e patamar a esta temperatura por 30 min. Neste patamar ocorre a reação de hidrossililação com a formação da rede polimérica a partir do PMS e TAS.
- (ii) Aquecimento a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até 350°C e patamar a esta temperatura por 60 min, para que ocorra o rearranjo de Kumada, ou seja a conversão das ligações Si-Si do PMS para Si-CH₂-Si.
- (iii) Aquecimento a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1100°C e patamar a esta temperatura por 120 min para o término da conversão do polímero em SiC.

Foram preparados 5 compostos de composições diferentes. Em dois deles, houve re-infiltração do sistema PMS/TAS após a pirólise. Esta re-infiltração foi realizada adicionando-se uma solução contendo 0,5 g de PMS, 0,1 mL de TAS e 1 mL de éter seco sobre a peça apresentando trincas

e macro poros. Esta peça após ser encharcada com esta solução foi re-pirolisada. A Tabela 3 apresenta as composições de reagentes utilizadas e os respectivos códigos das amostras preparadas. A composição dos produtos foi determinada a partir de dados de RMN MAS ^{29}Si que foram convertidos em % de massa.

Tabela 3. Proporções dos reagentes utilizados para a preparação dos compósitos $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, composição dos produtos obtidos e os respectivos códigos.

<i>código</i>	<i>$\text{Si}_3\text{N}_4(\text{g})/\text{PMS}(\text{g})$ /TAS(mL)</i>	<i>Re-infiltração</i> (0,5gPMS/0,1mLTAS)	<i>Composição (% em massa)</i> por RMN MAS de ^{29}Si
CMC $\frac{1}{4}$	2/0,5/0,1	não	64 Si_3N_4 /28SiC/6Si/2 SiO_2
CMC $\frac{1}{2}$	1/0,5/0,1	não	56 Si_3N_4 /33SiC/8Si/3 SiO_2
CMC $\frac{1}{2}$ R	1/0,5/0,1	sim	53 Si_3N_4 /44SiC/3Si
CMC 1	1/1/0,2	não	46 Si_3N_4 /44SiC/4Si/6 SiO_2
CMC 1 R	1/1/0,2	sim	42 Si_3N_4 /54SiC/3Si/1 SiO_2

O CMC $\frac{1}{4}$ foi ainda submetido a pirólises a 1200, 1400 e 1600°C, por duas horas em cada temperatura em um forno tubular Thermolyne, modelo F59340-CM, sob fluxo de argônio. Taxa de aquecimento: 10°C/min.

3.3.2. Métodos de caracterização

Análise elementar. Os teores de carbono e nitrogênio foram determinados em um analisador elementar Perkin Elmer 2400, de acordo com o procedimento sugerido na ref. 70, que utiliza uma mistura oxidante formada por Pb_3O_4 e NaF como auxiliares para a combustão completa do SiC. Estes dados foram correlacionados com os obtidos por RMN MAS de ^{29}Si para se determinar a composição dos materiais.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Dados de RMN MAS quantitativo foram obtidos utilizando-se pulso com ângulo de 75° e

intervalo entre pulsos de 1h [71] em um espectrômetro Bruker AC300P, com a amostras pulverizadas (100 mesh) girando a 5kHz. Tipicamente, cada espectro foi obtido após 14 acumulações.

Fluorescência de raios-X. Os teores de Si e de metais no Si_3N_4 foram obtidos por fluorescência de raios-X utilizando-se o método dos parâmetros fundamentais³ em um espectrômetro Spectrace 5000 Tracor X-ray. As amostras encontravam-se pulverizadas (100 mesh).

Densidade Real. Medidas de densidade real foram obtidas em um picnômetro Micromeritics pelo método do deslocamento de gases. As amostras foram secas a 120°C por 1h e purgadas exaustivamente com He antes das medidas.

Difratometria de raios-X (DRX). As fases cristalinas das amostras foram investigadas por difratometria de raios-X usando-se um difratômetro Shimadzu, modelo XD3A, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å). Áreas superficiais BET foram determinadas em um equipamento Micromeritics Flowsorb 2300.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Para as observações por TEM, as amostras foram trituradas a um pó bastante fino, e em seguida dispersas em isopropanol, as partículas mais finas que flutuavam sobre o isopropanol e que possuíam espessura adequada para estas medidas (~50-80 nm) foram transferidas com o auxílio de um conta-gotas para uma rede de cobre de 100 mesh, coberta por parlódio. Estas investigações foram realizadas em um microscópio Zeiss CEM 902, de 80eV. A diferenciação das fases de SiC e Si_3N_4 foi realizada por análise de difração de elétrons em área selecionada.

³ Este método é utilizado quando não se dispõe de padrões para a análise. Ele permite se obter a razão entre os elementos detectáveis, mas em termos absolutos é falho, pois não consegue subtrair muito bem os elementos não detectáveis ($Z < 11$).

Não houve necessidade de coramento das fases, pois estas já apresentavam contraste suficiente para a análise.

Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (FESEM). A amostra CMC ¼ foi investigada em um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FESEM) JEOL JSM-6340F. Para estas investigações, a amostra foi previamente coberta por uma camada fina de ouro.

Análise térmica diferencial (DTA). Análises por DTA foram conduzidas em um calorímetro TA Instruments 2910, na faixa de 20 a 1600°C, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de argônio (~50 mL/min), sem tratamento térmico prévio das amostras.

3.4. Compósitos de matriz metálica

3.4.1. Preparação

Os compósitos Al/SiC foram preparados a partir da mistura física do pó de alumínio (99%, Carlo Erba) e do sistema líquido precursor PMS/TAS em atmosfera inerte. Uma vez que o pó de alumínio é bastante volumoso, foi necessário a utilização de éter etílico seco para a homogeneização da mistura. A viscosidade desta foi mantida alta para se evitar a sedimentação do pó metálico. A pasta foi então submetida à pirólise até 1000°C, sob atmosfera de argônio (~50mL/min), à taxa de 10°C/min, em um forno tubular EDGCON 5P. Foram preparados compósitos em 5 composições diferentes. Na Tabela 4 abaixo, encontram-se as proporções dos reagentes, bem como, os códigos das referidas amostras.

Tabela 4. Proporções dos reagentes utilizados para a preparação dos compósitos Al/SiC via polímeros, e seus respectivos códigos.

Al/SiC	PMS(g)	TAS(mL)	Al(g)	código
95:05	0,1	0,02	0,95	PS9505
90:10	0,2	0,04	0,90	PS9010
80:20	0,4	0,06	0,80	PS8020
70:30	0,6	0,10	0,70	PS7030
50:50	1,0	0,20	0,50	PS5050

Foi preparado também um compósito Al/SiC (95:5 em massa) pelo método de extrusão viscosa (*rheocast*) fundindo-se pedaços de alumínio e misturando-se a este, pó de SiC (99%, Carborundum), e em seguida, resfriando-o rapidamente. Este compósito recebeu o seguinte código: **RC9505**.

3.4.2. Métodos de caracterização

Análise Elementar. O teor de carbono foi determinado em um analisador elementar Perkin Elmer 2400, de acordo com o procedimento sugerido na ref. 70, que utiliza uma mistura oxidante formada por Pb_3O_4 e NaF como auxiliares para a combustão completa do SiC.

Fluorescência de raios-X. A razão Si/Al foi determinada quantitativamente por fluorescência de raios-X utilizando o método dos parâmetros fundamentais em um espectrômetro Spectrace 5000 Tracor X-ray.

Densidade Aparente. A densidade aparente das amostras foi determinada pela técnica de imersão de Archimedes⁴, utilizando água deionizada como o líquido de imersão.

Ressonância Magnética Nuclear. Espectros de RMN MAS de ²⁹Si (59,6MHz) e ¹³C (75,4MHz) foram obtidos com as amostras sólidas e pulverizadas (100 mesh) girando a ~5kHz em um espectrômetro Bruker AC300P, utilizando uma largura de pulso de 30° e intervalo entre pulsos de 3 min.

Difratometria de raios-X (DRX). As fases cristalinas das amostras foram investigadas por difratometria de raios-X, em um difratômetro Shimadzu, modelo XD3A, usando a radiação CuK α (1,5418 Å). A estimativa do tamanho dos grãos de SiC na amostra foi obtida utilizando-se a equação de Scherrer [72].

Análise térmica diferencial (DTA). Análises por DTA foram conduzidas em um calorímetro 2910 TA Instruments, na faixa de 20 a 1600°C, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de argônio (~50 mL/min).

Análise Termogravimétrica (TGA). A resistência termo-oxidativa dos compósitos foi avaliada em um analisador termogravimétrico TGA 2950 TA Instruments, em um intervalo de 20 a 600°C, seguido de isoterma de 10 min a 600°C, sob fluxo de ar sintético, ~50 mL/min, (80%N₂, 20% O₂).

3.4.3. Medidas mecânicas

Testes de macrodureza Vickers foram realizados em amostras polidas utilizando-se um indentador Dynatest Alckert, com uma força de indentação provinda de um peso de 5kg. Os dados de dureza representam a média de 10 indentações. Metalografia ótica foi conduzida em amostras

⁴ A um volume conhecido de água deionizada, adicionou-se uma certa massa conhecida do compósito em questão, e mediu-se a variação de volume.

polidas, e em seguida em amostras atacadas por solução aquosa de 5% de HF por 5s. O microscópio utilizado foi o Carl Zeiss Neophot 32. Este microscópio apresentava também um acessório que permitia a realização de testes de microdureza Vickers que foram conduzidos utilizando-se um peso de 40g.

Ensaio de desgaste foram realizados na faculdade de Engenharia de Materiais da USP - São Carlos, em uma máquina construída para este propósito, Figura 4.

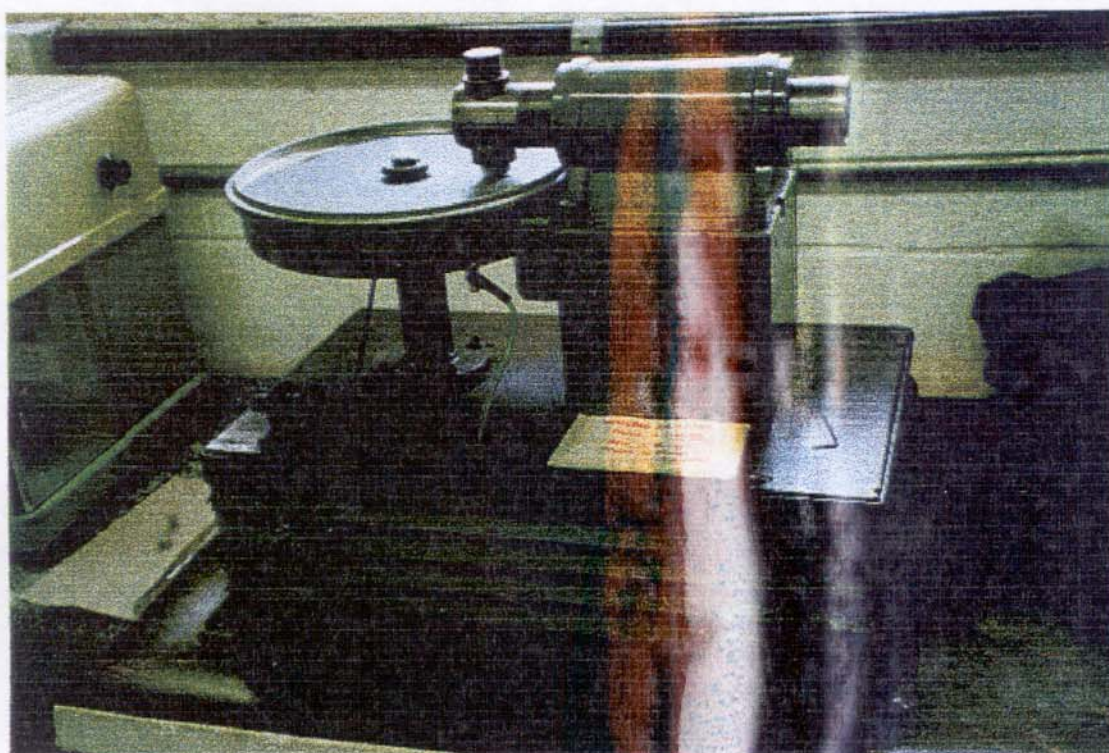


Figura 4. Aparentagem utilizada para o ensaio de desgaste.

Os testes foram realizados ao ar contra uma lixa de SiC 600. A lixa foi trocada a cada amostra. Barras retangulares dos compósitos foram presas perpendicularmente à lixa. A área de contato da amostra com a lixa foi de aproximadamente 90 mm². A velocidade de rotação do disco foi mantida constante a 0,2 m/s. O peso sobre a amostra foi de 325 g. A taxa de desgaste foi calculada a partir da perda de massa da amostra. Estes dados foram coletados a cada 63 m de distância percorrida até o limite de

315 m. A seguinte fórmula foi utilizada [73]: $W = \Delta m / A_0 \cdot \rho_0 \cdot L$, onde W é a taxa de desgaste (adimensional), Δm é a perda de massa, em gramas, A_0 é a área de contato da amostra, em m^2 , ρ_0 é a densidade aparente, em g/m^3 e L é a distância percorrida, em m. Os testes foram repetidos 3 vezes, e os valores apresentados representam a média destas medidas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Polissilanos de cadeia lateral longa

4.1.1. C6C6

O espectro eletrônico à temperatura ambiente do poli(di-n-hexilsilano) já foi muito bem estudado e relatado, e apresenta uma banda centrada a 370 nm atribuída à transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ de segmentos trans da cadeia principal de Si [1]. Em 42°C, ocorre uma transição de fase na qual a cadeia polimérica se reorganiza em uma mesofase líquido-cristalina hcm. Neste processo, novas ligações gauche são formadas na cadeia principal, diminuindo progressivamente o comprimento dos segmentos trans que são os cromóforos responsáveis pela absorção a 370 nm, e consequentemente deslocando esta absorção para aproximadamente 313nm [1]. Como foi destacado na Introdução, vários trabalhos recentes [19-22] têm mostrado que conformações perfeitamente trans são improváveis de ocorrer, entretanto, conformações trans distorcidas com ângulos diedros menores são muito mais prováveis, pois acomodam melhor as cadeias laterais e permitem uma maior mobilidade da cadeia principal. A Figura 5 apresenta esquematicamente um polissilano em conformação transóide.

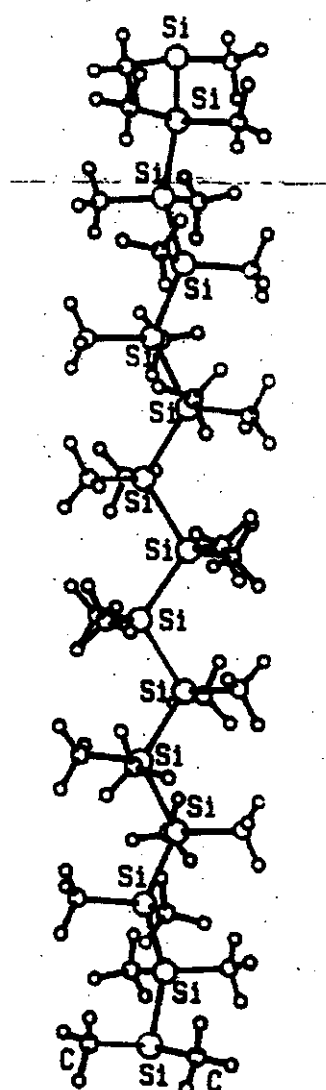


Figura 5. Representação esquemática de um polissilano em conformação transóide (hélice 15/7). Ângulo diedro: 165°.

Considerando que a configuração all-trans perfeita ($\theta=180^\circ$) leva ao máximo da deslocalização σ , o que, por sua vez, leva ao maior $\lambda_{\max}$ possível, configurações trans distorcidas (θ menores) devem produzir bandas de absorção em posições intermediárias entre a banda de absorção da fase hcm (313 nm) e a perfeitamente trans (>370 nm). Quanto mais distorcida da conformação trans ideal, mais deslocada para menores comprimentos de onda deve ser a absorção UV correspondente. Um estudo mostrou que o C6C6 pode apresentar à temperatura ambiente uma banda

de absorção UV em comprimentos de onda diferentes dependendo do método de preparação do filme, polidispersidade, massa molar, história térmica, etc [74]. Assim, acredita-se que cada uma destas absorções seja devida a diferentes formas transóides, isto é, ao invés de possuir um ângulo diedro de 180° , a fase cristalina do polímero é formada pela cadeia principal adotando várias conformações do tipo hélice frouxa de θ variados.

Neste trabalho, a amostra C6C6 apresentou, à temperatura ambiente, uma absorção larga de 350 a 370 nm, com λ_{max} em 358 nm, além de uma banda menos intensa a 314 nm, devido à presença da fase hcm a esta temperatura, Figura 6.

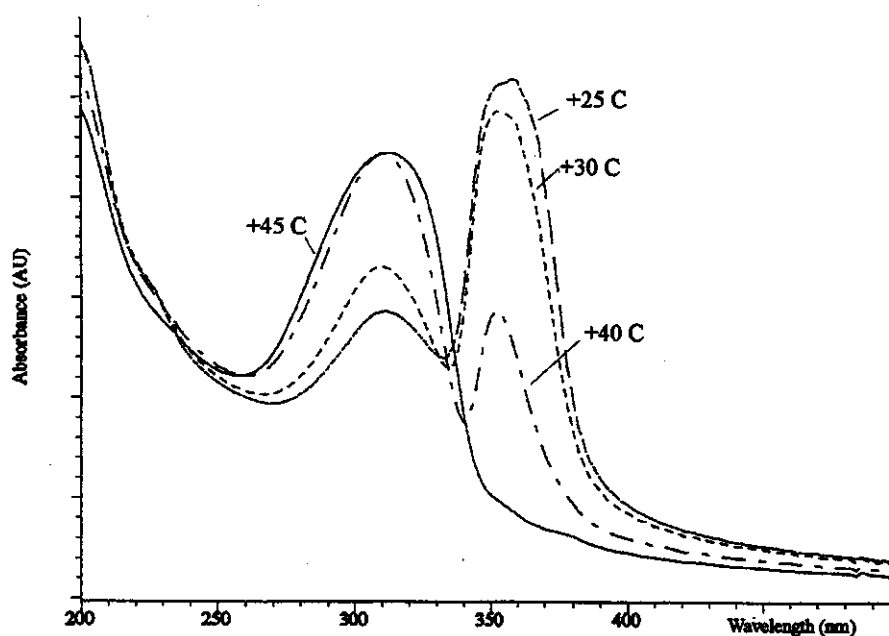


Figura 6. Espectros UV à temperatura variável do C6C6 (resfriamento lento).

Esta absorção larga pode ser resultante da contribuição de mais de uma conformação, coexistindo no polímero. As tentativas de alterar este perfil pela variação na velocidade de cristalização do polímero falharam. Aparentemente, a história térmica da amostra não tem nenhum efeito sobre seu arranjo conformacional, pelo menos na faixa de velocidade de resfriamento experimentada neste estudo ($0,01^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 1^\circ\text{C}/\text{min}$). Como será apresentado mais tarde, para polímeros de cadeia lateral mais longa

que o C6C6, a história térmica da amostra será de extrema importância na definição das conformações adotadas. É importante ressaltar que, apesar da banda larga na faixa de 350 a 370 nm ser um indício de um arranjo multiconformacional, o mesmo raciocínio não pode ser aplicado para a banda larga a 313 nm, devido à fase hcm, que é alargada devido à maior mobilidade da cadeia principal de silício neste arranjo, o que intrinsicamente leva a conformações levemente distorcidas [1].

Na Figura 6, observa-se que conforme a temperatura é elevada, a banda centrada a 314 nm se intensifica às custas da banda larga a 358 nm, como uma consequência da transição de fase ordenado→hcm. Entretanto, parece que o componente de maior comprimento de onda desta banda a 358 nm é o primeiro a ser consumido. A 40°C, observa-se uma banda menos intensa e estreita a 352 nm, muito provavelmente não mais produto de várias conformações diferentes, mas fruto da conformação restante (termicamente mais estável), que é finalmente consumida dando origem, por volta de 45°C, a um espectro eletrônico apresentando simplesmente uma banda larga a 314 nm devido à fase hcm.

Neste momento, é importante ressaltar que de acordo com estudos teóricos para polissilanos no estado sólido, a conformação menos energética é a hélice 7/3 (considerando-se somente interações *intramoleculares*). Entretanto, interações *intermoleculares* forçam o polissilano a adotar conformações transóides [17-20]. Note que não é a energia de estabilização da deslocalização σ que controla este processo, mas questões *intermoleculares* de empacotamento. Todavia, à medida que a temperatura é aumentada, parece razoável acreditar que a mobilidade extra das cadeias laterais quebram este equilíbrio delicado em direção a uma posição mais confortável, que dê liberdade para estas cadeias laterais se moverem, o que é alcançado em um arranjo helicoidal ($\theta < 180^\circ$) [17-20]. Isto é consistente com o fato da conformação com o caráter trans mais acentuado ser a primeira a ser consumida durante a transição de fase.

A técnica de RMN de ^{29}Si é conhecida por ser muito sensível à conformação adotada pela cadeia principal de Si em polissilanos, e portanto, é uma arma valiosa na caracterização das diferentes conformações adotadas por esta classe de polímeros. RMN de ^{13}C , por sua vez, é uma sonda eficiente da mobilidade e do arranjo conformacional das cadeias laterais, o que pode permitir o esclarecimento do papel destas cadeias nas transições de fase pelas quais a cadeia principal passa. Como relatado em vários artigos da literatura, o núcleo de ^{29}Si da cadeia principal de silício em conformação all-trans (e transóides) apresenta um pico em aproximadamente -21 ppm, enquanto que a fase hcm é caracterizado por um sinal a -24 ppm e a hélice 7/3, em -27 ppm, conforme descrito na Tabela 5 [75].

A Figura 7 apresenta espectros de RMN de ^{29}Si à temperatura variada do C6C6. A 25°C, esta amostra apresenta um pico centrado a -22,1 ppm, e um ombro a -24,9 ppm. Enquanto que este último é atribuído à fase hcm, o pico a -22,1 ppm pode ser assumido como sendo a soma de todas as conformações transóides simultaneamente presentes na fase cristalina do polímero. A 40°C, a natureza multicomponente deste pico é mais evidente.

Tabela 5. Atribuição dos picos de RMN de ^{29}Si em relação às conformações adotadas pela cadeia principal em polissilanos [16-18, 75].

<i>conformação</i>	<i>RMN ^{29}Si</i>
	<i>δ, ppm</i>
~hélice 7/3	~-27
Trans, transóide	~-21
hcm	~-24

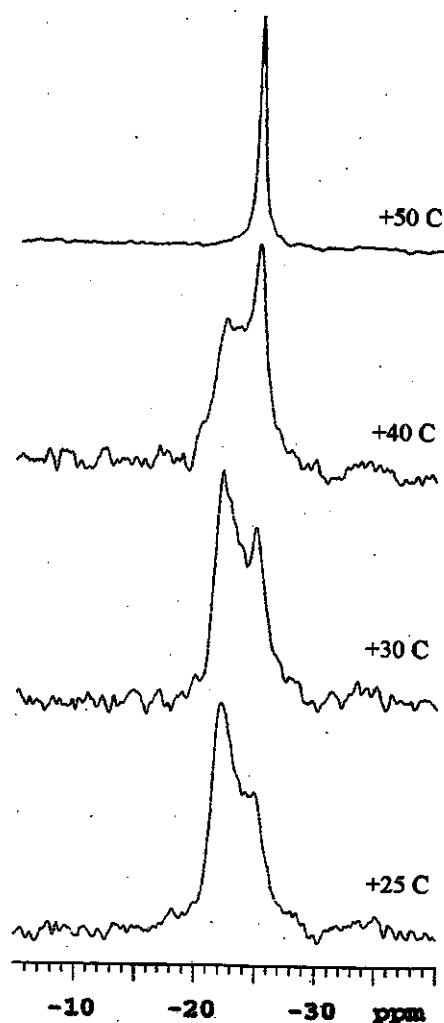


Figura 7. Espectros de RMN CPMAS de ^{29}Si à temperatura variável do C6C6 (resfriamento lento).

Observando-se a evolução do perfil deste pico durante o processo de aquecimento e considerando-se que as conformações com caráter trans (θ mais próximos de 180°) são as primeiras a serem consumidas durante a transição ordenado $\rightarrow$ hcm (a partir dos dados de UV), atribuiu-se que quanto mais deslocado para campo baixo é o pico, maior o caráter trans da conformação que o originou.

É importante se destacar que em experimentos de polarização cruzada, núcleos rígidos de ^{29}Si são melhor polarizados que os móveis porque o maior movimento local dos últimos faz com que as interações

dipolo-dipolo silício-hidrogênio sejam homogeneizadas perdendo o caráter vetorial, reduzindo com isso, a eficácia do experimento CP [76]. Portanto, a fase cristalina normalmente é super representada nestes experimentos. A 50°C, somente o sinal da fase hcm é aparente (-24,9 ppm) indicando que a transição de fase está completa neste estágio.

Os espectros de RMN de ^{13}C deste polímero, Figura 8, mostra os picos se tornando progressivamente mais estreitos e melhor resolvidos à medida que a temperatura é aumentada, indicando desta forma, um aumento na mobilidade da cadeia lateral. Entretanto, nota-se que a 25°C, alguns picos estão relativamente estreitos devido à presença de uma certa quantidade da fase hcm, a esta temperatura.

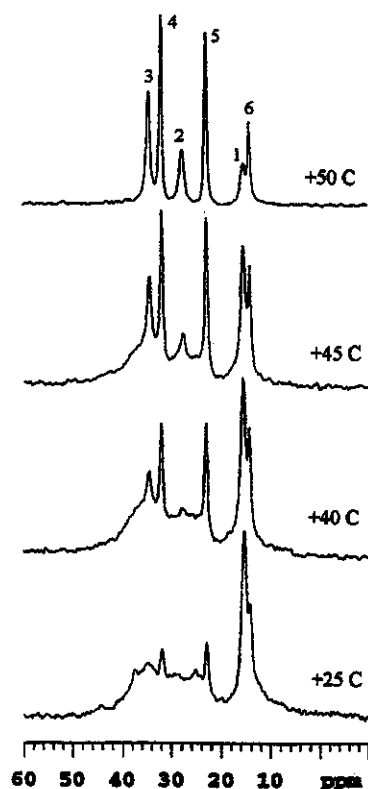


Figura 8. Espectros de RMN CPMAS de ^{13}C à temperatura variável do C6C6 (resfriamento lento).

Como já mencionado, o comportamento conformacional deste polímero não é consideravelmente afetado pela história térmica da amostra, como são os polissilanos de cadeia lateral mais longa. Portanto,

as curvas de DSC para a amostra resfriada rapidamente ou lentamente são idênticas. A Figura 9 apresenta a curva de DSC da amostra resfriada lentamente.

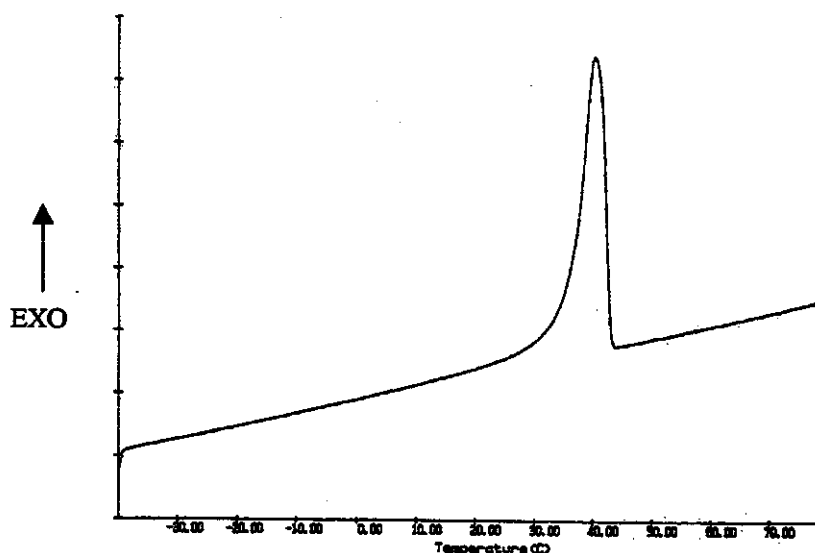


Figura 9. Curva de DSC do C6C6 (resfriamento lento).

Esta curva apresenta um único sinal endotérmico a 40°C ($\Delta H = 73,2$ J/g). Parece que as diferentes conformações transóides presentes na fase cristalina do C6C6 sofrem a transição de fase aproximadamente à mesma temperatura.

4.1.2. C8C8

A Figura 10 apresenta espectros UV a temperaturas variadas de uma amostra que foi previamente aquecida até 60°C, e depois resfriada para -20°C, a 1°C/min (resfriamento rápido), e a Figura 11, mostra os espectros UV do mesmo polímero, porém resfriado a uma taxa de 0,01°C/min (resfriamento lento). Como pode ser visto, estes tratamentos térmicos diferentes levam a arranjos cristalinos também diferentes. A amostra de resfriamento rápido mostra uma banda de absorção centrada a 286 nm (-20°C), que sofre uma pequena alteração de posição, para 282 nm, com o aumento da temperatura. Este comportamento é característico de polímeros cristalizados em conformações hélice 7/3 [1].

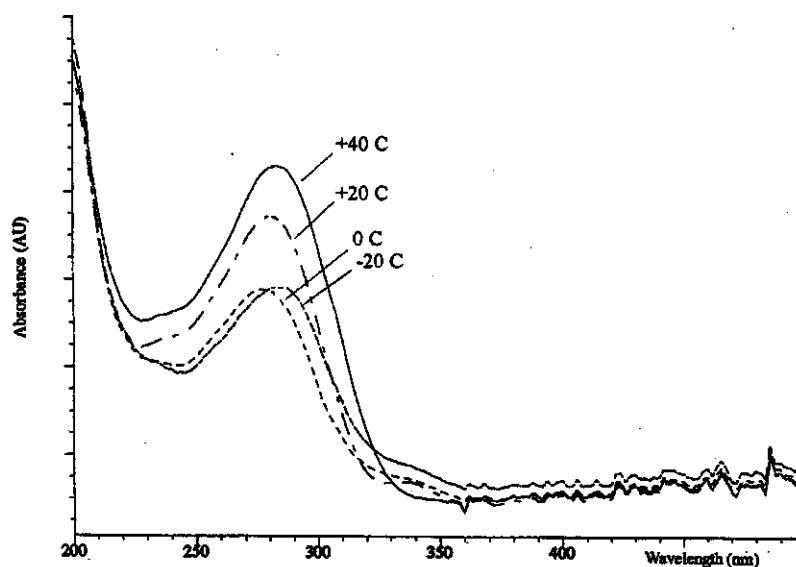


Figura 10. Espectros UV à temperatura variável do C8C8 (resfriamento rápido).

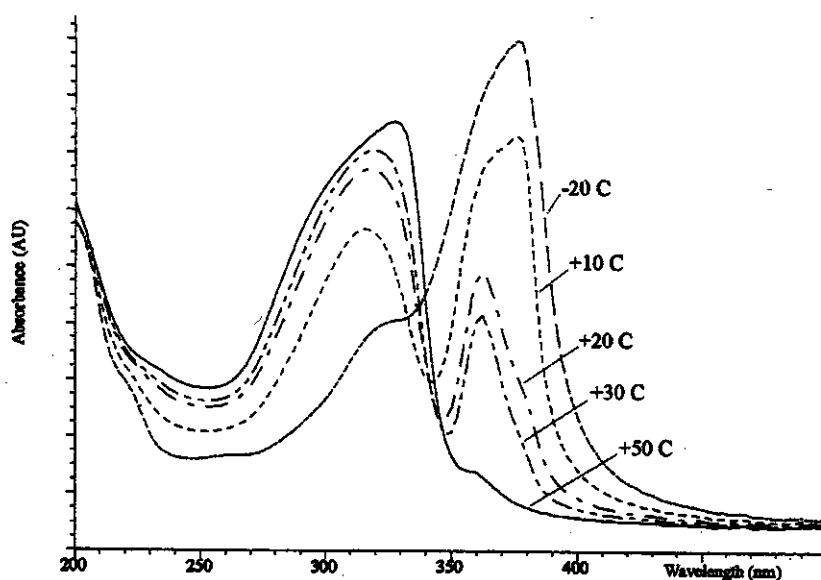


Figura 11. Espectros UV à temperatura variável do C8C8 (resfriamento lento).

Existe também uma absorção fraca a 340 nm, correspondente a uma pequena quantidade de conformação transóide que desaparece acima de 20°C. A amostra que foi resfriada lentamente, por sua vez, apresenta a -20°C, uma banda intensa centrada a 376 nm claramente composta por mais de uma absorção UV, e um ombro a 321 nm que pode ser atribuído à estrutura hcm ou hélice 7/3, ou até a uma forma transóide muito distorcida [10]. À medida que a temperatura é aumentada, uma banda a

316 nm aparece e se intensifica às custas das componentes de maior comprimento de onda da absorção centrada inicialmente em 376 nm. Este efeito é bastante evidente a 30°C, deixando uma banda estreita centrada a 362 nm, que é por fim, também consumida. É importante notar que a 50°C, a banda da fase hcm (316 nm) se torna distorcida, possivelmente devido à transformação parcial da fase hcm a uma fase totalmente desordenada. Assim, a adição de apenas dois grupos metilenos na cadeia lateral, comparando-se com o C6C6, é suficiente para alterar não só os arranjos conformacionais dos polissilanos, mas também sua dependência com a história térmica da amostra.

A Figura 12 apresenta os espectros de RMN CPMAS de ^{29}Si de uma amostra resfriada rapidamente. A -10°C, observa-se somente um pico a -27,9 ppm, normalmente atribuído à fase hélice 7/3 [16-18]. Conforme a temperatura é aumentada, um sinal a -25,6 ppm se torna aparente e cresce às custas do primeiro. É interessante observar que a transição hélice 7/3 a hcm ocorre em uma faixa de temperatura muito estreita de 5°C, enquanto que o processo transóide→hcm é bem mais lento, e ocorre numa faixa de temperatura maior, em média dentro de 20 a 30°C. Isto é provavelmente devido ao fato que a conversão hélice 7/3→hcm envolve somente uma mudança na conformação da cadeia principal, enquanto que para a conversão transóide→hcm, uma mudança no empacotamento intermolecular também está envolvida [19,20], o que conseqüentemente envolve mais tempo e mais energia para ser concluída. A amostra que foi resfriada rapidamente assume, portanto, exclusivamente a conformação hcm à temperatura ambiente.

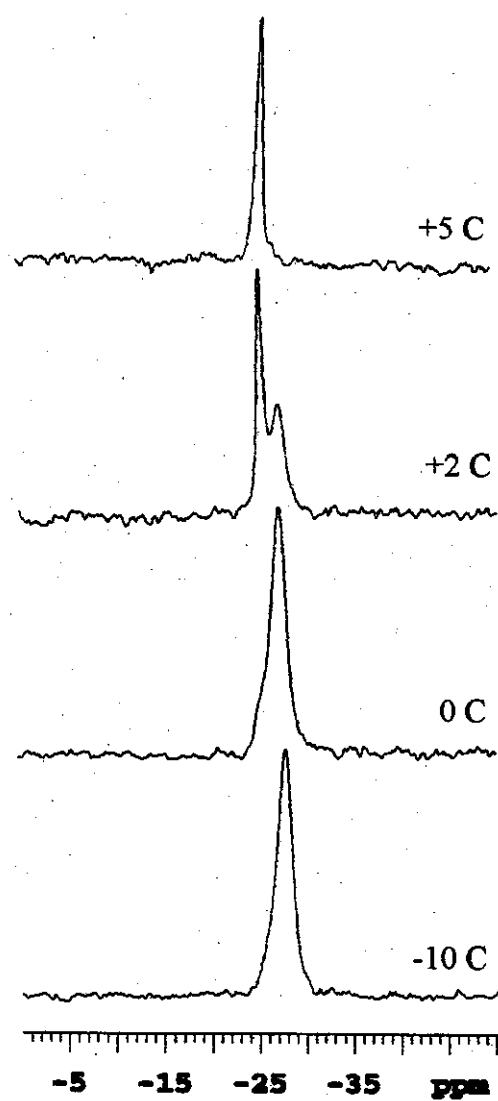


Figura 12. Espectros de RMN CPMAS de ^{29}Si do C8C8 à temperatura variável (resfriamento rápido).

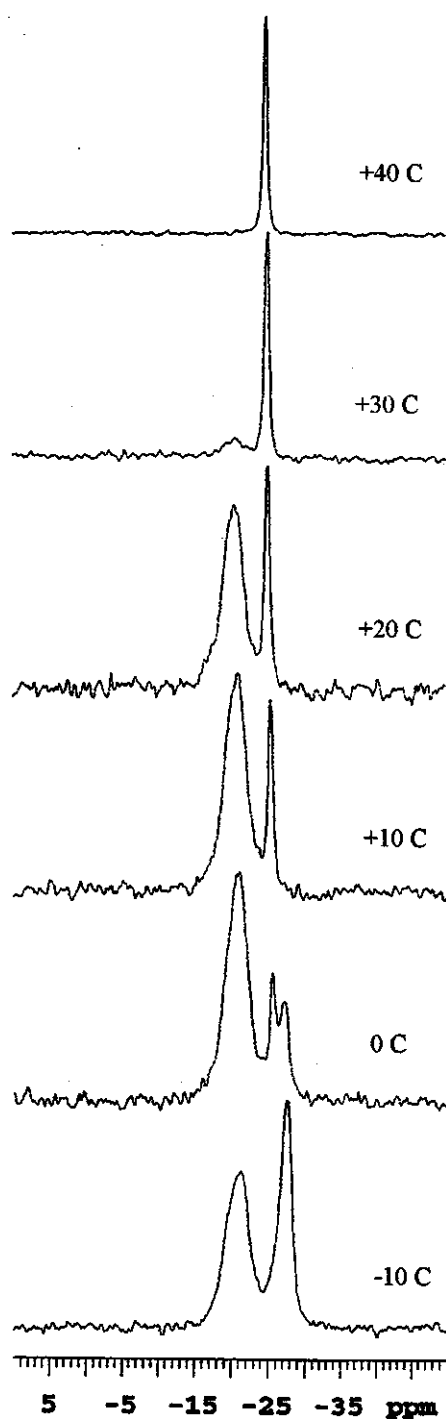


Figura 13. Espectros de RMN CPMAS de ^{29}Si do C8C8 à temperatura variável (resfriamento lento).

A Figura 13 apresenta os espectros de RMN CPMAS de ^{29}Si da amostra resfriada lentamente, e observa-se uma mudança bastante acentuada em relação ao tratamento anterior. A -10°C , ao invés de um,

dois picos são aparentes: a -21 ppm (conformações transóides) e a -27,8 ppm (hélice 7/3), sendo que cada um destes arranjos apresentam sua própria temperatura de transição distinta. A cerca de 0°C, a fração cristalizada em conformação hélice 7/3 sofre uma transição de fase, evidenciada pelo aparecimento de um pico a -25,6 ppm às custas do pico a -27,8 ppm, e a cerca de 20-30°C, ocorre a transição transóide→hcm, restando no final apenas o pico a -25,6 ppm (hcm). Assim, esta amostra apresenta à temperatura ambiente, duas fases distintas: transóide e hcm, em contraste com a amostra resfriada rapidamente que é monofásica a esta temperatura (hcm).

Os espectros de RMN de ^{13}C destas amostras, Figuras 14 e 15, também refletem este comportamento conformacional inesperado. Na Figura 14, note que a 10°C, quando o polímero já está completamente na fase hcm, os picos são mais finos que aqueles, à mesma temperatura na Figura 15, ainda parcialmente cristalizado em formas transóides.

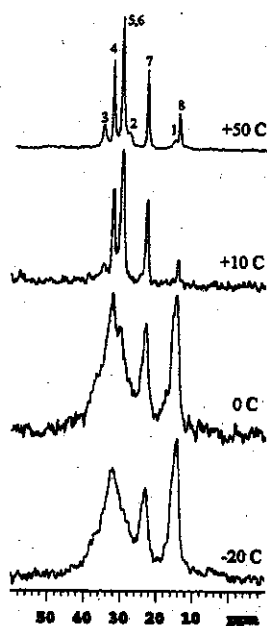


Figura 14. Espectros de RMN CPMAS de ^{13}C do C8C8 à temperatura variável (resfriamento rápido).

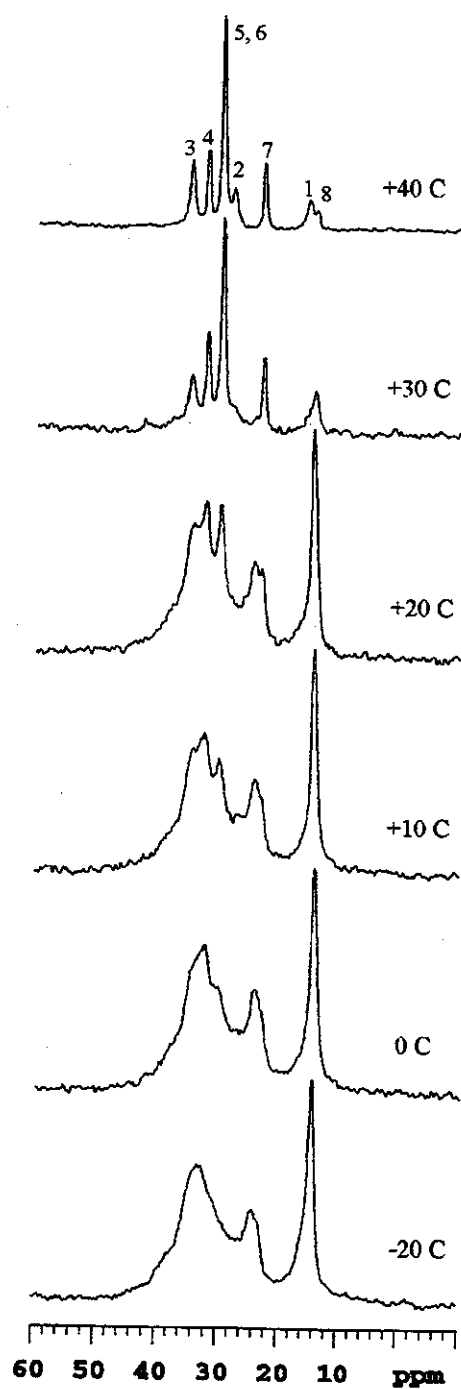


Figura 15. Espectros de RMN CPMAS de ^{13}C do C8C8 à temperatura variável (resfriamento lento).

Acima de 40°C, ambos os espectros mostram bandas semelhantes, o que sugere mesma mobilidade para as cadeias laterais. Existem algumas

diferenças entre estes espectros que provavelmente são devidas a empacotamentos distintos durante a transição de fase.

Nestas medidas (RMN de ^{13}C) o tempo de contato usado foi de 5 ms, que é suficientemente longo para favorecer a detecção de núcleos com mobilidade maior sobre os núcleos em ambientes mais rígidos [77]. Desta maneira, a baixas temperaturas, o pico a 14,2 ppm, atribuído ao C8 (grupo metila) está super-representado, devido a sua maior mobilidade, uma vez que é o grupo mais distante da cadeia principal, e assim, é o menos restrito pela conformação da cadeia. À medida que a temperatura é aumentada, a intensidade dos picos se torna mais equilibrada, mas ainda não permite um tratamento quantitativo. Como já citado anteriormente, o poli(di-n-pentilsilano) também cristaliza em ambas as fases cristalinas, hélice 7/3 e transóide, dependendo do regime de resfriamento ao qual a amostra foi submetida. Entretanto, esta é a primeira vez que este fenômeno é observado para o C8C8.

Todo este comportamento conformacional dependente do regime de resfriamento da amostra é refletido nas suas curvas de DSC, Figuras 16 e 17.

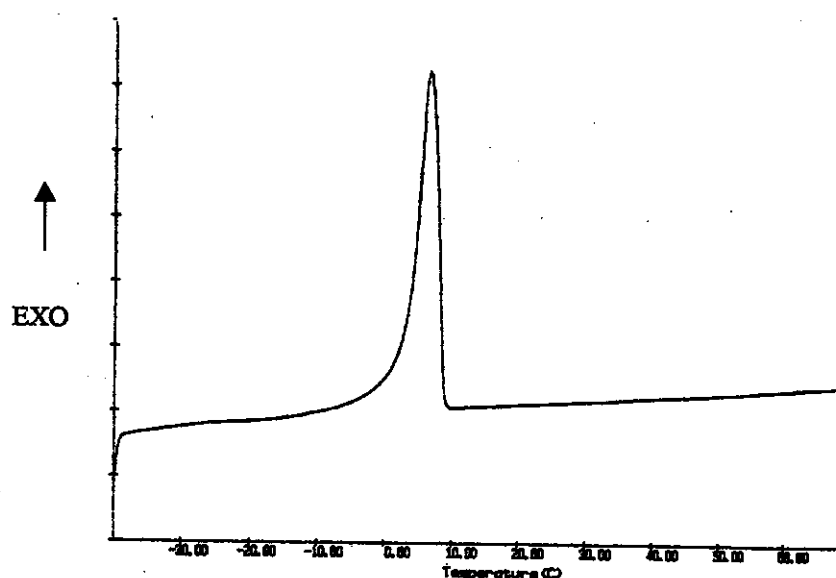


Figura 16. Curva de DSC do C8C8 (resfriamento rápido).

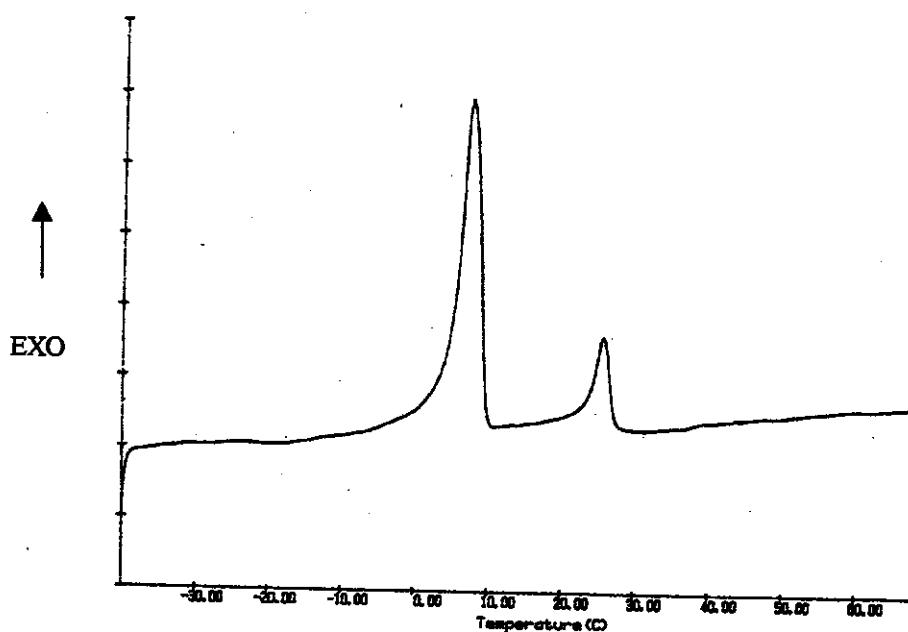


Figura 17. Curva de DSC do C8C8 (resfriamento lento).

Quando submetido a um regime de resfriamento rápido, a amostra apresentou uma transição endotérmica centrada a 6,5°C ($\Delta H=38$ J/g). Entretanto, como já sugerido pelos dados de RMN, quando resfriado lentamente, o polímero se cristaliza adotando duas conformações diferentes: hélice 7/3 e transóide. A curva de DSC desta amostra, Figura 17, concorda com esta observação mostrando duas transições endotérmicas: uma centrada a 7,6°C ($\Delta H=30,6$ J/g) relativa à transição hélice 7/3→hcm, e outra a 25,7°C ($\Delta H=6,6$ J/g), relativa à transição transóide→hcm.

4.1.3. C10C10

As Figuras 18 e 19 apresentam uma mudança bastante acentuada no perfil do espectro eletrônico deste polímero em função da história térmica da amostra.

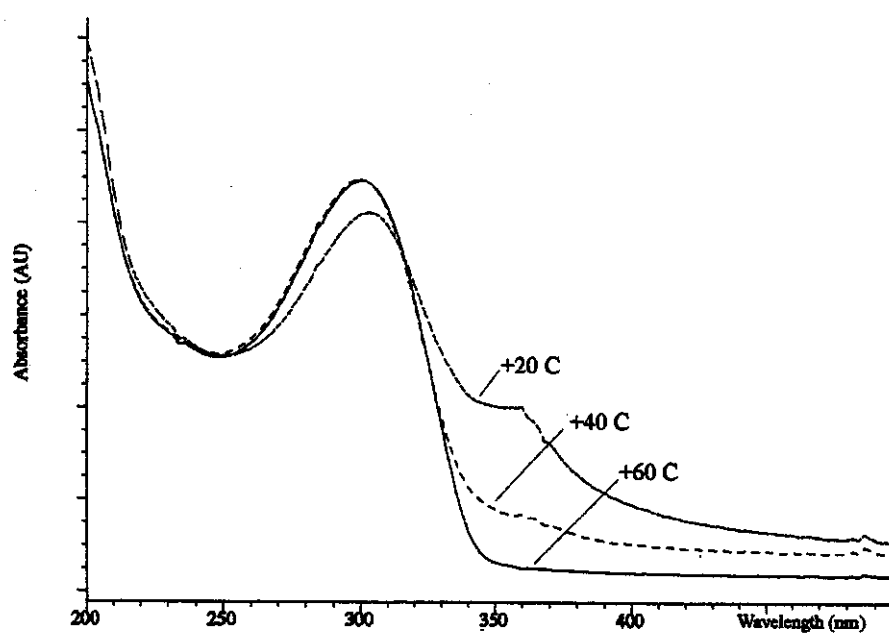


Figura 18. Espectros UV à temperatura variável do C10C10 (resfriamento rápido).

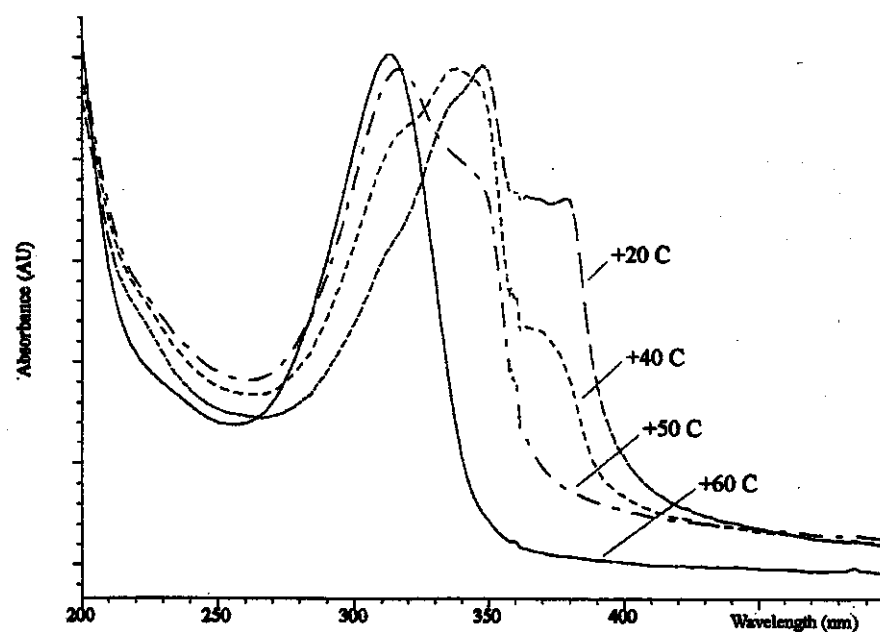


Figura 19. Espectros UV à temperatura variável do C10C10 (resfriamento lento).

A amostra resfriada rapidamente mostra a 20°C uma banda assimétrica com λ_{max} a 304 nm, com ombro direito que apresenta um λ_{max} em 360 nm. Claramente, o regime de resfriamento rápido não permitiu que a cadeia principal de silício se reorganizasse, o que resultou em um

material mal cristalizado disperso em uma matriz amorfa (ou hcm). Uma vez mais, foi assumido que a fase cristalina é constituída por uma distribuição de cadeias poliméricas em conformações de hélices frouxas de ângulos diedros variados. Por outro lado, no regime de resfriamento lento, a 20°C, o polímero possui cristalitos maiores, com formas melhor definidas correspondentes aos seguintes $\lambda_{\max}$: 378, 362, 348 e 337 nm. Aqui, mais uma vez, as componentes de λ maiores são as primeiras a serem consumidas durante a transição de fase. Aparentemente, quanto mais longa a cadeia lateral, melhor definidas as conformações que o polímero assume. Assim, ao invés de apresentar conformações transóides em um contínuo de θ 's, o polímero se cristaliza em conformações que apresentam θ 's específicos, que são muito provavelmente, mínimos de energia.

Embora sendo uma boa sonda para distinguir a forma transóide das formas hcm e hélice 7/3, o núcleo de ^{29}Si não é suficientemente sensível para resolver as várias formas transóides. Todas elas aparecem a aproximadamente -21 ppm, como um pico alargado [16-18]. Em alguns casos, fica claro, que várias conformações levemente diferentes estão presentes neste sinal, mas uma atribuição individual e segura não é possível. Assim, a Figura 20 apresenta um pico largo, com máximo a -21,4 ppm a 20°C, cuja intensidade diminui à medida que a temperatura é elevada, dando origem a um pico mais estreito a -24,5 ppm, atribuído à fase de maior mobilidade, hcm.

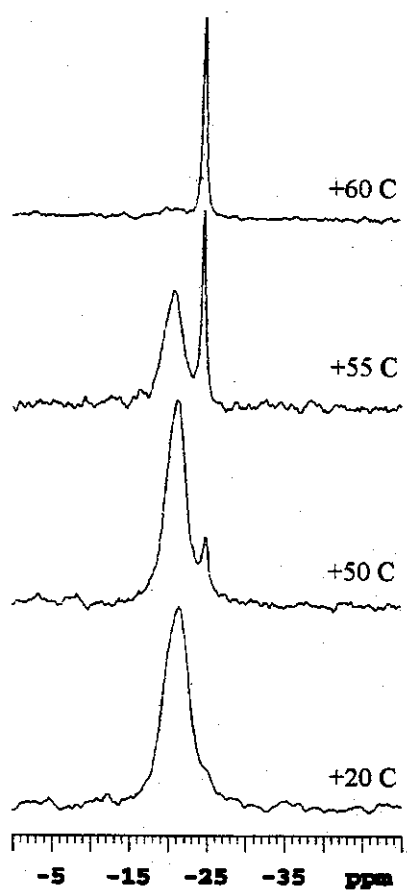


Figura 20. Espectros de RMN CPMAS de ^{29}Si à temperatura variável do C10C10 (resfriamento lento).

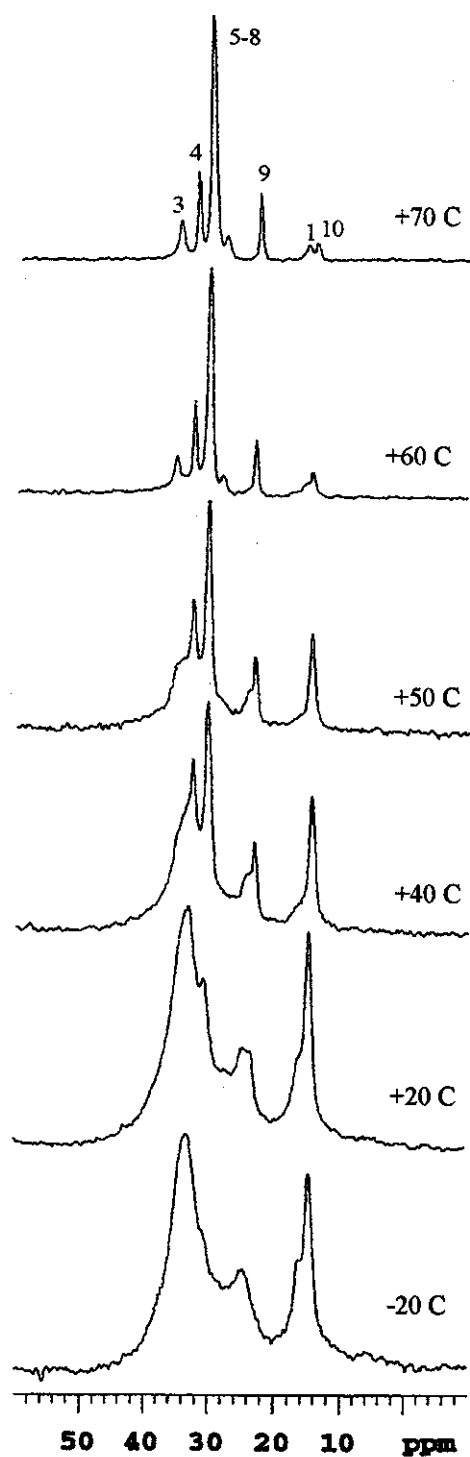


Figura 21. Espectros de RMN CPMAS de ^{13}C à temperatura variável do C10C10 (resfriamento lento).

Nesta mesma Figura, observa-se que a transição de fase está centrada a 55°C. Nos espectros de RMN de ^{13}C , Figura 21, se observa que

entre 50 e 60°C os picos se tornam progressivamente mais finos e resolvidos, concordando com a observação anterior.

Na fase cristalina, as cadeias laterais tem uma mobilidade bastante restrita devido ao comprimento destas próprias cadeias, que estão empacotadas sustentando e estabilizando a conformação transóide adotada. Entretanto, à medida que a temperatura é elevada, mais energia é fornecida ao sistema, as interações intermoleculares são perdidas pelo movimento mais intenso das cadeias laterais e o esqueleto de silício adquire uma conformação mais estável (hcm). Os espectros de RMN da amostra resfriada rapidamente (não mostrados) apresentam aproximadamente as mesmas características que as observadas nas amostras resfriadas lentamente. Entretanto, a transição de fase ordenado a hcm parece começar a uma temperatura mais baixa. Isto é consistente com o fato de que nestas amostras, a fase cristalina é mal formada (i.e., pequenos cristalitos), que se sabe, fundem-se antes do esperado [78]. O centro da transição é, entretanto, em 55°C.

Diferentemente do C8C8, independente do regime de resfriamento, o C10C10 sempre se cristaliza em conformações transóides. Porém, no resfriamento lento, as formas cristalinas estão melhor definidas e os cristalitos supostamente maiores. As curvas de DSC apresentam, mais indicações deste fenômeno, Figuras 22 e 23, onde as transições exotérmicas referentes à transição transóide→hcm são melhor resolvidas e levemente deslocadas para temperaturas mais altas para a amostra resfriada lentamente. Mais explicitamente, para a amostra de resfriamento rápido os valores das transições são: 34,1, 38,2 e 48,8°C, e para a amostra de resfriamento lento: 35,6, 39,4 e 49,1°C. Esta pequena discrepância parece ser um efeito do tamanho dos cristalitos que se fundem a temperaturas mais baixas, quando são pequenos.

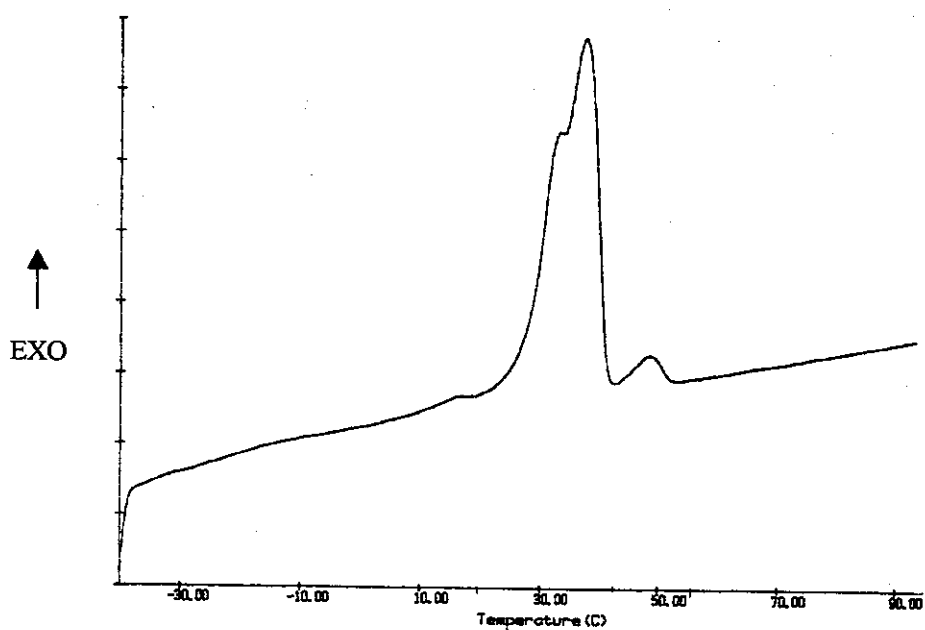


Figura 22. Curvas de DSC à temperatura variável do C10C10 (resfriamento rápido).

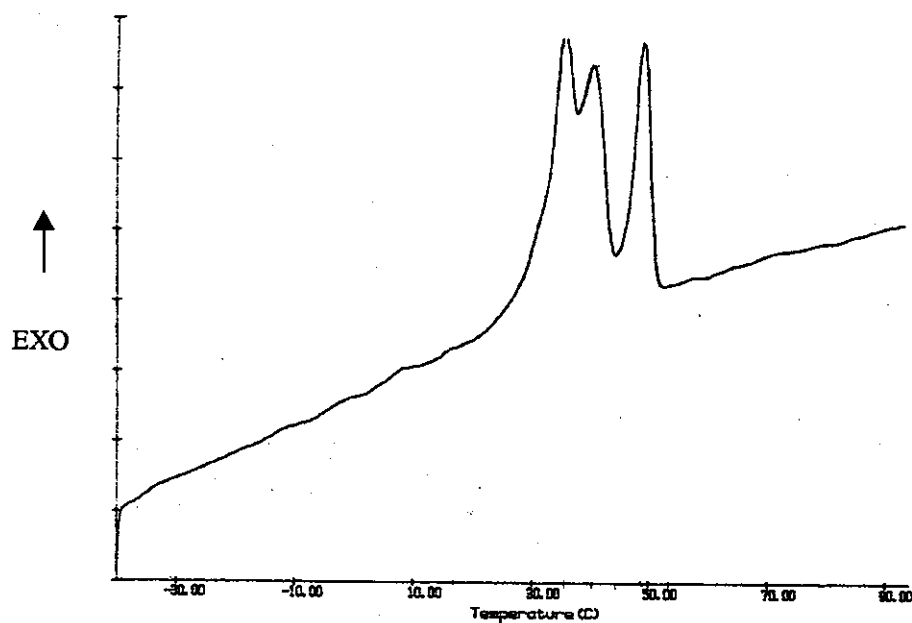


Figura 23. Curvas de DSC à temperatura variável do C10C10 (resfriamento lento).

É importante notar, também, a área relativa destas transições. Claramente, o regime de resfriamento rápido favorece a conformação

relativa à transição a 38,2°C, e desfavorece fortemente a conformação responsável pela transição a 48,8°C. Quando resfriada lentamente a amostra se organiza com quantidades aproximadamente iguais das três conformações principais, assumindo que o ΔH de transição para estas diferentes conformações transóides seja semelhante. O ΔH total destas três transições parece ser independente do regime de resfriamento, mostrando um valor constante de ~60 J/g. Isto significa que o grau de cristalinidade do polímero é mantido o mesmo (considerando que o ΔH molar das três transições é aproximadamente igual).

4.1.4. C12C12

Dentre os polímeros estudados neste trabalho, o C12C12 foi o que apresentou as bandas UV mais estreitas, para ambos os regimes de resfriamento da amostra (rápido e lento), Figuras 24 e 25, respectivamente.

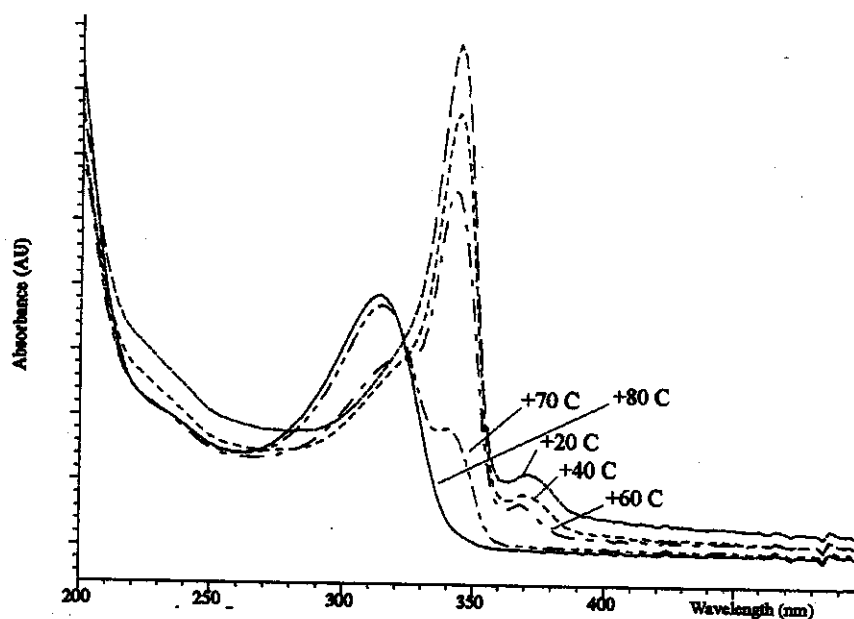


Figura 24. Espectros UV à temperatura variável do C12C12 (resfriamento rápido).

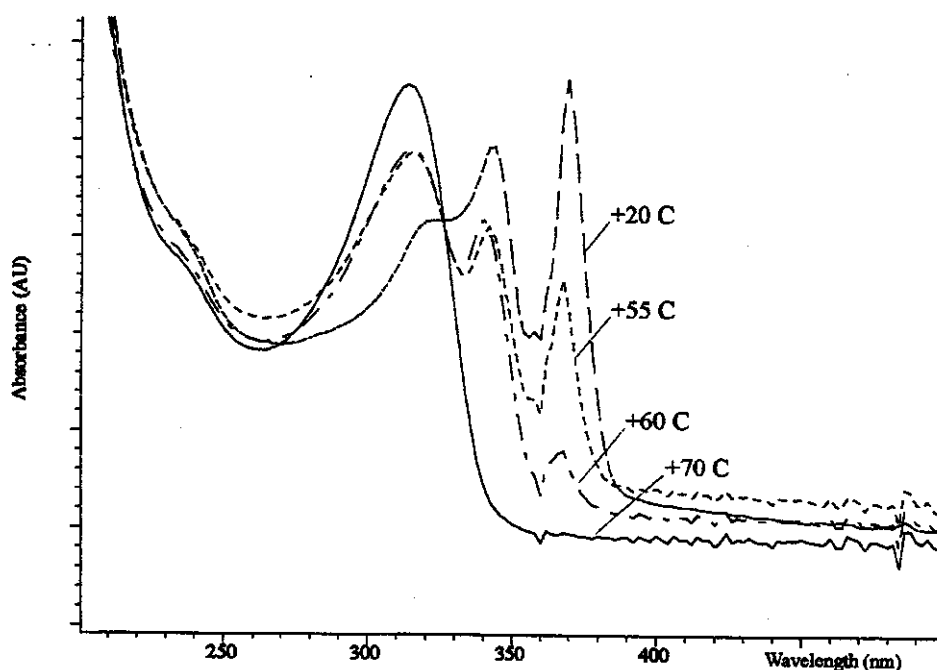


Figura 25. Espectros UV à temperatura variável do C12C12 (resfriamento lento).

Na amostra resfriada rapidamente, a 20°C, uma banda intensa centrada a 344 nm domina o espectro. Esta banda também mostra uma assimetria em direção a λ menores devido provavelmente à forma hcm, também presente a esta temperatura. Uma banda pouco intensa a 370 nm também é observada, e à medida que a temperatura é elevada, é a primeira a ser consumida para dar origem à banda a 314 nm (hcm). Para a amostra resfriada lentamente, a banda centrada a 370 nm é intensificada drasticamente, aparentemente às custas da banda a 344 nm. Parte da fase hcm parece também ter sido convertida na conformação responsável pela absorção a 321 nm. Desta maneira, a 20°C, pelo menos três conformações diferentes estão simultaneamente presentes nesta amostra. Acima de 60°C, ocorre a transição transóide→hcm, e a única banda restante é a centrada a 314 nm. Observou-se que quanto mais longa a cadeia lateral, mais estreitas são as bandas no espectro eletrônico. Isto sugere que cadeias laterais mais longas limitam as conformações da cadeia principal a adotarem apenas alguns seletos ângulos diedros. Em um regime de resfriamento rápido, formas transóides mais distorcidas são formadas

preferencialmente, provavelmente devido à cinética lenta de organização das cadeias longas que levam a uma conformação planar trans ($\lambda_{\text{max}}=370$ nm).

Como já proposto, quanto mais caráter trans a forma transóide apresenta, mais para campo baixo é deslocado o sinal de RMN de ^{29}Si . De acordo com os dados de UV, a amostra C12C12 resfriada lentamente apresenta uma fração maior da banda de absorção a alto comprimento de onda (θ mais próximo de 180°) que a amostra C10C10 tratada nas mesmas condições. Portanto, o pico no espectro de RMN de ^{29}Si da amostra C12C12 apresenta mais deslocado para campo baixo, -20,1 ppm, do que o mesmo para a amostra C10C10, que aparece em -21,4 ppm, Figura 26.

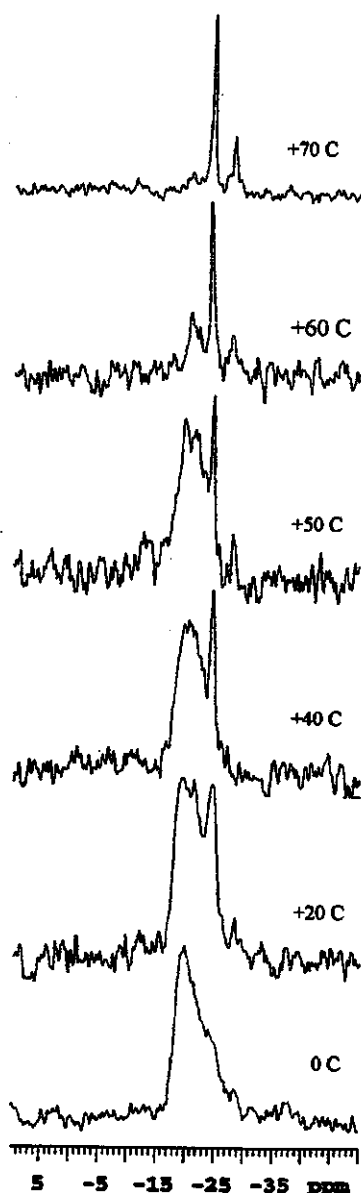


Figura 26. Espectros de RMN CPMAS de ^{29}Si à temperatura variável do C12C12 (resfriamento lento).

O pico em -21,2 ppm, à baixa temperatura, mostra uma assimetria bastante acentuada com uma cauda direita devido a uma fração de fase hcm, neste polímero. O espectro de RMN de ^{29}Si da amostra resfriada rapidamente de C12C12 a -20°C (não apresentado) mostra um pico de -21,5 ppm, devido à dominância de conformações transóides mais distorcidas nesta amostra. Os dados de RMN de ^{13}C , Figura 27, também apresentam picos bastante finos à temperatura ambiente, o que significa

uma alta mobilidade das cadeias laterais, que estão parcialmente na fase hcm.

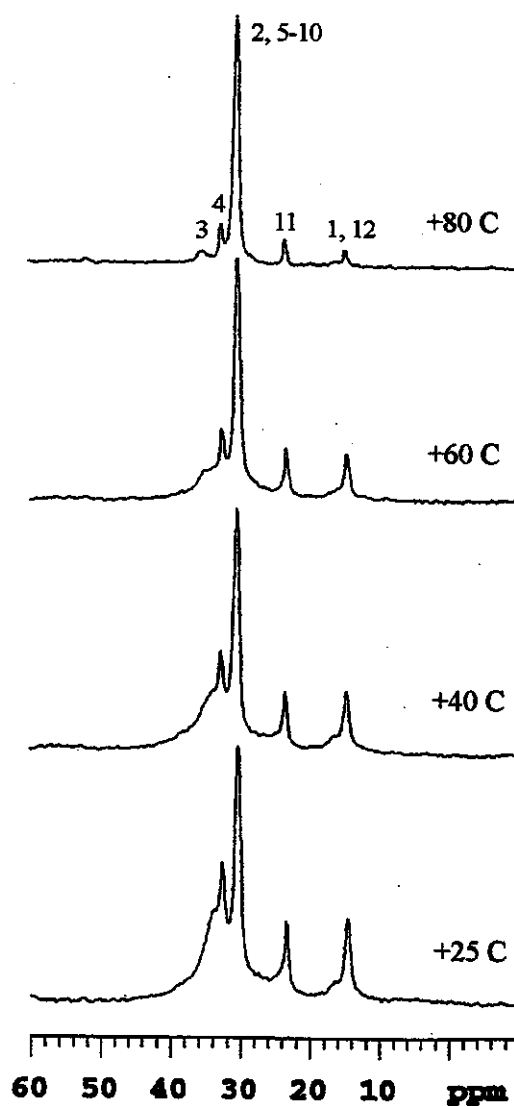


Figura 27. Espectros de RMN CPMAS de ^{13}C do $\text{C}_{12}\text{C}_{12}$ à temperatura variável (resfriamento lento).

Voltando à Figura 26, à medida que a temperatura é elevada, como usual, a intensidade da banda larga a aproximadamente -20 ppm diminui dando origem a um pico centralizado a -24,3 ppm (hcm). Surpreendentemente, a 50°C, um segundo pico começa a aparecer em -27 ppm, e à medida que a transição progride, este pico se torna mais

resolvido. A 70°C, já desapareceram os picos correspondentes às conformações transóides, e o espectro de RMN de ^{29}Si apresenta dois sinais: um a -24,7 ppm (hcm) e outro a -27,9 ppm (possivelmente devido à conformação hélice 7/3!). A evidência de uma fase cristalina coexistindo com a fase hcm depois que a transição de fase ordenado→hcm já ocorreu é inédita. Este fenômeno não poderia ter sido registrado por espectros UV, pois ambas as formas hcm e hélice 7/3 mostram a mesma absorção, e portanto são indistinguíveis por esta técnica. Entretanto, por RMN de ^{29}Si , uma técnica ainda relativamente pouco utilizada para estudos conformacionais, estas fases são facilmente detectáveis. Uma razoável explicação para este fenômeno é que a cadeia lateral extremamente longa do C12C12 torna mais rígida a cadeia principal, tornando possível sua parcial organização, em um arranjo metaestável, na hélice 7/3, que é de baixa energia, uma vez que a esta temperatura, interações intermoleculares já não são importantes.

Por RMN nota-se que a transição transóide a hcm ocorre em uma faixa de temperatura bastante larga. Esta observação é confirmada por DSC, Figuras 28 e 29, onde a transição ordenada→hcm parece começar por volta de 20°C, e terminar a cerca de 50°C, com um pico a 49,5°C, para ambos os regimes de resfriamento.

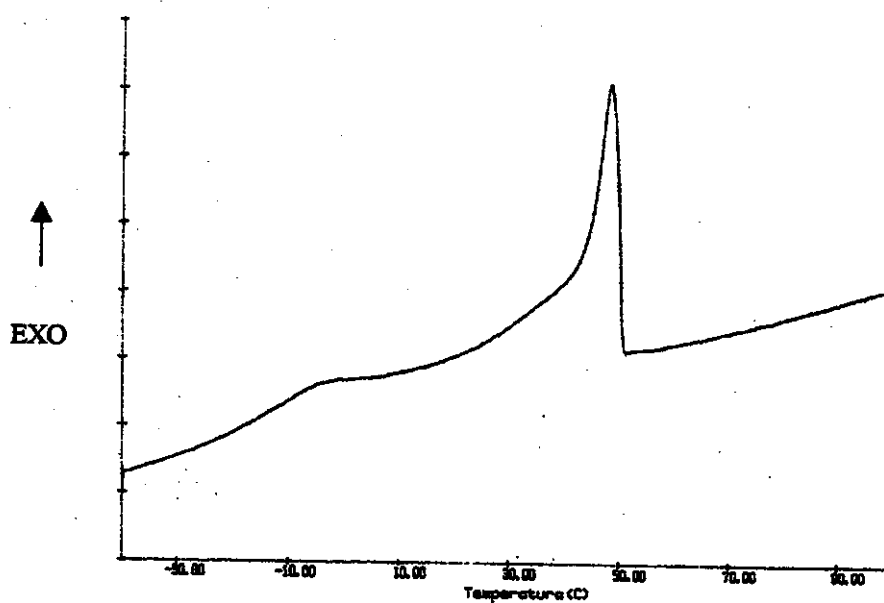


Figura 28. Curva de DSC do C12C12 (resfriamento rápido).

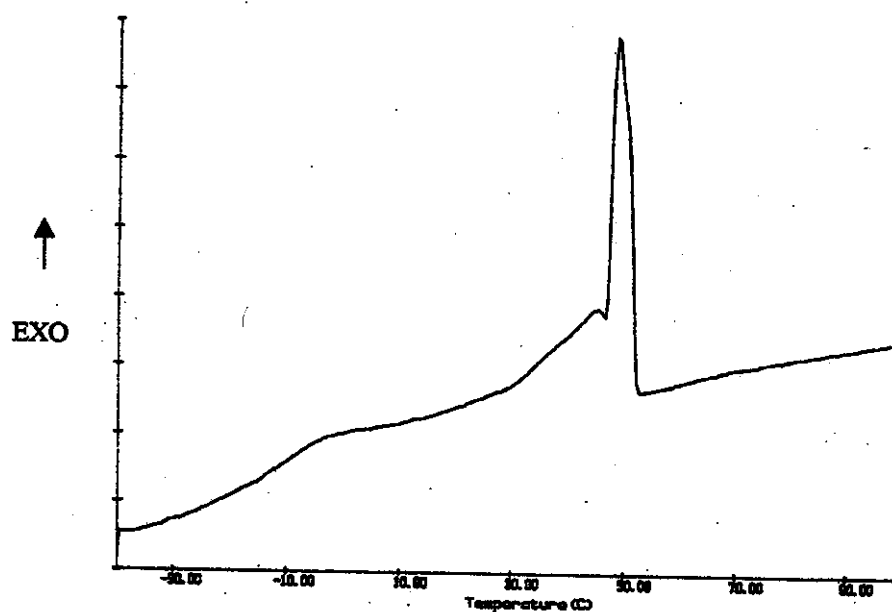


Figura 29. Curva de DSC do C12C12 (resfriamento lento).

Uma vez mais, a amostra que foi resfriada lentamente apresenta transições melhor resolvidas, embora em menor grau que aquelas observadas para o C10C10.

4.1.5. Algumas considerações

Polissilanos com cadeias laterais longas formam filmes de melhor qualidade com menor densidade de microporos. Esta é uma qualidade fundamental quando se imagina utilizá-los em microeletrônica. Além disso, como demonstrado neste trabalho, estes polissilanos apresentam espectros eletrônicos bastante peculiares, que se alteram com a alteração da história térmica da amostra. Se bem conhecidas estas propriedades, elas podem ser usadas para se preparar filmes que terão propriedades óticas potencialmente muito interessantes. Na caracterização destes perfis eletrônicos, que são diretamente dependentes da conformação adotada pela cadeia principal do polissilano, a técnica de RMN parece ser bastante poderosa.

Todo o comportamento conformacional dos polissilanos estudados neste trabalho, se mostrou reprodutível e reversível, ou seja, a mesma amostra apresentava as mesmas características se re-submetidas ao tratamento térmico inicial.

Uma outra vantagem interessante em se utilizar estes polímeros na indústria de microeletrônica é que, ao contrário dos polissilanos de cadeias laterais menores, estes são bastante estáveis ao ar. Isto se deve, obviamente, à proteção conferida por suas longas cadeias laterais às ligações Si-Si da cadeia principal. O aquecimento das amostras C10C10 e C12C12 a 80°C, ao ar, não provocou qualquer reação.

4.2. Compósitos de Matriz Cerâmica $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$

4.2.1. Caracterização do Si_3N_4 utilizado

O Si_3N_4 foi utilizado na preparação dos compósitos na forma de pó finamente dividido, 325 mesh e área superficial $3,75 \text{ m}^2/\text{g}$. Seu difratograma de raios-X, Figura 30, apresenta sinais finos, demonstrando a alta cristalinidade do material, e a atribuição destes sinais revelou que o Si_3N_4 está presente sob as formas cristalinas α e β , ambas hexagonais [79], além de apresentar silício cristalino em sua composição. A partir da intensidade destes sinais foi possível quantificar estas fases cristalinas, através de cálculos que levam em consideração fatores estatísticos, orientações preferidas e parâmetros cristalinos [80]. Assim, para o material estudado, obteve-se a seguinte composição das fases cristalinas: 52% $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, 40% $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ e 8% Si. Obviamente, componentes amorfos deste pó não foram considerados nesta porcentagem. Cruzando-se dados obtidos por RMN-MAS de ^{29}Si , análise elementar e fluorescência de raios-X tem-se que a composição global do Si_3N_4 , Hüls, é 82% Si_3N_4 , 7% Si, 5% SiO_2 , 5% C e 1% íons metálicos.

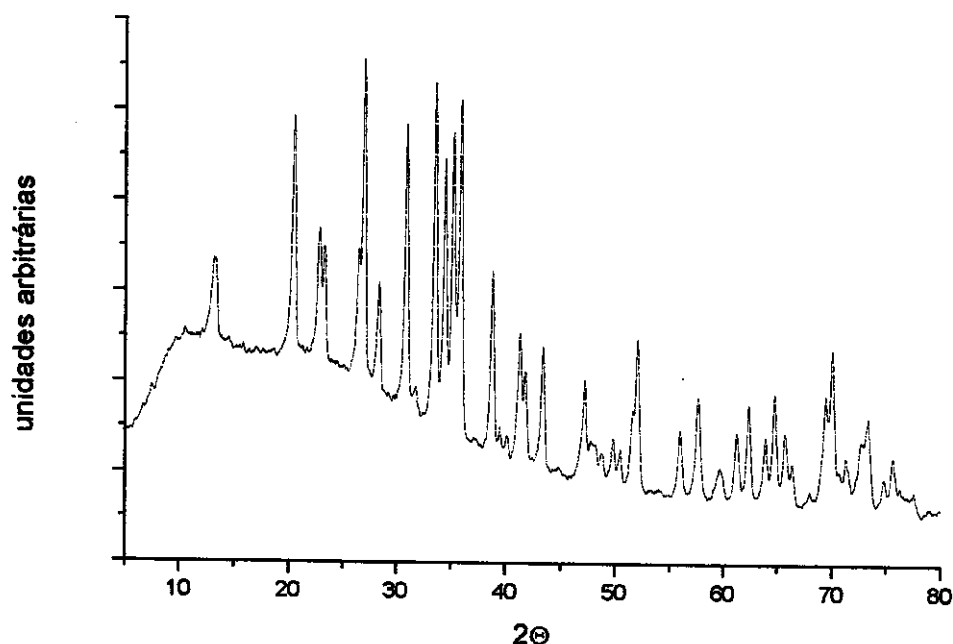


Figura 30. Difratoograma de raios-X do Si₃N₄.

O tratamento isotérmico deste material por 3 horas a 1100°C não alterou sua composição elementar e cristalina. As medidas da área superficial BET apresentaram valores variando de 3,8 para 3,2 m²/g, como resultado deste tratamento térmico. Este tratamento térmico foi realizado a fim de se garantir que durante a pirólise, efetuada para a obtenção do CMC, não introduzisse alterações significativas nas propriedades do Si₃N₄.

4.2.2. Uso do sistema PMS/TAS como agregante (binder) para a matriz de Si₃N₄

Uma das propostas de estudo que se fez ao se preparar este compósito, utilizando-se um polissilano como fonte de SiC, foi verificar se este polímero poderia agir como um agregante, ou seja, um material que desse liga ao pó de Si₃N₄, levando, ao final da pirólise, a um corpo consolidado, sem poros ou trincas. O Si₃N₄ tem baixo coeficiente de difusão [35], e portanto, sua sinterização exige alta pressão e temperatura. Torna-

se assim bastante conveniente a utilização de um agregante que seja ao mesmo tempo precursor de SiC, um agente de reforço comum para este material.

Preparou-se então, uma série de compósitos a partir do Si_3N_4 (pó) e da mistura PMS/TAS, com as composições descritas na Tabela 3. O produto CMC 1 que foi obtido com uma taxa de aquecimento durante a pirólise de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, apresentou muitas trincas levando à formação de um compósito frágil.

Diante disso, alterou-se o programa de aquecimento/resfriamento, tornando-o mais lento, de forma que, durante a pirólise, os rearranjos térmicos envolvendo a conversão do sistema PMS/TAS em SiC poderiam ocorrer mais lentamente, permitindo que a estrutura do corpo cerâmico adquirisse estabilidade dimensional. De acordo com este ponto de vista, fez-se um aquecimento a uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até 200°C , com isoterma de 30 min a esta temperatura, durante a qual ocorre a reação de hidrossililação, responsável pela reticulação do PMS pelo TAS [81], seguido de aquecimento a esta mesma velocidade até 350°C , onde ocorre a conversão da estrutura polissilano para polycarbossilano [81]. Nesta temperatura ocorrem as maiores perdas de massa que são as principais responsáveis pela formação de trincas e poros no material cerâmico. Completou-se, então, a pirólise até 1000°C , em velocidade ainda mais lenta, $2^\circ\text{C}/\text{min}$. O resfriamento deste material também se deu a uma taxa controlada de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

Este programa de pirólise levou à obtenção de um corpo consolidado e sem trincas, apresentando entretanto, muitos poros visíveis a olho nú. Procedeu-se então, uma re-infiltração do material com PMS/TAS e repetiu-se a pirólise, CMC 1R. Novamente houve poros, mas, com diâmetros menores.

Um problema observado em misturas de Si_3N_4 /PMS/TAS pouco viscosas, foi a sedimentação do pó de Si_3N_4 no fundo do cadinho, durante o

processo de pirólise. Assim, o corpo cerâmico apresentou heterogeneidade composicional vertical, ou seja, do lado de cima da peça havia quase exclusivamente β -SiC, e do lado de baixo, Si_3N_4 . Os difratogramas de raios-X, Figura 33, e as fotos deste material, Figura 34 mostram claramente esta característica.

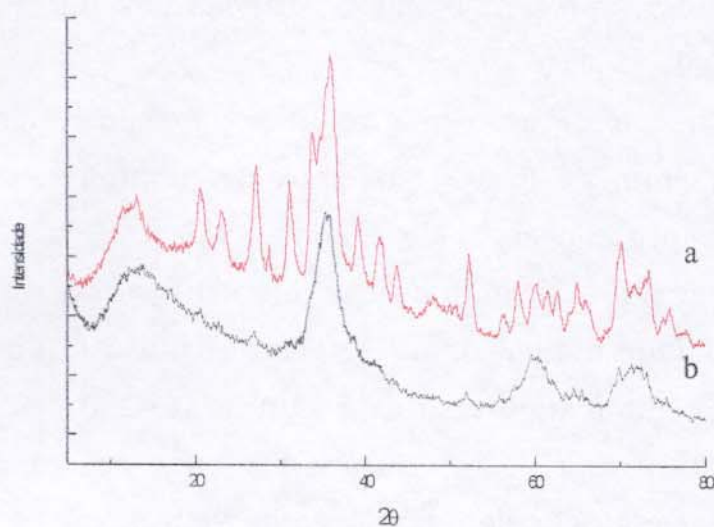


Figura 33. Difratogramas de raios-X do CMC 1R. (a) lado de baixo; (b) lado de cima

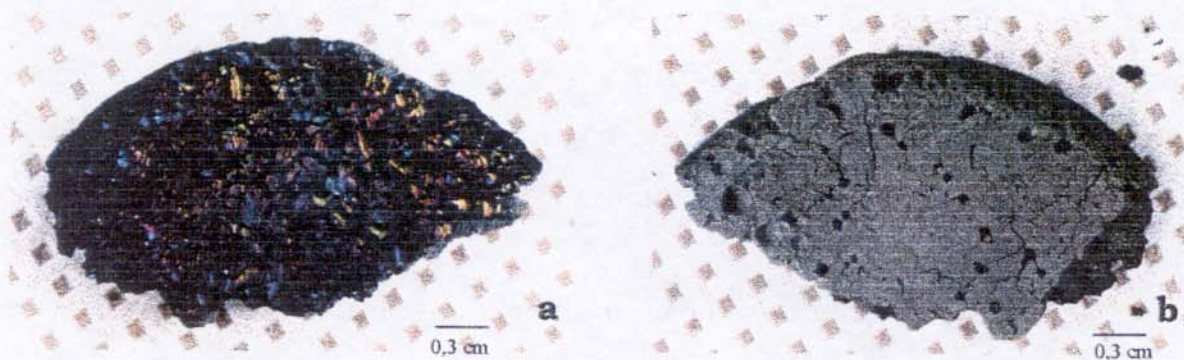


Figura 34. Fotos mostrando a heterogeneidade vertical do CMC 1R (a) lado de cima, que é mais rico em SiC; (b) lado de baixo, que é mais rico em Si_3N_4 .

A solução destes dois problemas, formação de poros e heterogeneidade composicional, exige a mesma providência: a diminuição da proporção do polímero na mistura. Com menor quantidade de polímero,

ocorre proporcionalmente menor produção de voláteis na pirólise, e consequentemente, diminuir a formação de poros e trincas. Ao mesmo tempo, a viscosidade da mistura $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PMS}/\text{TAS}$ é maior, dificultando a sedimentação do pó de Si_3N_4 . No entanto, este método poderia ser útil, não na formação de monolitos, mas no recobrimento multifásico de superfícies.

Preparou-se o CMC $\frac{1}{2}$, o CMC $\frac{1}{2}$ R e o CMC $\frac{1}{4}$ de acordo com o descrito na Tabela 3. O melhor resultado foi o obtido para o material compósito com o menor teor de SiC, o CMC $\frac{1}{4}$. A baixa quantidade de PMS/TAS produziu uma pasta precursora bastante viscosa, o que impediu a sedimentação do Si_3N_4 , além de produzir menor quantidade de voláteis durante a pirólise. O resultado foi uma peça coesa, com ausência de trincas e poros macroscópicos. A Figura 35, mostra uma foto deste material.

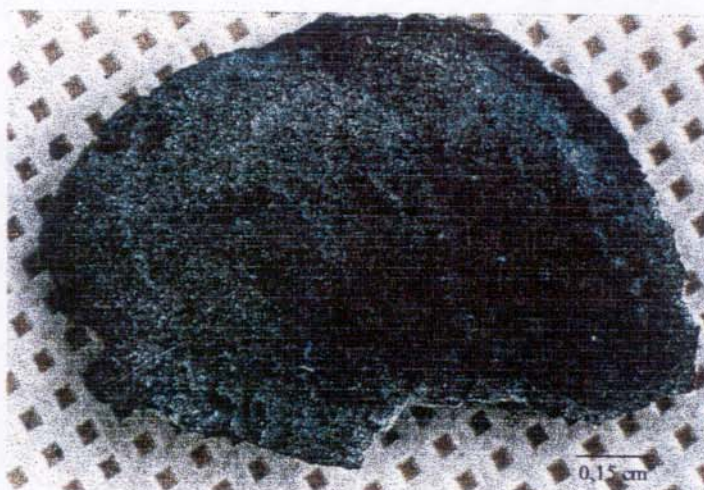


Figura 35. Foto do CMC $\frac{1}{4}$, onde é clara a homogeneidade composicional e a ausência de poros visíveis a olho nú.

A resistência mecânica deste compósito foi superior que a dos demais., mostrando-se bastante coeso.

A avaliação formal das propriedades mecânicas destes materiais é de grande importância para torná-los candidatos reais a uma possível linha de produção de peças. Entre as composições estudadas, a do CMC $\frac{1}{4}$ é a que poderia atender, pelo menos a princípio, as exigências de uso. Deste

modo, foram feitas algumas tentativas de se preparar corpos de provas, seguindo a norma ASTM C1161-94, os quais seriam destinados a ensaios de resistência mecânica de três pontos. A pasta de Si_3N_4 /PMS/TAS foi colocada em cadinhos de alta alumina, com dimensões adequadas, e procedeu-se a pirólise. Entretanto, a manipulação do cadinho contendo a referida mistura foi suficiente para que ocorresse a oxidação da superfície do compósito. Após a pirólise o material cerâmico apresentou forte aderência às paredes do cadinho, e para retirá-lo, foi necessário quebrar o mesmo. Em outro procedimento, interrompeu-se a pirólise a 400°C , quando o corpo já estava consolidado, mas com perda mínima de voláteis, para se tentar desmoldá-lo do cadinho e continuar a pirólise, com a peça, a esta altura, auto suportada. Porém, neste estágio, o corpo já estava aderido às paredes do cadinho.

Após várias tentativas, considerou-se inviável a obtenção de corpos de prova do compósito Si_3N_4 /SiC por esta estratégia. Outro método de obtenção de corpos de prova deste material cerâmico, também utilizado neste trabalho, consistiu no tratamento térmico a 400°C da mistura Si_3N_4 /PMS/TAS por 1 h. Após esta etapa, o material foi retirado do forno, triturado e prensado uniaxialmente a 300MPa, à temperatura ambiente, para então, ser pirolisado até 1000°C .

A 400°C , a mistura polimérica se encontra na forma de polycarbossilano reticulado de aparência resinosa [81], e esperava-se que pudesse agir como um agregante de pó de Si_3N_4 durante a prensagem. Entretanto, esta pressão não foi suficiente para formar um corpo coeso, inviabilizando mais uma vez a obtenção de corpos de prova.

É importante observar que, quando o CMC ¼ foi preparado em cadinho de alumina, obteve-se um corpo coeso, com dimensões um pouco menores que as do cadinho, devido à contração que usualmente ocorre durante a pirólise. Devido ao formato circular do molde, o processo de contração da peça se deu de forma mais ou menos homogênea, não

gerando tensões, e portanto, trincas. Deste modo, apesar de não ter havido sucesso na obtenção de corpos de prova para medidas de resistência, a estratégia de se usar o próprio sistema precursor de SiC como agregante de pó de Si_3N_4 foi valiosa na obtenção do compósito $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$.

4.2.3. Caracterização dos compósitos preparados e estudo da evolução de sua microestrutura cristalina com a temperatura

Uma das grandes vantagens de se introduzir um agente de reforço numa matriz cerâmica via polímero aumenta o nível de homogeneidade que se pode atingir, o qual seria impossível utilizando simplesmente a mistura dos pós constituintes, cujo limite seria o tamanho do grão. Utilizando-se o sistema polimérico PMS/TAS, as transformações pirolíticas deste precursor ocorrem quando este já está misturado à matriz cerâmica, e com isso homogeneidade nanométrica pode ser conseguida. Além disso, pode-se esperar que a altas temperaturas possam ocorrer ligações covalentes entre as fases envolvidas. A Figura 36 apresenta uma micrografia TEM, na qual se observa um alto grau de homogeneidade para o compósito $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, CMC $\frac{1}{4}$.

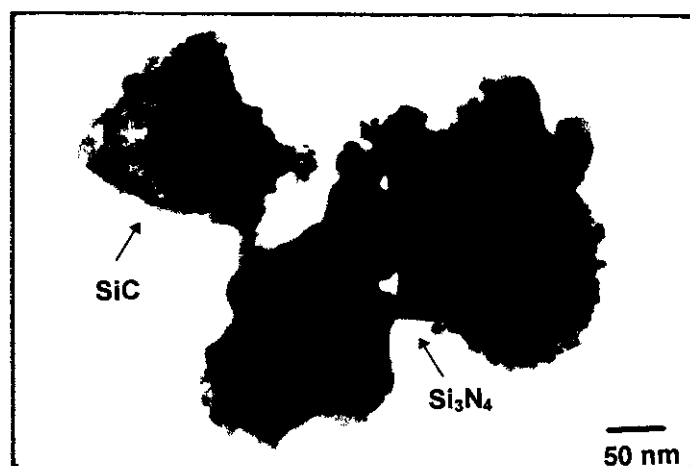


Figura 36. Micrografia TEM do CMC $\frac{1}{4}$.

Note que os grãos maiores de Si_3N_4 são recobertos por uma camada de grãos nanométricos de SiC. Análise de outras regiões no compósito mostraram o mesmo perfil, o que sugere que esta micrografia é bem

representativa do todo. Tal arranjo uniforme sugere fortemente que, se apropriadamente sinterizado, este compósito deve apresentar boas propriedades mecânicas [51-54].

A Tabela 6 apresenta algumas propriedades dos compósitos preparados.

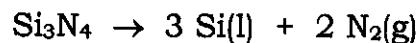
Tabela 6. Área superficial BET, densidade real e estimativa do tamanho médio de partícula dos compósitos $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ preparados.

compósito	área superficial BET (m^2/g)	Densidade real (g/cm^3)	tamanho médio de partícula ⁵ (nm)
CMC ¼	20	3,04	42
CMC ½	26	3,03	63
CMC ½ R	23	2,91	45
CMC 1	14	3,06	70
CMC 1 R	16	2,86	65

Note que independentemente da composição, os valores da área superficial BET e do tamanho médio de partículas apresentaram pequena variação. Entretanto, estes valores são bastante diferentes daqueles observados para o Si_3N_4 (área superficial BET: $3,8 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho médio de partícula: 230 nm). Esta variação é consequência da contribuição da fase nanométrica do $\beta\text{-SiC}$, que além de contribuir para a diminuição do tamanho médio de partícula, causa o refinamento dos grãos da matriz de Si_3N_4 [52-54]. É interessante notar que menores grãos geralmente significam melhores propriedades mecânicas.

⁵ Estes valores foram obtidos assumindo geometria esférica para as partículas e os valores de área superficial e densidade real. O resultado representa uma média entre as partículas maiores de Si_3N_4 e menores de SiC .

O Si_3N_4 se decompõe em silício elementar líquido a aproximadamente 1450°C quando tratado sob atmosfera inerte, de acordo com a reação [82]:



A Figura 37 apresenta um difratograma de raios-X do Si_3N_4 utilizado neste trabalho, tratado a 1600°C por 2h. Note que somente sinais característicos de Si estão presentes na amostra, confirmando sua decomposição.

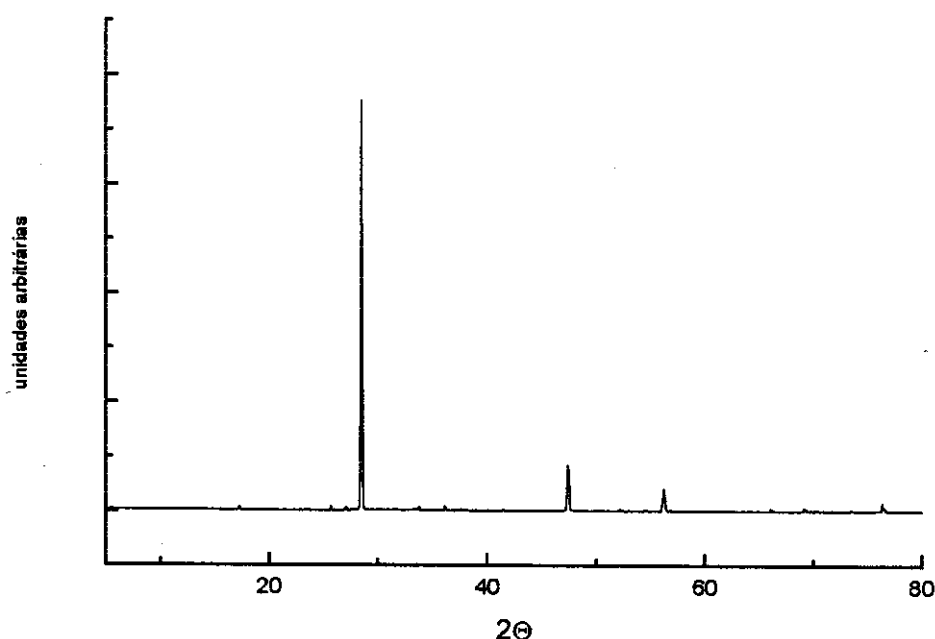


Figura 37. Difratograma de raios-X do produto gerado pelo tratamento térmico a 1600°C por 2 h, do Si_3N_4 , sob atmosfera de argônio.

É esperado que a presença do SiC melhore a resistência térmica da matriz de Si_3N_4 [41-46]. Assim, acompanhou-se a evolução da microestrutura e das fases cristalinas dos compósitos $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ preparados neste trabalho. Para isso, o CMC ¼ foi aquecido por um período de 2h a 1200°C , 1400°C e a 1600°C . A Figura 38 apresenta micrografias FESEM e padrões de raios-X dos produtos.

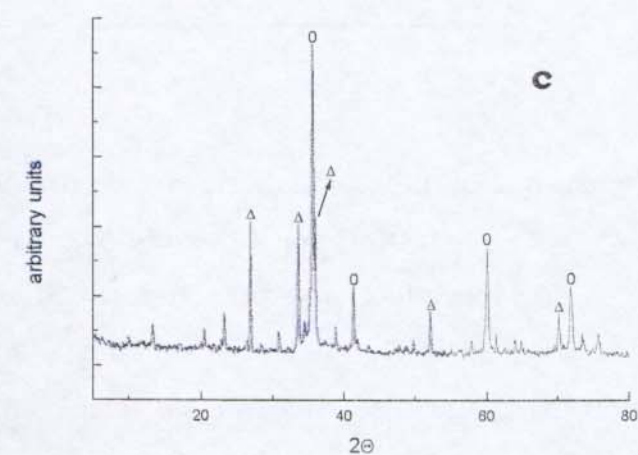
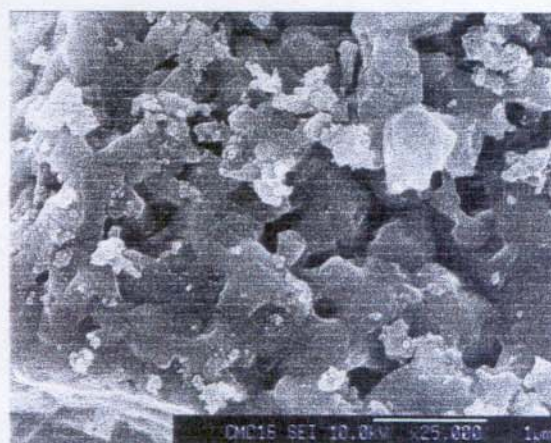
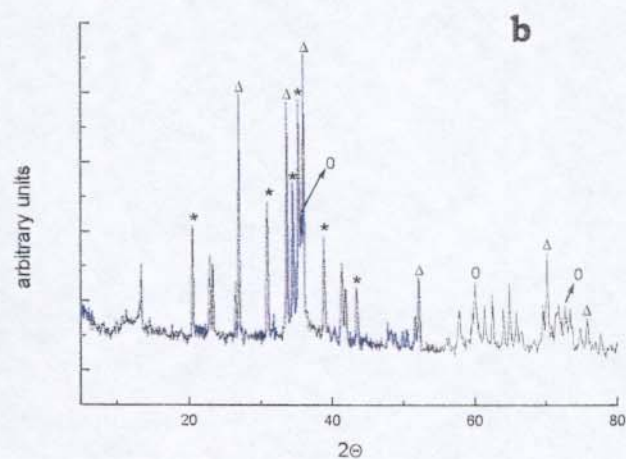
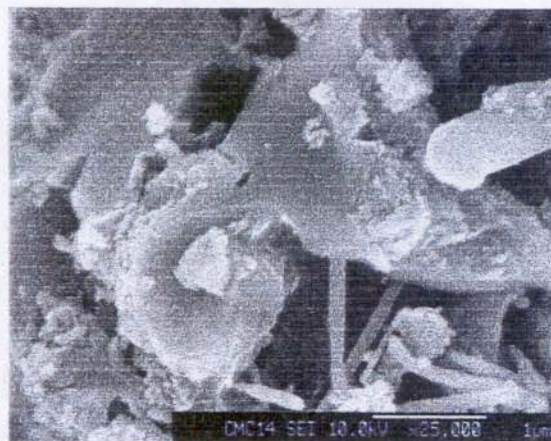
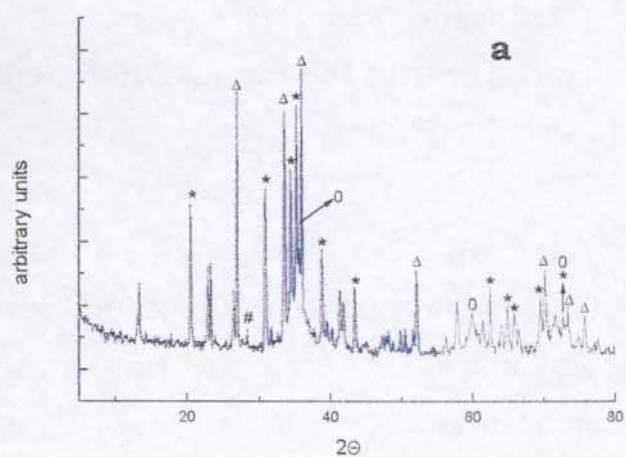
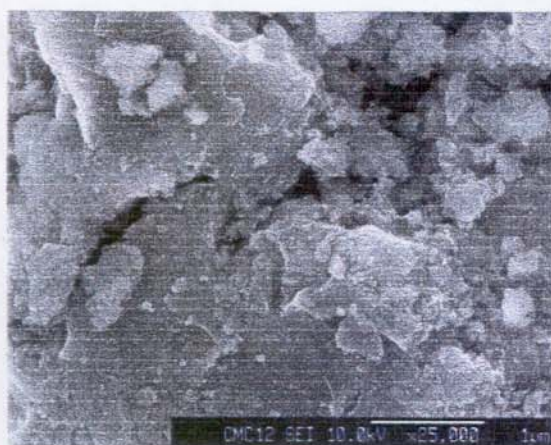
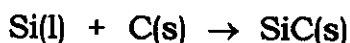


Figura 38. Micrografias FESEM e padrões de difração de raios-X do CMC $\frac{1}{4}$ tratado por um período de 2h, a (a) 1200°C; (b) 1400°C; e (c) 1600°C. Legendas dos picos de difratogramas de raios-X: * = α - Si_3N_4 ; Δ = β - Si_3N_4 ; # = Si; 0 = β -SiC. Picos não marcados: SiO_2 .

A 1200°C, os grãos constituintes do compósito apresentam uma natureza particulada, não mostrando nenhuma evidência de sinterização ou amolecimento. No respectivo difratograma, observa-se as fases de β -SiC, Si, α -Si₃N₄, β -Si₃N₄ e SiO₂. Não foi possível estimar o tamanho médio dos cristais de β -SiC (pela equação de Scherrer), uma vez que o pico usado para este cálculo a 35,77° (2 θ) [83] está parcialmente sobreposto ao pico a 35,24° (2 θ) atribuído à fase α -Si₃N₄. É possível, entretanto, notar que este pico é mais fino que os da difração dos grãos que foram tratados a 1000°C (não apresentado). Claramente, nesta faixa de temperatura ocorre um crescimento razoável dos cristais de β -SiC provenientes da pirólise do sistema PMS/TAS.

A 1400°C, este efeito é mais pronunciado e a formação de whiskers de β -SiC é observada. A estimativa do tamanho médio destes whiskers (por FESEM) é de 730 nm de comprimento por 26 nm de diâmetro. É interessante notar também, que houve um desaparecimento dos sinais de Si elementar no difratograma de raios-X, sugerindo que este foi consumido. A esta temperatura, pode-se admitir a seguinte reação [82]



Esta reação tem sido usada para gerar whiskers *in situ* em matrizes de Si₃N₄ [82]. Deste modo, pode-se entender o aumento da intensidade relativa dos sinais referentes ao β -SiC em relação aos do Si₃N₄ no difratograma de raios-X. Entretanto, este pode ser também apenas um efeito da fração de SiC amorfo sendo cristalizado nesta faixa de temperatura, uma vez que esta fração amorfa não é detectada por XRD, e assim a cristalização do SiC aumentaria a proporção relativa de seus picos.

Distribuir whiskers de SiC uniformemente em matrizes cerâmicas não é uma tarefa fácil de se realizar. Entretanto, quando esta distribuição é alcançada, é possível se obter vantagens na ação de reforço mecânico de

matrizes cerâmicas [44]. Considerando a estratégia de obtenção de SiC na matriz de Si_3N_4 utilizada neste trabalho, é razoável supor que estes whiskers são uniformemente distribuídos na matriz, e que provavelmente contribuem para uma melhora do desempenho mecânico deste material.

A 1600°C , se observa o efeito de sinterização da matriz com grãos arredondados, bem como o fenômeno de coalescência destas partículas. Os whiskers de carbeto de silício já não são mais observáveis. Aparentemente eles foram recobertos pela matriz cerâmica. Nesta temperatura ainda não se observa a formação de Si elementar pela decomposição do Si_3N_4 , como ocorreu com a amostra não reforçada. Além disso, neste estágio, observa-se que todo o $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ sofre uma transformação de fase para $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [83]. A intensidade das difrações referentes ao $\beta\text{-SiC}$ aumentou em relação às do Si_3N_4 . Agora, sim, foi possível estimar o tamanho médio das partículas cristalinas de $\beta\text{-SiC}$, que é de aproximadamente 83 nm.

É interessante observar como é diferente o processo de degradação do Si_3N_4 quando puro e quando reforçado por SiC. Enquanto que o Si_3N_4 puro, a 1600°C já está completamente decomposto em Si elementar, não há qualquer evidência desta fase quando o Si_3N_4 é reforçado por SiC e tratado nas mesmas condições. É bastante razoável supor que na geração *in situ* do SiC através de uma série de transformações moleculares, parte deste material pode ter sido ligado covalentemente ao Si_3N_4 , e sendo assim, alterou seu mecanismo de degradação. A reação entre partículas de $\beta\text{-SiC}$ e a matriz de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ durante o processo de sinterização já foi relatada [43].

A análise do compósito $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ por DTA forneceu informações complementares ao processo. Curvas de DTA para o Si_3N_4 puro e para o compósito CMC $\frac{1}{4}$ encontram-se na Figura 39.

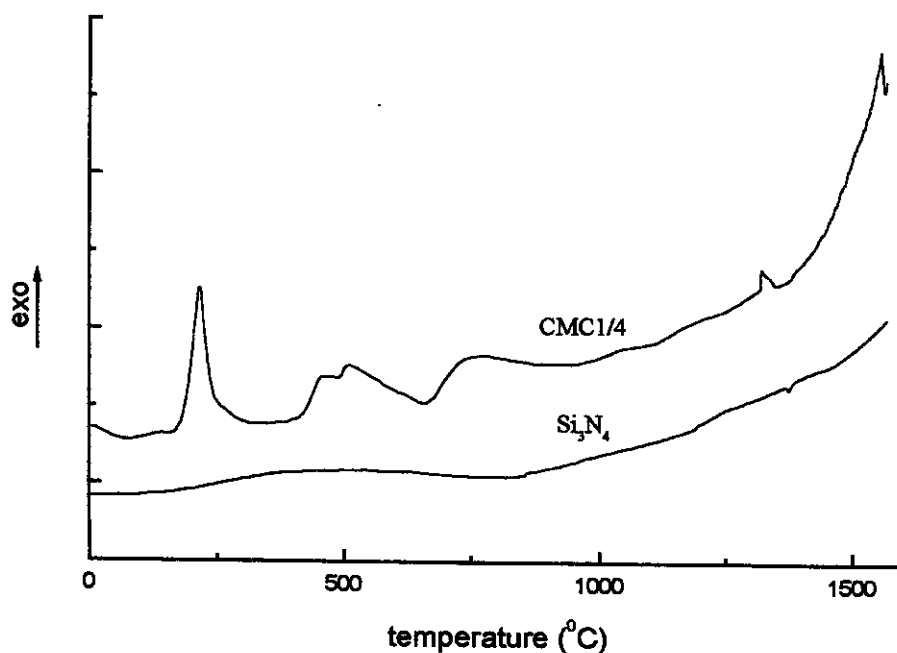


Figura 39. Curvas de DTA do Si₃N₄ puro e do CMC ¼ .

No termograma do Si₃N₄ puro observa-se somente a fusão do Si elementar originariamente presente na amostra utilizada de Si₃N₄ a 1421°C. Na curva do compósito, nota-se o pico exotérmico a 202°C devido à reação de hidrossililação entre o PMS e o TAS; outro exotérmico e largo com máximos a 460 e 520 °C devido provavelmente a rearranjos na cadeia do polissilano, incluindo o rearranjo de Kumada [84], o terceiro pico largo de 650°C a aproximadamente a 800°C, correspondente ao início do processo de cristalização do SiC no compósito [81]. Por volta do ponto de fusão do silício, ao invés do pico endotérmico desta transição, um sinal exotérmico com máximo a 1360°C está presente. É sabido que o silício líquido reage instantaneamente com carbono livre para formar SiC [82]. Este pico exotérmico é portanto, muito provavelmente, devido a esta reação: concomitante à fusão do silício, o SiC se cristaliza, e o que se observa é uma somatória destes eventos.

4.2.4. Algumas considerações

A estratégia da introdução do SiC na matriz de Si_3N_4 através da pirólise de polímeros de silício, tem como principal vantagem a obtenção de um compósito altamente homogêneo. Espera-se desta característica uma melhora nas propriedades térmicas e mecânicas da matriz de Si_3N_4 . Monolitos do compósito $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ preparados em moldes apresentaram contração de volume devido ao aumento de densidade que ocorre na conversão de polímero à cerâmica. Estes corpos apresentaram também a evidência de poros e trincas devido à geração de voláteis durante a pirólise do polímero precursor de SiC. Deve-se ressaltar que a introdução de SiC com o grau de homogeneidade alcançado neste trabalho altera até mesmo os mecanismos de degradação da matriz, o que , pode ser traduzido, como uma faixa mais ampla de temperatura de trabalho para estes materiais, em relação ao Si_3N_4 puro.

4.3. Compósitos de matriz metálica Al/SiC

4.3.1. Caracterização do alumínio utilizado

Utilizou-se alumínio em pó, Carlo Erba, finamente dividido, 325 mesh. Por fluorimetria de raios-X determinou-se sua composição: 98,56% Al, 0,20% Ca, 0,07% Ti, e 1,17% Fe. O difratograma de raios-X deste material apresentou todas as difrações esperadas para o alumínio no sistema cúbico [79]. Quando o Al puro é submetido à pirólise sob as mesmas condições utilizadas para a preparação dos compósitos Al/SiC, houve parcial oxidação do metal pela formação de α (trigonal) e β (hexagonal) alumina (79), Figura 40. Este resultado é devido a traços de oxigênio presentes no argônio, de pureza 99,5%, utilizado no forno tubular.

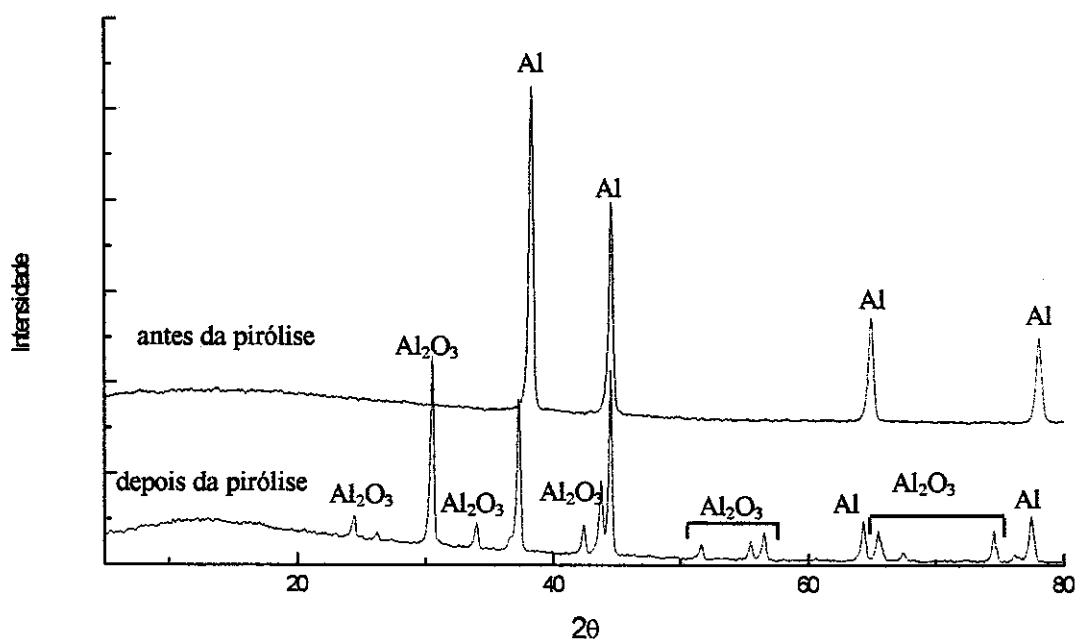


Figura 40. Difratomogramas de raios-X do alumínio antes e após a pirólise.

A caracterização da fase de alumina, por espectro infravermelho (não apresentado) revela o aparecimento das bandas características do $\nu\text{Al-O-Al}$ em 817, 573 e 439 cm^{-1} [85,86].

4.3.2. Caracterização dos compósitos de Al/SiC

Como já discutido previamente, o PMS e o TAS reagem através de uma reação de hidrossililação entre as ligações de Si-H do PMS e as ligações de C=C do TAS a cerca de 200°C, na ausência de catalisador, para dar origem ao polímero reticulado [31]. Uma vez que o sistema PMS/TAS é disperso na matriz de Al, quando esta reticulação ocorre, a rede produzida envolve as partículas do Al metálico, criando uma pasta homogênea. Ainda como já apresentado, durante a pirólise da rede polimérica a 1000°C, ocorre sua transformação em SiC. Primeiramente, através do rearranjo de Kumada, onde as ligações Si-Si da cadeia principal são convertidas em ligações Si-CH₂-Si pela inserção de grupos metila da cadeia lateral na cadeia principal. À medida que a temperatura se eleva, hidrogênio, metano

e ciclos organossilanos são volatilizados deixando o resíduo mineralizado. Para o PMS/TAS puro, o processo de cristalização do SiC na forma β se inicia a partir de 800°C. Usualmente, a ~1000°C, nanocristais de 4-6 nm são produzidos por esta rota [81]. Este precursor foi portanto utilizado para se introduzir SiC homogeneamente na matriz de Al. A Figura 41 apresenta uma micrografia TEM do PS5050.

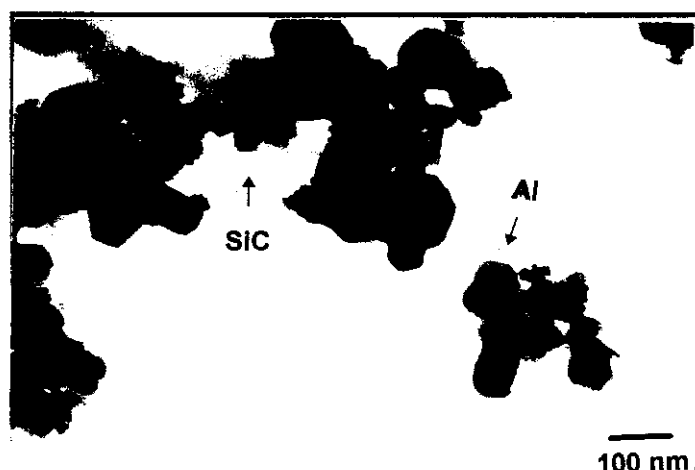


Figura 41. Micrografia TEM do PS5050.

As imagens ilustradas nesta figura são representativas do todo, ou seja, ao longo de todas as regiões investigadas, observou-se este mesmo grau de homogeneidade. A geração de SiC nanométrico também foi observada nos outros compósitos, obtidos com composição Al:SiC distintas. Esta é uma consequência direta das transformações ocorrendo a nível molecular que terminam por produzir SiC *in situ*, a partir de sucessivas transformações do polímero.

Já é bastante conhecido que o SiC reage com Al fundido para produzir Al_4C_3 e Si, de acordo com a seguinte reação [87,88]:



Em todos os compósitos preparados foi possível se detectar a ocorrência desta reação, principalmente pela presença de difrações referentes ao Si nos difratogramas de raios-X destas amostras, Figura 42.

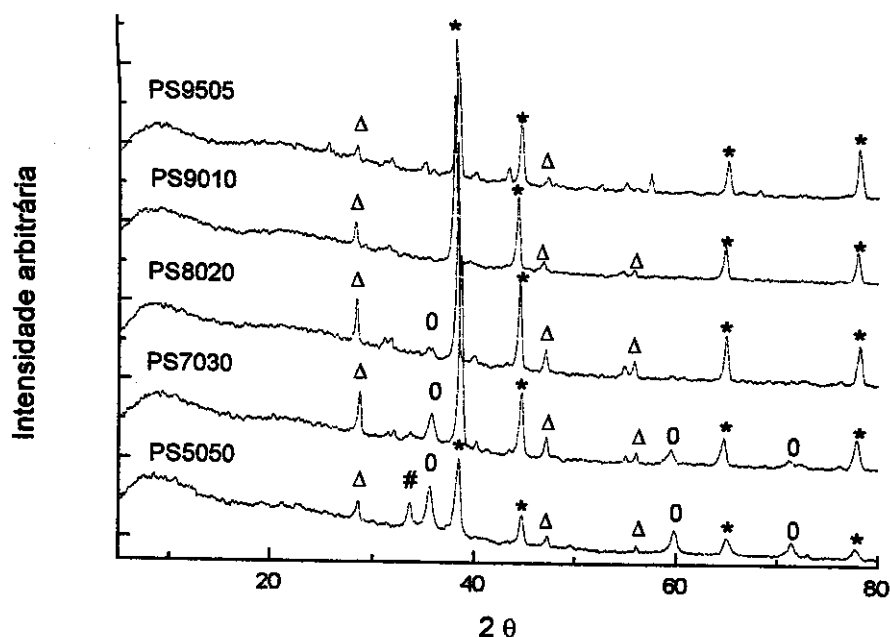


Figura 42. Difrátogramas de raios-X dos compostos Al/SiC obtidos por pirólise a 1000°C, sob fluxo de argônio. Legendas das difrações: Δ=Si, # = α-SiC, 0 = β-SiC, *=Al. Picos não marcados: Al₂O₃.

É interessante notar o crescimento excepcional dos cristais de SiC, principalmente na forma β, mas também, e surpreendentemente, na forma α em PS5050. A estimativa do tamanho médio de grão de SiC obtida pela equação de Scherrer [72] é de 160 nm. Como citado anteriormente, nas mesmas condições de pirólise, este precursor normalmente produz grãos de SiC de 4-6 nm [81]. Esta cristalização “facilitada” pode ter sido induzida pela presença do Al cristalino no meio, que é do sistema cúbico como o β-SiC [79].

Os resultados da análise termodiferencial do sistema Al/PMS/TAS, PS5050, e do Al puro encontram-se na Figura 43.

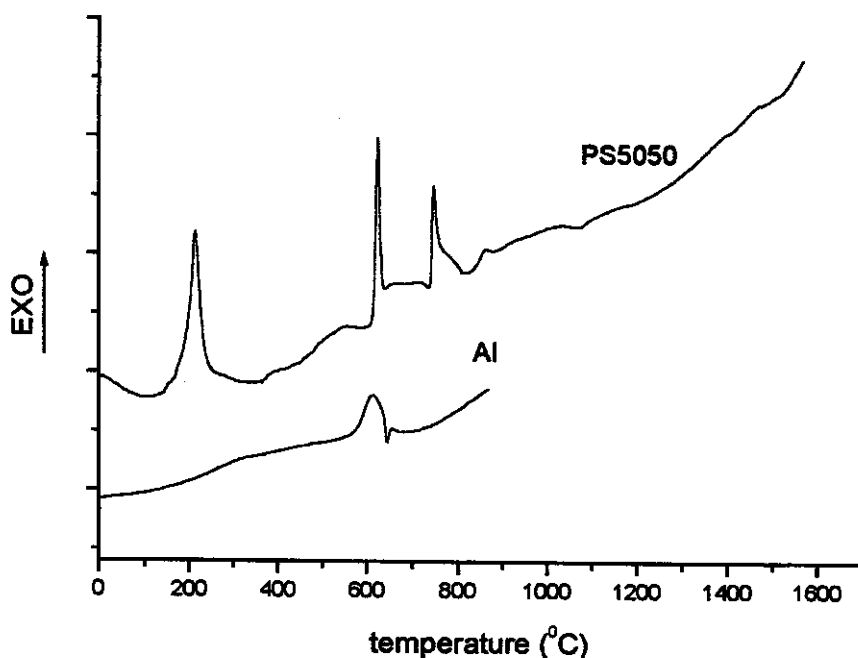


Figura 43. Curvas de DTA do Al puro e do compósito PS5050.

A curva do Al puro apresenta um pico exotérmico largo próximo ao ponto de fusão do alumínio devido à reação de oxidação do material durante a análise, provavelmente com traços de oxigênio proveniente do gás de purga. Esta reação é facilitada pelo amolecimento das partículas de Al próximo ao seu ponto de fusão causando a quebra da camada protetora de Al_2O_3 , expondo o metal, altamente ativado a esta temperatura, à oxidação. À medida que a temperatura é elevada, o Al se funde em um pico endotérmico estreito, a 662°C.

No compósito PS5050, três picos finos exotérmicos podem ser observados a 202, 655 e 775°C. O primeiro é facilmente atribuído à reação de hidrossililação entre as ligações SiH e C=C [81], mas a atribuição dos outros sinais não é tão direta. Para ajudar na investigação destas transições, difrações de raios-X foram coletados após cada transição, bem como, foi coletada a difração da amostra tratada a 1000°C, Figura 44.

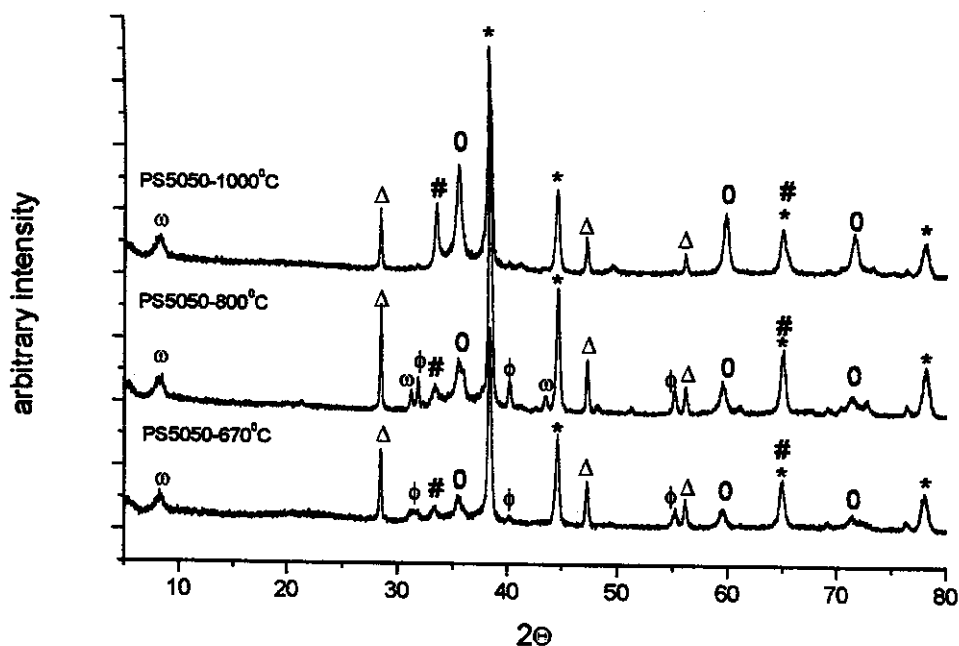


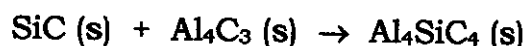
Figura 44. Difratoigramas de raios-X do PS5050 tratado a 670, 800 e 1000°C. Legenda dos picos: Δ=Si, # = α-SiC, 0 = β-SiC, *=Al, φ=Al₄C₃ e ω=Al₂O₃.

A primeira observação importante que pode ser feita para a amostra tratada a 670°C é a presença de pequenos cristalitos da ordem de 10 nm de α e β-SiC. Esta é uma temperatura excepcionalmente baixa para esta ocorrência. Em geral, cristais de SiC desta ordem de tamanho só são formados a cerca de 1000°C [81]. O difratograma da amostra tratada a 670°C mostra também sinais de Al altamente cristalino presente no meio. O Al cristaliza-se no sistema cúbico, e como já mencionado, teve ter contribuído para facilitar a cristalização do β-SiC. Nota-se também, como produtos da reação interfacial entre o SiC e o Al, a presença de Si elementar e Al₄C₃ [85,86]. Sabe-se também que a 577°C aproximadamente, ocorre a formação do eutético Al-Si [89]. Diante deste resultados, pode-se sugerir que o pico exotérmico a 655°C na curva de DTA desta amostra, deve estar associado à formação e parcial à cristalização do Si e do Al₄C₃. O sinal alargado que antecedeu esta transição, ou seja a aproximadamente

500-600°C pode estar associado ao calor envolvido na formação da mistura eutética Al-Si.

A amostra tratada a 800°C apresenta um padrão de raios-X onde os sinais de Al_4C_3 estão bem melhor definidos e resolvidos com suas respectivas larguras de picos bastante diminuídas, o que é típico de crescimento de tamanho de grãos [72]. Espécies cristalinas de Al_2O_3 estão também aparentes. A quantidade relativa de Si, entretanto, parece ter diminuído, talvez ainda como um efeito da formação da liga eutética [89]. Além disso, a largura das difrações atribuídas às fases α e β -SiC também diminuiu, porém menos significativamente que no caso do Al_4C_3 . Desta forma, sugere-se que o pico em 775°C na curva de DTA seja devido à cristalização das espécies Al_4C_3 , com alguma contribuição do crescimento do tamanho de cristais das espécies α e β -SiC.

A 1000°C, a amostra apresenta crescimento bastante significativo no tamanho dos cristais de SiC (α e β), que agora atingem o valor médio de 160 nm, evidenciado pelo afinamento da difração destas espécies. Neste estágio, ocorre o desaparecimento dos sinais de Al_4C_3 . A esta temperatura, pode ocorrer a seguinte reação [90]:



Entretanto, a 1000°C, este produto é provavelmente ainda amorfo, e portanto, não pode ser detectado pela análise de raios-X.

Usualmente não se espera observar a fase α -SiC nesta faixa de temperatura, especialmente quando o SiC é derivado da pirólise de polissilanos [24]. Através da análise do composto Al/SiC por RMN MAS de ^{29}Si , Figura 45, confirmou-se este resultado.

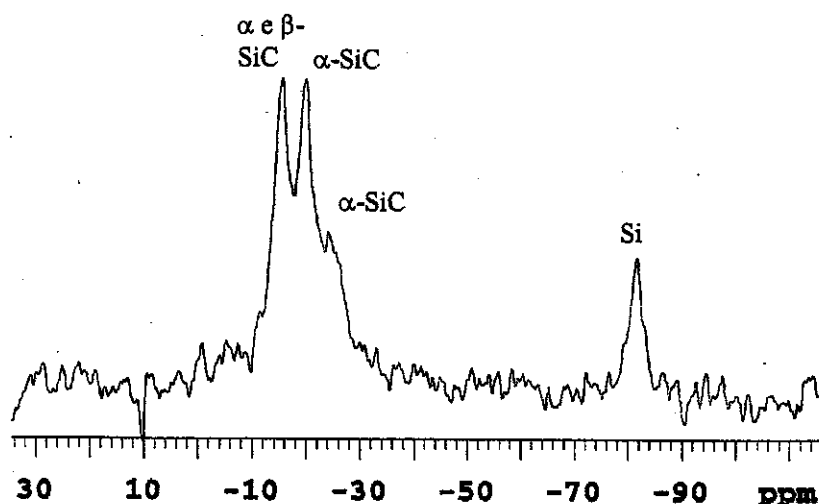


Figura 45. Espectro de RMN MAS de ^{29}Si do PS5050.

Neste espectro, nota-se a presença de sinais a -23,7, -19,0 e -15,5 ppm atribuídos ao α -SiC e o sinal a -15,5 ppm também atribuído à forma β [88]. Silício elementar é, como esperado, também detectado a $\sim$ -80 ppm. A integração dos picos de RMN (SiC e Si) mostra que cerca de 20% do SiC original reagiu com Al para formar Al_4C_3 e Si, considerando que todo o Si elementar no meio é proveniente desta reação.

4.3.3. Medidas mecânicas

A grande vantagem da estratégia da formação *in situ* do SiC na matriz de Al é a oportunidade de se obter um compósito com um grau de homogeneidade maior dos que os obtidos através das técnicas convencionais. Com o objetivo de se avaliar algumas das propriedades mecânicas dos compósitos preparados neste trabalho, e comparar seu desempenho em relação aos compósitos tradicionais, preparou-se uma amostra de Al/SiC, 95%/5% em massa, (RC9505), através da técnica *rheocast* [92].

A análise por microscopia ótica revela que os compósitos RC9505 e PS9505 possuem microestruturas bastante distintas, Figura 46.

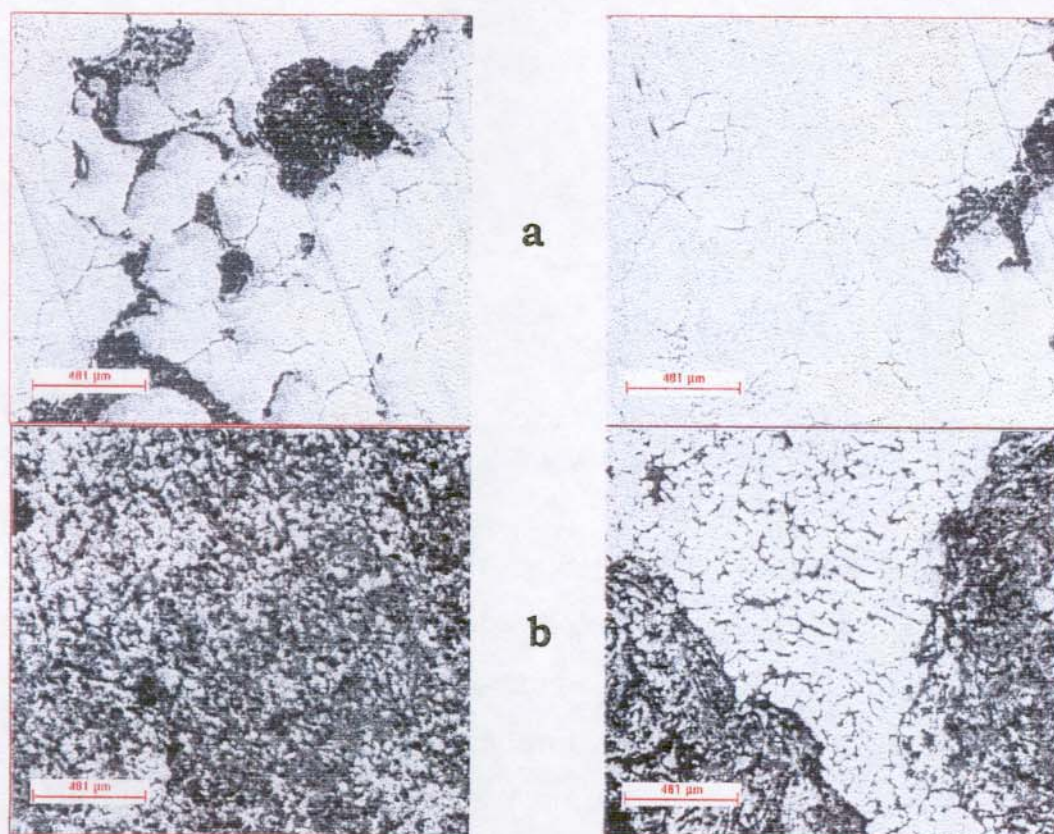


Figura 46. Micrografias óticas do (a) RC9505 e (b) PS9505.

Como é típico para compósitos do tipo *cast*, a distribuição dos grãos de SiC é normalmente não-homogênea, com a presença de aglomerados cerâmicos na matriz de natureza globular do alumínio [61-63]. Na Figura 46a, podem ser observadas extensas regiões de alumínio puro na amostra. Por outro lado, na Figura 46b, o compósito PS9505 apresenta os grãos de SiC cobrindo toda a imagem, mesmo nas regiões mais claras, que são ricas em Al. Nestas regiões, o SiC pode ser encontrado ocupando sítios intergranulares na matriz dendrítica de Al. Esta microestrutura deve ter um efeito direto na dureza e na microdureza destes materiais. A Tabela 7 mostra os respectivos valores.

Tabela 7. Dureza e microdureza Vickers dos compósitos PS9505 e RC9505.

amostra	dureza Vickers HV(5)	microdureza Vickers HV(40)	
		região clara*	região escura**
PS9505	53,6	50,3	77,2
RC9505	<30	30,5	118,2

*mais rico em Al; **mais rico em SiC

Os resultados obtidos revelam que o compósito PS9505 é mais duro que o RC9505. Além disso, a dureza das regiões claras, mais ricas em Al, é maior no compósito PS9505, devido à distribuição não uniforme dos grãos de SiC, com tamanhos maiores, no compósito RC9505 gerando regiões constituídas de Al puro. Na amostra PS9505, uma certa quantidade de SiC está presente mesmo nas regiões mais claras. Pelo mesmo motivo, as regiões escuras, ricas em SiC no compósito RC9505, são mais duras que a mesma região no compósito PS9505. Esta região mais dura representa aglomerados de SiC puro, material com dureza extremamente alta, próxima à do diamante [93].

O comportamento termooxidativo destas amostras também reflete as diferenças de suas correspondentes microestruturas, Figura 47.

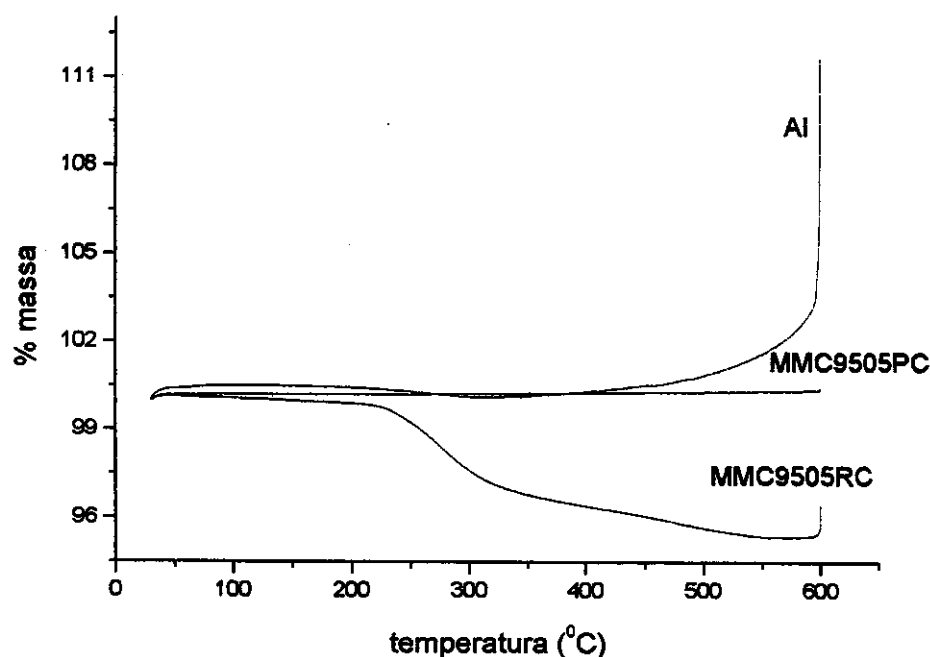


Figura 47. Comportamento termooxidativo de Al puro, PS9505 e RC9505 por termogravimetria.

Enquanto Al puro ganha cerca de 10% em massa quando submetido à temperatura de 600°C, sob ar sintético por 10 min, os compósitos apresentam desempenhos distintos. O RC9505, após uma perda de massa na região de 200 a 550°C aproximadamente, devido a impurezas orgânicas provenientes do processo de preparação do compósito pela técnica de *rheocast*, ganha apenas 1,5% em massa devido a sua oxidação, enquanto que o PS9505 apresenta uma resistência ao oxigênio ainda mais acentuada: ganha apenas 0,5% em massa. Nota-se que o processo de preparação do compósito Al/SiC a partir da pirólise do sistema PMS/TAS é um processo “limpo” e portanto na curva de TGA desta amostra não se observa perda de massa significativa devido à evolução de voláteis orgânicos.

Finalmente, ambos os compósitos foram submetidos a um teste de desgaste. Não foi possível se obter corpos de prova cilíndricos, como é

recomendado para este tipo de teste [94], realizando-se os ensaios com corpos retangulares. Os resultados obtidos nestes ensaios foram analisados de forma comparativa e encontram-se na Figura 48.

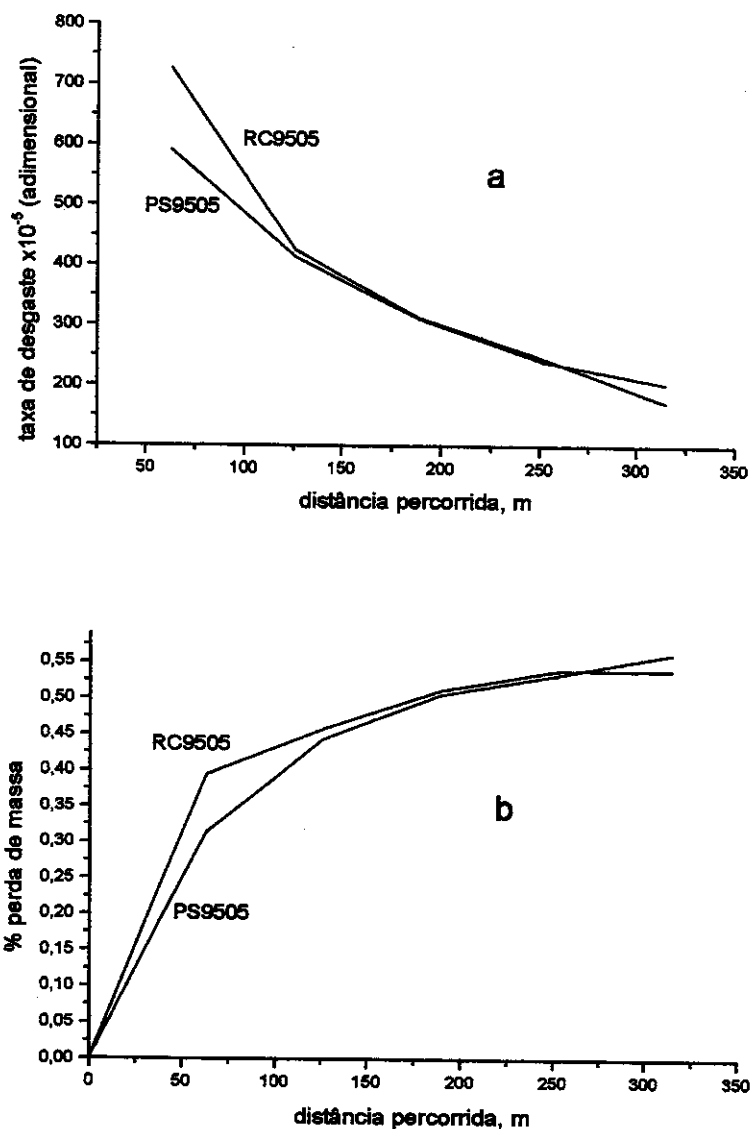


Figura 48. (a) Gráfico da taxa de desgaste em função da distância percorrida e (b) % de perda de massa em função da distância percorrida.

O ensaio de desgaste foi realizado submetendo-se o corpo de prova à fricção contra uma lixa de SiC. Sobre a amostra é colocada uma massa

para forçar o contato entre as duas superfícies (corpo de prova/lixa), e a taxa de desgaste é calculada a partir da perda de massa da amostra.

A Figura 48a mostra que o compósito RC9505 se desgasta mais rapidamente que o PS9505 no início do experimento. Entretanto, após ter percorrido aproximadamente 150 m, ambos os compostos apresentam comportamento de desgaste semelhante. Esperava-se que os compostos PS9505 e RC9505 apresentassem comportamento tribológico mais diferenciado, por possuírem microestruturas distintas [91]. Aparentemente, estas diferenças foram significativas apenas no início do processo. A Figura 48b também evidencia este comportamento. A perda de massa do RC9505 é maior que a do PS9505 até aproximadamente 250 m de distância percorrida, quando ocorre uma inversão. Como pode ser visto, a diferença de comportamento de desgaste de ambos os compostos é significativa apenas no início do processo de perda de massa. Parece, portanto, que nas condições em que foi realizado o experimento, a distribuição dos grãos de SiC na matriz de alumínio não interferiu de forma marcante em seu comportamento tribológico.

4.3.4. Algumas considerações

Como já abordado na Introdução, o alumínio é, atualmente, um dos materiais-chave da indústria automobilística. Apesar da camada passivadora de alumina protegê-lo contra a oxidação à temperatura ambiente, sob um regime de alta temperatura este metal se oxida rapidamente. Neste trabalho pode-se constatar que a introdução de apenas 5% em massa de SiC, melhora consideravelmente a resistência termooxidativa do material, sem a perda das características de leveza e maleabilidade que faz este metal tão importante industrialmente.

O uso de precursores poliméricos para a introdução de SiC *in situ* na matriz de Al parece ser bastante vantajosa no que diz respeito a uma maior homogeneidade do material compósito, que se traduz em uma maior

homogeneidade de dureza ao longo do material. Mas, ao contrário do que se podia esperar, não houve melhoras significativas em sua taxa de desgaste, quando comparado a um compósito preparado por técnica *casting*, a qual normalmente introduz SiC sob forma de aglomerados granulados não-homogêneos.

Uma outra vantagem que a rota polimérica oferece quando comparada às técnicas convencionais de *casting* é a facilidade com que o SiC é introduzido no meio: na técnica *casting* normalmente o pó de SiC sedimenta no fundo e é muito difícil mantê-lo disperso na matriz metálica. Para isso, é necessário constante agitação, e então, fatores como temperatura, velocidade de agitação, forma de agitação e velocidade de resfriamento são variáveis que afetam a microestrutura do material final, e nem sempre são facilmente controladas [92].

Por todas as razões mencionadas, é razoável supor, que a estratégia de preparo de compósitos MMC apresentados neste estudo são potencialmente muito interessantes para a fabricação desta classe de compostos a nível industrial.

5. CONCLUSÕES

O polissilanos são uma classe de polímeros que possuem uma vasta potencialidade de aplicação tecnológica em áreas distintas, da microeletrônica à automobilística. Por isso, é justificável a explosão de interesse no estudo destes polímeros nas duas últimas décadas. E não deve parar por aí: com o desenvolvimento tecnológico contínuo, muitas outras propriedades interessantes destas classe de materiais devem emergir, e logo, materiais preparados à base ou derivados de polissilanos estarão presentes em nosso cotidiano.

Neste estudo, foram abordadas algumas características de polissilanos como materiais potenciais para microeletrônica e como fonte de SiC em materiais compósitos.

1. *Polissilanos de cadeia lateral longa.* Verificou-se que quanto maior a cadeia alquílica lateral dos polissilanos lineares, mais complexo é seu comportamento conformacional: sua fase cristalina se apresenta multiconformacional e altamente dependente da história térmica da amostra. Esta característica que a princípio poderia ser inconveniente, torna-se potencialmente útil, pois a obtenção de uma conformação desejada pode em princípio ser alcançada pela alteração da velocidade de resfriamento do polímero. Com isso, pode-se obter um mesmo polímero apresentando espectros UV distintos, o que se traduz em comportamento ótico diferenciado. Digno de destaque é a presença da fase cristalina hélice 7/3, no poli(di-n-dodecilsilano), mesmo após sua transição de fase para hcm.
2. *Compósitos de matriz cerâmica Si_3N_4 /SiC.* A pirólise do PMS/TAS como fonte *in situ* de SiC na matriz de Si_3N_4 dá origem a um compósito com nanocristais de β -SiC uniformemente distribuídos ao longo da matriz. Esta homogeneidade, entretanto, é função da viscosidade da pasta

precerâmica. Misturas mais viscosas originam compósitos mais homogêneos. Quando estes compósitos são submetidos a tratamento térmico a 1400°C ocorre a formação de *whiskers* de β -SiC, sob atmosfera inerte. Este whiskers são também uniformemente distribuídos na matriz cerâmica, uma vez que são derivados dos grãos de β -SiC já introduzidos na matriz. A 1600°C, ocorre a transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ dos cristais de Si_3N_4 , sem haver no entanto, evidência de formação de silício elementar em oposição ao que ocorre quando Si_3N_4 puro é submetido ao mesmo tratamento térmico. Evidentemente, a presença de SiC na matriz de Si_3N_4 altera o mecanismo de degradação da matriz, estendendo assim sua faixa de utilização.

3. A pirólise de PMS/TAS em presença de Al metálico dá origem a um material compósito com distribuição homogênea de cristais bem crescidos de SiC nas formas α e β . Estes cristais já são aparentes a temperaturas tão baixas quanto 670°C, mas atingem valores de 160 nm a cerca de 1000°C. Na preparação destes compósitos, ocorre uma reação interfacial entre o SiC e o Al gerando Si elementar e Al_4C_3 . A extensão desta reação é de cerca de 20%. Parte do Si elementar no meio é consumido para produzir uma liga eutética Si-Al, e a aproximadamente 1000°C, Al_4C_3 é também consumido para formar espécies Al_4SiC_4 . Quando comparados com um compósito preparado por uma técnica convencional *casting*, aqueles preparados neste trabalho, são mais duros, mais resistentes à oxidação sob altas temperaturas, e apresentam propriedades tribológicas semelhantes.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R. D. MILLER, J. MICHL, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1359.
2. F. S. KIPPING, *J. Chem. Soc.* **119** (1921) 830.
3. S. YAJIMA, J. HAYASHI, M. OMORI, *Chem. Lett.* (1975) 931.
4. S. YAJIMA, M. OMORI, J. HAYASHI, K. OKAMURA, T. MATSUZAWA, C. - F. LIAW, *Chem. Lett.* (1976) 551.
5. R. WEST, L. D. DAVID, P. I. DJUROVICH, K. L. STEARLEY, K. S. V. SRINIVASAN, H. YU, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7352.
6. C. G. PITT em "Homoatomic rings, chains and macromolecules of main-group elements", Rheigold, A.L. Eds (Elsevier, New York, 1977) cap. 8.
7. H. GILMAN, W. H. ATWELL, G. L. SCHWEKE, *Chem. Ind. (London)* (1964) 1063.
8. H. GILMAN, W. H. ATWELL, G. L. SCHWEKE, *J. Organomet. Chem.* **2** (1964) 369.
9. A. HERMAN, B. DRICZEWSKI, W. WOJNOWSKI, *Chem. Phys.* **98** (1985) 475.
10. R. WEST, *J. Organomet. Chem.* **300** (1986) 327.
11. P. P. C. SARTORATTO, I.V.P. YOSHIDA, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **31** (1993) 2383.
12. P. P. C. SARTORATTO, I.V.P. YOSHIDA, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **30** (1992) 2333.
13. P. M. COTTS, R. D. MILLER, R. SOORIYAKUMARAN, *Bull. Am. Phys. Soc.* **33** (1988) 656.
14. E. K. KARIKARI, A. J. GRESO, B. L. FARMER, R. D. MILLER, J. F. RABOLT, *Macromolecules* **26** (1993) 3937.

- 15.E. K. KARIKARI, B. L. FARMER, C. L. HOFFMANN, J. F. RABOLT, *Macromolecules* **27** (1994) 7185.
- 16.F. C. SCHILLING, F. A. BOVEY, D. D. DAVIS, A. J. LOVINGER, R. B. MACGREGOR, Jr, *Macromolecules* **22** (1989) 4645.
- 17.K. SONG, R. D. MILLER, G. M. WALLRAFF, J. F. RABOLT, *Macromolecules* **24** (1991) 4084.
- 18.C. A. WALSH, F. C. SCHILLING, A. J. LOVINGER, D. D. DAVIS, F. A. BOVEY, J. M. ZIEGLER, *Macromolecules* **23** (1990) 1742.
- 19.H. S. PLITT, J. W. DOWNING, M. K. RAYMOND, V. BDAJI, J. MICHL, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **90** (1994) 1653.
- 20.H. SUN, *Macromolecules* **28** (1995) 701.
- 21.B. ALBINSSON, H. TERAMAE, J. W. DOWNING, J. MICHL, *Chem. Eur. P.* **2** (1996) 529.
- 22.R. IMHOF, H. TERAMAE, J. MICHL, *Chem. Phys. Lett.* **270** (1997) 500.
- 23.J. KOE, D. R. POWELL, S. HAYASE, J. J. BUFFY, R. WEST, *Angew. Chem.*, no prelo.
- 24.R. M. LAINE, F. BABONNEAU, *Chem. Mater.* **5** (1993) 230.
- 25.M. BIROT, J. -P. PILLOT, J. DUNOGUÈS, *Chem. Rev.* **95** (1995) 1443.
- 26.D. SEYFERTH, T. G. WOOD, H. J. TRACY, J. L. ROBINS, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 1300.
- 27.Z. ZHANG, F. BABONNEAU, R. M. LAINE, Y. MU, J. F. HARROD, J. A. RAHN, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 670.
- 28.H. J. WU, L. V. INTERRANTE, *Macromolecules* **25** (1992) 1840.
- 29.M. F. GOZZI, Dissertação de mestrado, UNICAMP, Campinas, SP (1995).
- 30.J. L. SPEIER, *Adv. Organomet. Chem.* **17** (1979) 407.

31. M. F. GOZZI, M. C. GONÇALVES, I. V. P. YOSHIDA, *J. Mater. Sci.*, no prelo
32. G. ZIEGLER, J. HEINRICH, G. WÖTTING, *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 3041.
33. N. N. AULT, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **70** (1991) 882.
34. J. R. PORTER, F. F. LANGE, A. H. CHOKSHI, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66** (1987) 343.
35. H. LANGE, G. WÖTTING, G. WINTER, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 1579.
36. C. K. NARULA, J. E. ALLISON, D. R. BAUER, H. S. GANDHI, *Chem. Mater.* **8** (1996) 984.
37. A. TSUGE, K. NISHIDA, M. KOMATSU, *J. Am. Ceram. Soc.* **58** (1975) 323, (1987) 139.
38. R. L. TSAI, R. RAJ, *J. Am. Ceram. Soc.* **63** (1980) 513.
39. A. G. EVANS, A. RANA, *Acta Metall.* **28** (1980) 129.
40. F. F. LANGE, *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (1974) 84.
41. C. GRESKIVICH, *J. Am. Ceram. Soc.* **63** (1980) 579.
42. S. T. BULJAN, J. G. BALDONI, M. L. HUCKABEE, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66** (1987) 347.
43. G. PEZZOTTI, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 1313.
44. D. BARIL, S. P. TREMBLAY, M. FISET, *J. Mater. Sci.* **28** (1993) 5486.
45. Y. AKIMUNA, Y. KATANO, K. MATOBE, *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 791.

- 46.C. Y. CHU, J. P. SINGH, J. L. ROUTBORT, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 1349.
- 47.W. DRESSLER, R. RIEDEL, *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials* **15** (1997) 13.
- 48.A. G. EVANS, W. I. BLUMENTHAL em "Fracture Mechanics of Ceramics", D. P. H. HASSELMAN, F. F. LANGE (Plenum, New York, 1983) p.423.
- 49.J. T. SMITH, C. L. QUACKENBUSCH, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **59** (1980) 529.
- 50.E. GOMEZ, I. ITURRIZA, J. ECHEBERRIA, F. CASTRO, *Scripta Metallurgica et Materialia* **33** (1995) 491.
- 51.K. NIIHARA, *J. Ceram. Soc. Japan* **99** (1991) 974.
- 52.T. HIRANO, K. NIIHARA, *Mater. Letters* **22** (1995) 249.
- 53.Y. AKIMUNA, T. O. GASAWARA, N. HIROSAKI, *J. Ceram. Soc. Japan* **100** (1992) 463.
- 54.K. NIIHARA, K. SUGANUMA, A. NAKAHIRA, K. IZAKI, *J. Mater. Sci Lett.* **9** (1990) 598.
- 55.W. R. SCHIMIDT, V. SUKUMAR, W. J. HURLEY, Jr, R. GARCIA, K. H. DOREMUS, L. V. INTERRANTE, G. M. RENLUND, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 2412.
- 56.K. J. WYNNE, R. W. RICE, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **14** (1984) 297.
- 57.A. S. BROWN, *Aerospace America* **6** (1998) 26.
- 58.C. MROZ, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **72** (1993) 89.

- 59.H. J. GREENE, F. MANSFELD, *Corrosion* **53** (1997) 920.
- 60.F. M. HOSKING, F. F. POSTILLO, R. WUNDERLIN, R. MEHRABIN, J. *Mater. Sci.* **17** (1982) 477.
- 61.P. A. KARNEZIS, G. DURRANT, B. CANTOR, *Mater. Charact.* **40** (1998) 87.
- 62.A. MORTENSEN, *Mater. Sci. Eng.* **A135** (1991) 1.
- 63.D. J. LLOYD, H. LAGACE, A. MCLEOD, P. L. MORRIS, *Mater. Sci. Eng.* **A107** (1989) 73.
- 64.S. YAJIMA, T. SHISHIDO, H. KAYANO, *Nature* **264** (1976) 237.
- 65.D. SEYFERTH, P. CZUBAROW, *Chem. Mater.* **6** (1994) 10.
- 66.J. M. ZEIGLER, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **27** (1986) 109.
- 67.H. QIU, Z. DU, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **27** (1989) 2849.
- 68.D. F. SHRIVER em "The manipulation of air sensitive compounds", (McGraw Hill Book Company, New York, 1969).
- 69.S. O'BRIEN, M. FISHWICK, B. MCDERMOTT, M. G. H. WALLBRIDGE, G. A. WRIGHT, *Inorganic Synthesis* **13** (1971) 73.
- 70.P. P. BORDA, P. LEDZIDINS, *Anal. Chem.* **52** (1980) 1777.
- 71.J. S. HARTMAN, M. F. RICHARDSON, B. L. SHERRIFF, B. G. WINSBORROW, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6059.
72. B. D. CALLITY em "Elements of X-ray Diffraction" (Addison-Wesley, Reading, MA, 1978), p.256.
- 73.F. M. HOSKING, F. FOLGAR PORTILLO, R. WUNDERLIN, R. MEHRABIAN, *J. Mater. Sci.* **17** (1982) 477.
- 74.L. A. LEITES, S. BOKALOV, R. WEST, M. F. GOZZI, a ser submetido.

75. Como um exemplo: F. C. SCHILLING, A. J. LOVINGER, J. M. ZEIGLER, D. D. DAVIS, F. A. BOVEY, *Macromolecules* **22** (1989) 3055.
76. C. A. FYFE em "Solid State NMR for Chemists", (CFC Press, Groeph, Ontario, Canada, 1986).
77. F. C. SCHILLING, F. A. BOVEY, A. J. LOVINGER, J. M. ZIEGLER, *Macromolecules* **19** (1986) 2660.
78. A. I. KITAIGORODSKY, em "Molecular crystals and molecules", (Academic Press, New york, 1979).
79. Powder Diffraction File Search Manual, (Joint Comittee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, 1973).
80. C. P. GAZZARRA, D. R. MESSIER, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **56** (1977) 777.
81. M. F. GOZZI, I. V. P. YOSHIDA, *Eur. Polym. J.* **33** (1997) 1301.
82. R. V. KRISHNA RAO, M. M. GODKHINDI, *J. Mater. Sci.* **27** (1992) 2726.
83. B. D. CALLITY em "Elements of X-ray Diffraction" (Addison-Wesley, Reading, MA, 1978), p.256.
84. M. KUMADA, K. TAMAO, *Adv. Organomet. Chem.* **6** (1968) 19.
85. C. GRESKOVICH, J. A. PALM, *J. Am. Ceram. Soc.* **63** (1980) 597.
86. J. C. LAVALLEY, M. BENAÏSSA, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **14** (1984) 908.
87. R. WARREN, C. -H. ANDERSON, *Composites* **15** (1984) 101.
88. W. C. MOSHIER, J. S. AHEARN, D. C. COOKE, *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 1154.
89. M. B. BEVER Ed., *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, (Pergamon Press, Oxford, 1986), vol 7, p.5549.
90. J. C. VIALA, P. FORTIER, J. BOUIX, *J. Mater. Sci.* **25** (1990) 1842.

91. J. S. HARTMAN, M. F. RICHARDSON, B. L. SHERRIFF, B. G. WINSBORROW, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6059.
92. J. CAMPBELL em "Castings", (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1995), p.272.
93. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Suppl. Vol B2 (1984) e B3 (1986), Springer-Verlag.
94. P. H. SHIPWAY, A. R. KENNEDY, A. J. WILKES, *Wear* **216** (1998), 160.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. ALGUNS ASPECTOS ELETRÔNICOS DE POLISSILANOS.....	1
1.2. POLISSILANOS COMO PRECURSORES DE SiC	7
1.2.1. <i>Compósitos de matriz cerâmica (Si₃N₄/ SiC).</i>	9
1.2.2. <i>Compósitos de matriz metálica (Al/ SiC).</i>	11
2. OBJETIVOS	13
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	14
3.1. POLISSILANOS DE CADEIA LATERAL LONGA.....	14
3.1.1. <i>Síntese dos polímeros.</i>	14
3.1.2. <i>Métodos de caracterização.</i>	16
3.2. PREPARAÇÃO DO SISTEMA PRECURSOR PMS/TAS	17
3.2.1. <i>Síntese do poli(metilsilano).</i>	17
3.2.2. <i>Síntese do tetra-alilsilano.</i>	18
3.2.3. <i>Sistema precursor de SiC.</i>	18
3.3. COMPÓSITOS DE MATRIZ CERÂMICA	18
3.3.1. <i>Preparação.</i>	18
3.3.2. <i>Métodos de caracterização.</i>	20
3.4. COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA	22
3.4.1. <i>Preparação.</i>	22
3.4.2. <i>Métodos de caracterização.</i>	23
3.4.3. <i>Medidas mecânicas.</i>	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1. POLISSILANOS DE CADEIA LATERAL LONGA.....	27
4.1.1. C6C6.....	27
4.1.2. C8C8.....	34
4.1.3. C10C10.....	42
4.1.4. C12C12.....	49
4.1.5. <i>Algumas considerações.</i>	56
4.2. COMPÓSITOS DE MATRIZ CERÂMICA Si ₃ N ₄ / SiC.....	57
4.2.1. <i>Caracterização do Si₃N₄ utilizado.</i>	57
4.2.2. <i>Uso do sistema PMS/ TAS como agregante (binder) para a matriz de Si₃N₄.</i>	58
4.2.3. <i>Caracterização dos compósitos preparados e estudo da evolução de sua microestrutura cristalina com a temperatura.</i>	63
4.2.4. <i>Algumas considerações.</i>	70
4.3. COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA Al/ SiC	70
4.3.1. <i>Caracterização do alumínio utilizado.</i>	70
4.3.2. <i>Caracterização dos compósitos de Al/ SiC.</i>	71
4.3.3. <i>Medidas mecânicas.</i>	77
4.3.4. <i>Algumas considerações.</i>	82
5. CONCLUSÕES	84
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86