

Filmes Langmuir-Blodgett de Polímeros Condutores

Luiz H.C. Mattoso, Marysilvia Ferreira e Osvaldo N. Oliveira Jr.

Resumo: Apresentamos neste trabalho uma revisão dos mais recentes avanços no campo de filmes de Langmuir-Blodgett (LB) fabricados a partir de polímeros condutores. O principal objetivo nesta área é a produção de filmes ultra finos, que possuam alto grau de ordenamento estrutural, e cujas propriedades possam ser monitoradas a nível molecular. Neste artigo discutimos as principais estratégias para o processamento de polímeros condutores pela técnica LB. Também ressaltamos propriedades interessantes dos filmes LB de polímeros condutores, que têm gerado perspectivas promissoras para aplicações tecnológicas.

Palavras-chave: Langmuir-Blodgett, filmes ultra-finos, polímeros condutores.

INTRODUÇÃO

Os polímeros condutores elétricos intrínsecos têm despertado grande interesse científico e tecnológico nos últimos anos, devido às inúmeras possibilidades fornecidas pela combinação da resistência mecânica e processabilidade dos polímeros convencionais, com o comportamento elétrico e ótico característico de metais e semicondutores. Esta nova classe de polímeros apresenta propriedades físicas únicas [1], que dificilmente são encontradas numa outra classe de materiais. Merecem destaque a condutividade elétrica, eletrocromismo, eletroluminescência, fotocondução, e a seletividade à permeação de gases. Como consequência, diversas aplicações tecnológicas foram desenvolvidas com a utilização de polímeros em baterias recarregáveis [2,3], janelas eletrocromáticas [4,5], dispositivos eletroeletrônicos [6-9], e proteção antiestática em cabos elétricos [10].

Estes polímeros se tornam condutores através de um processo de dopagem, que consiste na adição não estequiométrica de pequenas quantidades de agentes redutores, oxidantes ou ácidos protonantes, que promovem enormes mudanças em suas propriedades físicas [11-13]. A condutividade elétrica da polianilina, por exemplo, aumenta em até 12 ordens de grandeza

pela dopagem (com HCl 1,0M) chegando a 10^2 S/cm [12]. Na maior parte dos casos a dopagem é reversível, pois o dopante não degrada o polímero, que pode ser re-obtido no seu estado isolante inicial. Nesta classe de polímeros encontram-se os poliacetilenos, polipirróis, politiofenos, polianilinas, e polifenilenos [14].

Embora os primeiros polímeros condutores (PC) fossem instáveis e insolúveis, em trabalhos recentes [15] foram descobertos e desenvolvidos materiais poliméricos condutores com alta estabilidade química no estado dopado e solúveis em solventes orgânicos comuns. A solubilidade destes polímeros é essencial para facilitar a sua processabilidade e viabilizar a sua comercialização.

Mostrou-se recentemente que a condutividade elétrica dos PCs pode ser consideravelmente elevada com o aumento da cristalinidade e orientação das cadeias poliméricas [16-18]. Neste contexto, a técnica de Langmuir-Blodgett (LB) [19-21] é altamente promissora pois através dela podem-se produzir filmes com elevado grau de orientação e organização estrutural. Além disso, esta técnica permite a deposição em nível molecular de monocamadas com diferentes arquiteturas, formando filmes ultra-finos que podem, em princípio, ser utilizados

Luiz H.C. Mattoso, Marysilvia Ferreira e Osvaldo N. Oliveira Jr. - Instituto de Física de São Carlos - USP, Caixa Postal 369, CEP 13560-970 São Carlos, SP FAX: 0162 713616e-mail: mattoso@ifqsc.ansp.br

na fabricação de dispositivos de eletrônica molecular [22]. A técnica LB pode ser utilizada para uma grande variedade de materiais (vide [21,23-26]): ácidos graxos, derivados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, porfirinas, ftalocianinas, tetracianoquinodimetano-TCNQ, biomoléculas (fosfolipídios, proteínas, pigmentos, lignina, etc), polímeros convencionais (poliacrilatos, polimetacrilatos, poli(acetato de vinila), poli(fluoreto de vinilideno), poli(óxido de etileno), copolímeros de silicone, etc), cristais líquidos poliméricos e ultimamente para polímeros condutores. Dentre as várias possíveis aplicações dos filmes LB, muitas das quais tiveram sua eficácia demonstrada em nível de laboratório, mencionam-se dispositivos óticos não lineares, dispositivos piezoelétricos, sensores químicos e biológicos, fotodiodos, eletrodos, dispositivos termocrômicos e revestimentos de fibras óticas [27].

Excelentes trabalhos de revisão sobre filmes LB e suas aplicações têm sido publicados na literatura [27-31]. Neste trabalho restringir-nos-emos a uma revisão da literatura da fabricação de filmes Langmuir-Blodgett de polímeros condutores.

Técnica Langmuir - Blodgett (LB)

Filmes Langmuir-Blodgett são fabricados a partir da transferência de camadas monomoleculares da superfície da água para um substrato sólido. Estas camadas monomoleculares (espessura de uma única molécula) são os chamados filmes de Langmuir [21], obtidos espalhando-se uma pequena quantidade de um material, em geral, anfipático (contém parte hidrofílica e parte hidrofóbica) sobre uma superfície aquosa muito limpa. Este material é inicialmente dissolvido num solvente volátil, que se evapora após a solução ser espalhada sobre a água. A camada monomolecular, insolúvel, é comprimida por barreiras móveis, promovendo a organização das moléculas e formação de uma monocamada molecular na forma de um filme altamente orientado no estado condensado [32].

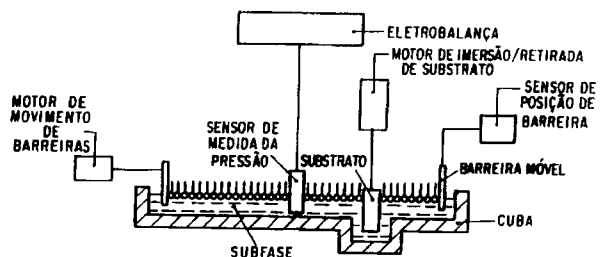


Figura 1. Cubo de Langmuir utilizada para fabricação de filmes Langmuir-Blodgett.

O equipamento utilizado para a produção de filmes LB é conhecido por Cuba de Langmuir e consiste de uma recipiente (cuba) contendo uma subfase sobre a qual o filme vai ser formado, barreiras para a compressão e organização do filme e outros aparelhos de medida para caracterização do filme (Figura 1) [22].

A Cuba de Langmuir deve ser instalada em uma sala limpa, cujo ar seja purificado por um sistema de filtração, para evitar contaminação. A água para a subfase deve ser fornecida por sistemas especiais de filtração, que incluam filtros para remover partículas de dimensões sub-micrométricas, resíduos orgânicos e íons. Em muitos casos a subfase pode conter sais e outros compostos, introduzidos de maneira controlada, para propiciar a força iônica e o pH desejados. Os instrumentos utilizados na caracterização dos filmes de Langmuir que fazem parte da Cuba são, em geral, um sensor de pressão de superfície e um detetor de posição da barreira para medir a área superficial do filme. A formação de um filme de Langmuir de moléculas simples envolve três estágios originados pelos diferentes graus de ordenação assumidos.

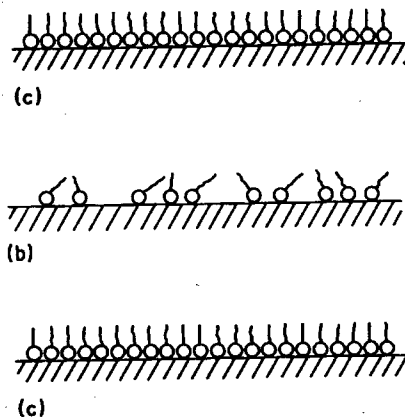
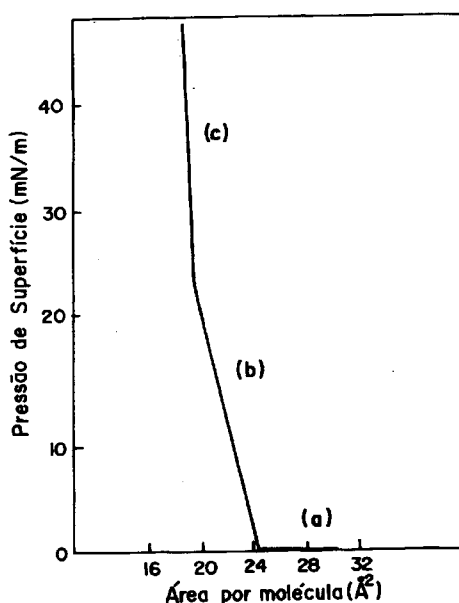


Figura 2. Isoterma pressão-área e configuração molecular: a) gasosa b) líquido-expandida e c) condensada.

A Figura 2 mostra uma isoterma de pressão de superfície versus área por molécula [33], equivalente a

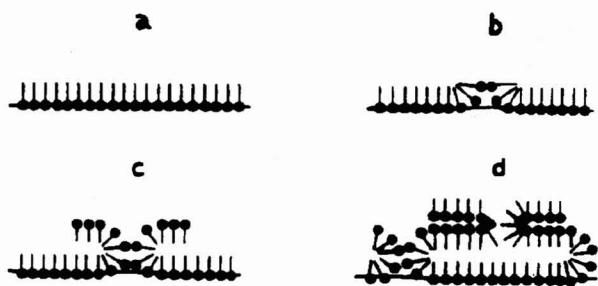


Figura 3. Formação de bicamadas durante o colapso de filmes LB.

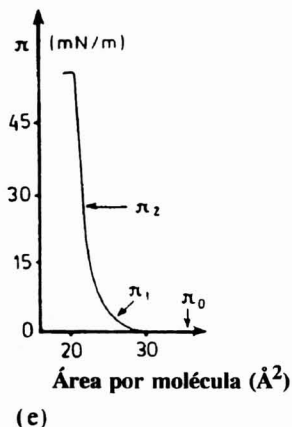
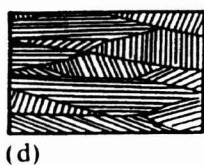
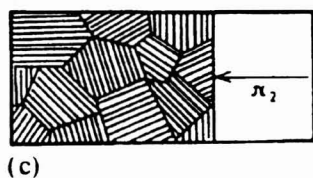
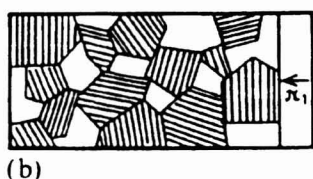
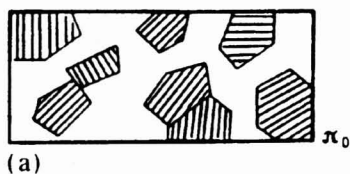


Figura 4. Esquema de configuração molecular proposta para polímeros ou cadeias longas de hidrocarbonetos, com a formação de uma textura de domínios ou agregados: a) fase gasosa, b) líquido-expandida, c) condensada e d) depois da deposição sobre substrato.

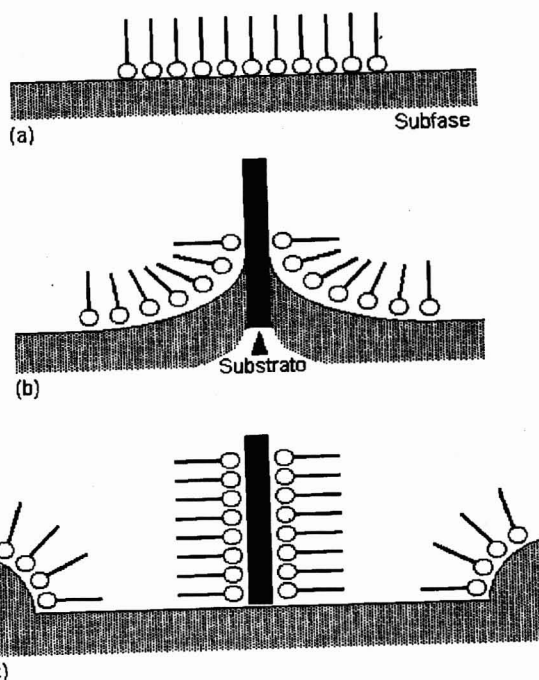


Figura 5. Deposição de uma monocamada pelo método vertical.

uma curva pressão versus volume para um sistema termodinâmico comum, ilustrando estes três estágios: a) fase gasosa, b) fase líquido-expandida, c) fase condensada. Se após atingir a fase condensada, que corresponde ao empacotamento máximo, o filme continuar a ser comprimido, ocorre o fenômeno denominado colapso. Acredita-se que com o colapso as moléculas se superponham umas às outras, formando camadas desordenadas ou bicamadas (Figura 3). Para filmes de polímeros, ou outras macromoléculas, as curvas de pressão de superfície nem sempre apresentam as três fases tão distintas. A complexidade destes materiais impede a formação de empacotamentos moleculares com as características encontradas nos sistemas mais simples. A Figura 4 mostra uma proposta de configuração molecular para polímeros, onde ocorre a formação de domínios [34].

Após a obtenção do filme de Langmuir a monocamada mantida a uma pressão constante, está pronta para ser transferida para um substrato, como ilustrado na Figura 5. O substrato pode ser uma lâmina de vidro, ou de um material semiconductor ou metálico. Imersões e retiradas sucessivas do mesmo substrato geram filmes na forma de multi-camadas, podendo ser depositadas até centenas de camadas num único substrato, e até mesmo diferentes arquiteturas. As características principais destes filmes são a fina espessura e o alto grau de ordenamento estrutural. O tipo de filme formado depende da hidrofobicidade do substrato, o que determina se a deposição ocorre na descida e/ou subida do substrato da subfase, além do material empregado na monocamada. Isto leva à

formação de filmes do tipo-Y (cauda-cauda), tipo-X (cabeça-cauda) e do tipo-Z (cauda-cabeça), mostrados na Figura 6 [21,22]. A cabeça da molécula se refere a sua parte hidrofílica. Além disto, podem-se construir filmes com estruturas complexas, alternando-se camadas de dois ou mais materiais. Tais estruturas são conhecidas como super-redes [31]. Sua principal vantagem reside na possibilidade de se arquitetar propriedades de interesse, que ocorrem devido à interação entre dois materiais, mas que não é possível de ser obtida para um material puro. Para filmes extremamente rígidos, costuma-se utilizar o chamado método horizontal de deposição, no qual o substrato é abaixado até tocar horizontalmente o filme de Langmuir, o que provoca a transferência da monocamada (vide Figura 7).

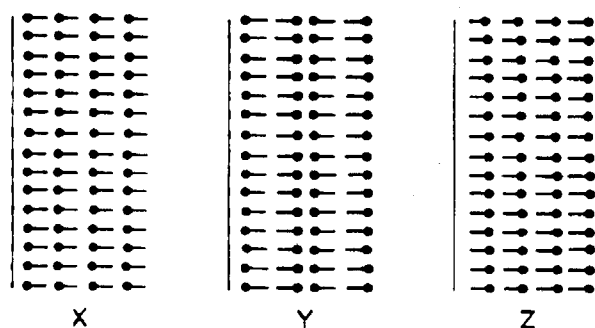


Figura 6. Tipos de deposição: X, Y e Z.

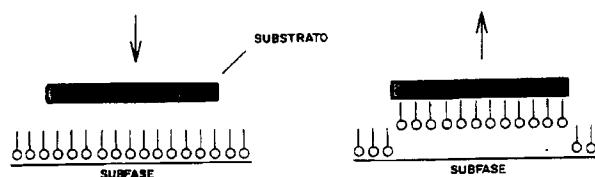


Figura 7. Deposição de uma monocamada pelo método horizontal.

Fabricação de Filmes de Polímeros Condutores pela Técnica de Langmuir - Blodgett

Entre os polímeros condutores utilizados na técnica LB, destacam-se os derivados da polianilina, do polipirrol, e do politiofeno, além do polidiacetileno e dos poli(fenileno vinileno) [35]. O requisito básico principal para a formação de filmes de Langmuir de polímeros é a solubilidade em solventes orgânicos voláteis. O caráter anfipático também é uma propriedade desejável, porém em vários trabalhos mostrou-se que esta não é essencial para a obtenção de filmes pela técnica LB. As propriedades dos filmes ultra-finos dependem de dois fatores básicos: 1) do método utilizado para fabricação do filme LB e 2) das variáveis utilizadas no processo de fabricação.

A - MÉTODOS UTILIZADOS PARA A FABRICAÇÃO DE FILMES LB DE POLÍMEROS CONDUTORES

O avanço científico em polímeros condutores proporcionou o desenvolvimento de vários métodos para o processamento de polímeros condutores e fabricação de filmes LB: a) composição polímero-aditivo, b) derivatização do monômero, c) síntese na cuba, d) pós-síntese do filme LB, e) uso de polímeros de baixo peso molecular e f) outros. Estes métodos são discutidos a seguir.

Composição Polímero-Aditivo

Como a maioria dos polímeros condutores (não derivados) são insolúveis e bastante rígidos, uma das primeiras alternativas estudadas foi a formação de filmes LB mistos com moléculas orgânicas conhecidas por formarem bons filmes LB. Utilizaram-se para este fim, aditivos como agentes de processabilidade, plastificantes (N-metil pirrolidona) [36], agentes dispersantes [37], ácidos graxos [38] ou outros polímeros convencionais [39,40] ou poliíons [41]. Exemplos deste caso é o emprego de polianilina com ácido esteárico, possibilitando a formação e deposição de filmes LB [42]. No entanto, estes materiais não são totalmente miscíveis, apresentando microdomínios que formam cristalitos. A compatibilidade pode ser resolvida pelo uso de polianilina com um complexo iônico formado por polianilina sulfonada e ácido esteárico. A dopagem destes filmes LB com ácido clorídrico promove uma condutividade da ordem de 1 S/cm [42].

Outros polímeros que têm sido obtidos por esta técnica são os derivados de politiofeno (poli(3-hexiltiofeno) e poli(3-butil-tiofeno)) com ácido esteárico ou estearato de cádmio [43-48]. A introdução deste ácido serve para estabilizar a monocamada, já que os politiofenos não são suficientemente hidrofílicos para se espalharem sobre a superfície da água, e formar um filme monomolecular. Além do ácido esteárico, outros materiais têm sido empregados para auxiliar a formação de filmes LB de politiofenos. Bons exemplos são o polidiacetileno [39], ácido araquídico [38], poliisobutilmetacrilato [40] e tetra-butilftalocianina [37].

Derivatização

A modificação química de monômeros de polímeros condutores pela adição de grupos substituintes, para tornar o monômero anfipático e/ou solúvel, foi objeto de estudo de vários grupos de pesquisa [49-55]. Inicialmente buscou-se o desenvolvimento da síntese de monômeros complexos, que idealmente deveriam ser anfipáticos e formarem bons filmes LB [55]. Longas cadeias alquila eram incorporadas a monômeros de polímeros condutores, para que então a polimerização ocorresse na cuba ou após a formação do filme LB (conforme será descrito nos itens seguintes).

Uma alternativa mais simples e direta, porém com resultados igualmente satisfatórios, foi o uso de polímeros derivados pré-formados e contendo substituintes menos volumosos [49-53]. Estes polímeros são solúveis em solventes de baixo ponto de ebulição, usualmente empregados para se espalhar a solução polimérica na cuba. A obtenção de filmes LB foi satisfatória para os derivados poli(o-alcóxianilinas) [49-53] e poli(3,4-dibutoxitiofeno) puro [54], sem a necessidade de mistura com agentes flexibilizantes ou materiais dispersantes. No primeiro caso, filmes de melhor qualidade foram obtidos com uma subfase ácida, que promove a dopagem de polianilinas e seus derivados (ex: poli(o-etoxianilina) com subfase contendo 0,1M de ácido trifluoroacético).

Síntese na Cuba

Outra possibilidade é a formação de um filme de Langmuir do monômero sobre a superfície da subfase e posterior síntese química na cuba [56-61]. Neste caso utilizam-se monômeros de polímeros condutores, em geral modificados de forma a serem anfipáticos e formarem uma monocamada estável na superfície da água. A desvantagem de tal procedimento é que substituintes laterais afetam as propriedades condutoras dos polímeros, tanto pela desativação do sistema, como pela diminuição da interação entre as cadeias. Mesmo assim, esta técnica foi amplamente explorada por Duran e colaboradores [56-61] para derivados de polianilinas e polipirróis, com ótimos resultados. Para a formação de um filme insolúvel e estável sobre a água, o monômero deve conter uma cauda alquil (hidrofóbica) com pelo menos 11 carbonos, orto-substituídos para a anilina. O monômero é então espalhado sobre a subfase contendo ácido sulfúrico e persulfato de amônia (agente oxidante), sendo a polimerização realizada após a compressão e formação de um filme do monômero. O grau de polimerização pode ser monitorado pelo decréscimo da área molecular média do filme.

Monômeros de polipirrol tenso-ativos foram obtidos, por exemplo, pela adição de uma cadeia alifática longa na posição B, conforme descrito por Rubner et al [62-66] para 3-octadecilpirrol (3-ODP) e 3-octadodecilpirrol (3-ODOP). A polimerização foi realizada na cuba na presença de excesso de monômero, utilizando-se FeCl₃ como iniciador e dopante. Observou-se que não ocorre a polimerização do material tenso-ativo, mas sim do monômero pirrol. O filme transferido constitui-se, na realidade, de bicamadas compostas por uma camada de polímero, que atua como suporte para a segunda camada formada pelos monômeros tenso-ativos. Bons resultados também foram obtidos na formação de filmes LB partindo-se do monômero 3-hexadecilpirrol [56,57,67,68].

Pós-Síntese do Filme LB

Um procedimento também muito estudado por vários pesquisadores foi a formação e deposição de um filme LB de monômero ou de precursor e posterior polimerização química ou eletroquímica fora da cuba. Este método foi utilizado para os monômeros octadecil pirrol, 4-metil-1-octadecil pirrol-3-ácido carboxílico e octadecil-4-metil pirrol-3-carboxilato [69-71]. Os filmes podem ser obtidos dos monômeros ativos com cadeias alifáticas. O filme LB de monômero é polimerizado por oxidação eletroquímica em acetonitrila, usando perclorato de lítio como eletrólito. A conversão do filme LB monomérico para polimérico também pode ser realizada por radiação UV e aquecimento, dependendo das características do material empregado.

O uso do precursor para formação do filme LB e posterior conversão por aquecimento para a forma polimérica é uma linha bastante estudada atualmente, principalmente para poli(p-fenileno vinilenos) - PPV, poliimidazóis e poliacetilenos [72-80]. No caso do PPV, por exemplo, a estabilização do filme de Langmuir pode ser obtida pela mistura do polication precursor do polímero, derivado sulfônico do PPV ou poli(p-tienilvinileno), ativado pela adição de um ânion sulfato na subfase e formando um complexo de poliíon. O sal do precursor do polímero pode ser também diretamente depositado como é o caso do poli(p-xileno sulfônio). O filme polimérico, convertido por aquecimento, tem condutividade próxima a 0,5 S/cm (dopado em fase gasosa com SO₃).

Uso de Polímeros de Baixo Peso Molecular

A solubilidade e flexibilidade necessárias para o processamento de filmes de polímeros condutores pela técnica LB podem ser conferidas pelo uso de oligômeros ou separação de frações de baixo peso molecular dos polímeros condutores usuais. Esta alternativa foi utilizada para polianilinas e derivados [50,51]. Para poli(o-metoxianilinas) observou-se que o uso de polímeros de baixo peso molecular realmente torna o filme Langmuir mais flexível, facilitando a sua organização e transferência para o substrato durante a deposição.

Outros

Além dos métodos de fabricação de filmes de Langmuir e LB descritos acima, várias outras possibilidades foram testadas. Algumas destas são decorrentes da combinação de dois ou mais dos métodos descritos, ou simples modificação dos mesmos. Outras técnicas estão ainda em estudo, como o uso de dopantes indutores de solubilidade para polianilinas descoberto por Heeger et al [81]. Estes materiais são ácidos funcionalizados tenso-ativos, que ao mesmo tempo dopam e promovem solubilidade do polímero em uma grande variedade de solventes, inclusive nos voláteis comumente utilizados na técnica LB. Esta linha é de

grande interesse pois elimina a necessidade de modificação química de monômeros, e possibilita o uso da polianilina pura não derivada de alto peso molecular, estado este em que o polímero apresenta os maiores valores de condutividade para filmes convencionais. Nosso grupo de pesquisa recentemente obteve filmes LB de polianilina pura, que já são obtidos no estado dopado porque a subfase é altamente ácida [82,83].

B - VARIÁVEIS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DOS FILMES ULTRA - FINOS

As características e propriedades de filmes de Langmuir e LB de moléculas complexas, como polímeros condutores, também dependem enormemente das condições utilizadas no processo de fabricação dos filmes. Enquanto que para filmes LB de compostos tradicionais (simples), parâmetros como o solvente empregado, concentração da solução e taxa de compressão de barreiras, são praticamente irrelevantes, para filmes de polímeros condutores a situação é inversa. A importância dessas condições experimentais está diretamente relacionada aos problemas de processabilidade do polímero e ao fato de se tratarem de macromoléculas.

O solvente no qual o material é dissolvido, por exemplo, determina a conformação da molécula em solução e afeta o espalhamento do polímero. Em geral, deseja-se um solvente de baixo ponto de ebulição, mas que permita o espalhamento das cadeias poliméricas. Como o espalhamento é crítico, a concentração e o volume da solução espalhada sobre a água passam a ter efeito nas propriedades dos filmes de Langmuir [84]. Para um composto simples, o comportamento do filme é inalterado quando se mudam estes parâmetros. A única modificação é na área da cuba ocupada pelo filme, mas a área média ocupada por cada molécula não sofre alteração. Já para os polímeros, se o volume de solução espalhado for muito grande, formam-se agregados sobre a água e o filme não só deixa de ser monomolecular, como passa a apresentar propriedades irreprodutíveis. Geralmente, procura-se empregar baixas concentrações e pequenos volumes espalhados, para evitar agregação.

Efeitos cinéticos causados por mudanças na taxa de compressão da barreira são também fundamentais para as características finais do filme de Langmuir. Observamos para a poli(o-metoxianilina) de alto peso molecular [51] que o uso de baixas taxas de compressão (3 mm/min) gera filmes com pressões de colapso mais altas, e que podem ser transferidos para substratos sólidos através do método vertical de deposição. Com altas taxas de compressão, a transferência para o substrato não é bem sucedida. Embora não existam estudos sistemáticos, conclusivos, sobre os efeitos cinéticos, parece que polímeros mais rígidos devem ser comprimidos com velocidades menores para possibilitar a organização das moléculas.

A solução aquosa empregada como subfase é sempre relevante para a formação do filme de Langmuir, como para a posterior deposição do filme LB. O caso do ácido esteárico é ilustrativo [33]. Embora seja um composto simples, a sua estabilidade na superfície da água não é a ideal para a deposição. Mas a adição de sais bi-valentes na subfase, como cloreto de cádmio ou de cálcio, deixa a monocamada mais estável e facilita a transferência para um substrato hidrofílico. O pH da subfase também é importante. Filmes de ácidos graxos [33], por exemplo, tornam-se completamente não ionizados se o pH da subfase for baixo (2 ou menos).

As condições da subfase também influem enormemente nas propriedades dos filmes de Langmuir de PCs, principalmente para a polianilina, cujo grau de dopagem é fortemente dependente do pH. A dopagem por protonação ácida, levando a um polímero solúvel e estável no estado dopado, é uma característica exclusiva das polianilinas [81]. Assim, a otimização das condições experimentais para a formação de filmes LB destes materiais deve levar em conta quatro possíveis formas de dopagem: i) antes da dissolução do polímero, ii) do polímero em solução, iii) do polímero na cuba com subfase contendo dopante e iv) do filme LB pronto. A dopagem dos tipos i), ii) e iii) influi diretamente na organização estrutural do filme LB. A influência (se houver) da dopagem do tipo iv), entretanto, é indireta, podendo ocorrer pela mudança conformacional no filme já formado. Em geral, o aumento do grau de dopagem prévia do polímero melhora as condições de formação do filme [84].

Tratando mais especificamente da transferência da monocamada para o substrato sólido, os parâmetros mais importantes são a velocidade de imersão e retirada do substrato, a pressão de deposição e o tipo de substrato (quão hidrofílico ele é). A pressão de deposição é usualmente escolhida como sendo um valor para o qual o filme se encontre na fase condensada, mas sem risco de ocorrência de colapso. A escolha do substrato é geralmente ditada pelo tipo de filme depositado que se deseja em função da sua aplicação. A velocidade de imersão ideal varia enormemente para cada caso, com dependência tanto do substrato como do filme de Langmuir sendo transferido. Deve ser determinada por tentativa e erro, logicamente baseando-se em experiências anteriores com materiais similares.

Para filmes extremamente rígidos, como é o caso de muitos filmes poliméricos, muitas vezes utiliza-se o método horizontal de deposição (Figura 7). O substrato é abaixado horizontalmente até tocar a monocamada, e a transferência ocorre. Uma das desvantagens deste método é que o controle de quanto material foi adsorvido é bastante dificultado. No método tradicional, de imersão vertical (Figura 5), o parâmetro empregado para esta avaliação é a taxa de transferência, TR. A TR é definida como sendo a razão entre o decréscimo na área do filme de Langmuir (supostamente transferido para o

substrato) e a área imersa do substrato. Uma TR igual a 1 é a ideal, pois mostra recobrimento total da área imersa, gerando um filme LB homogêneo. Esta é uma das razões pelas quais emprega-se o método vertical sempre que possível. Com relação ao método de deposição horizontal, existe uma controvérsia quanto à terminologia. Alguns autores não consideram que filmes obtidos por este método sejam de Langmuir-Blodgett, embora a visão mais aceita é a de que todo filme obtido a partir da transferência de monocamadas de Langmuir possa ser chamado de LB.

Caracterização e Propriedades de Filmes Langmuir - Blodgett

Os filmes LB apresentam uma série de propriedades interessantes, justamente por unirem características dos polímeros condutores com as dos filmes ultra-finos. Entre estas propriedades encontram-se a condutividade elétrica, atividade eletroquímica, electrocromismo e eletroluminescência. A caracterização destes filmes e estudo das suas propriedades são, em geral, realizados com técnicas convencionais de caracterização de materiais. Por se tratarem de filmes ultra-finos, em alguns casos são necessárias adaptações ou o uso de acessórios especiais, que permitem a análise das pequenas quantidades de material depositadas nestes filmes. Talvez as técnicas mais importantes, ou mais empregadas, sejam as medidas de espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) e infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), voltametria cíclica, difração de raios-X de baixo ângulo, microscopia eletrônica de varredura e condutividade elétrica. Estas medidas visam a determinação do tipo e grau de ordem estrutural e das propriedades específicas do filme. A orientação e presença de ordem estrutural (ou cristalinidade) é altamente desejável para otimização da condutividade elétrica dos PCs.

A espectroscopia UV-Vis é bastante útil para os polímeros condutores, uma vez que estes são ópticamente ativos. Esta técnica permite acompanhar o crescimento dos filmes depositados sobre um material transparente como o vidro, pois a intensidade de absorção deve aumentar linearmente com o número de camadas. O estado de oxidação e o grau de dopagem também podem ser investigados por esta técnica. Além disso, uma avaliação da orientação preferencial das moléculas, no plano do substrato, pode ser feita através de UV-Vis de luz polarizada [85]. A espectroscopia FT-IR auxilia na caracterização do polímero e na estimativa do grau de orientação da fase amorfa [35]. A orientação com relação ao plano do substrato é determinada pela comparação da intensidade das bandas de absorção dos grupos funcionais do polímero.

Já a técnica de difratometria de raios-X tem sido empregada na determinação da espessura de cada monocamada. Este parâmetro é extremamente relevante para a formulação de modelos para filmes LB, pois

permite determinar se a parte hidrofílica da molécula está perpendicular ao substrato, e qual é o desvio da orientação da cauda em relação à direção normal. É necessário empregar a técnica de baixo ângulo porque o espaçamento entre monocamadas é da ordem de 30 a 70 Å. Schimidzu e colaboradores [70] verificaram, por esta técnica, que a polimerização eletroquímica de filmes LB, construídos a partir de pirróis modificados, não afeta a estrutura de camadas do filme original. Rubner et alii [43-47] mostraram que os filmes de poli(3-alkil tiofeno)/estearato de cádmio formam um sistema heterogêneo composto de domínios bem organizados de estearato de cádmio e domínios de polímero de menor organização. Verificaram que a espessura de cada camada é de aproximadamente 25 Å. A morfologia e homogeneidade dos filmes LB podem também ser avaliadas por microscopia eletrônica de varredura.

A propriedade de maior interesse dos polímeros condutores é sem dúvida a sua condutividade elétrica, característica esta que os polímeros conjugados adquirem após um processo de dopagem por redução, oxidação ou protonação. A dopagem dos filmes LB pode ser feita por via gasosa ou por solução, promovendo um aumento de condutividade de mais de 10 ordens de grandeza [42]. As medidas de condutividade elétrica dos filmes são realizadas pelas técnicas usuais para filmes LB: o método de Montgomery [86] ou o método de quatro pontas de Van der Pauw [87]. Sabe-se que a condutividade elétrica de PCs aumenta com o grau de organização das cadeias poliméricas, portanto os pesquisadores têm se empenhado na investigação de condições que produzam filmes com elevada condutividade e anisotropia. A tabela 1 apresenta valores de condutividade no plano do substrato e transversa (perpendicular ao plano) para alguns filmes LB destes polímeros [31]. É interessante notar que condutividades da ordem de filmes condutores convencionais já são obtidas para vários sistemas. Além disso, a anisotropia (indicativa da orientação das cadeias) pode chegar a valores tão altos quanto 10^{10} para os filmes LB.

Um dos maiores interesses em sistemas de elevada anisotropia reside, atualmente, em ciência básica, pela possibilidade de se estudar as propriedades óticas e elétricas de maneira mais precisa. Pode-se citar como exemplo o trabalho de Rubner e colaboradores [43-47] onde são avaliadas as propriedades dielétricas de filmes LB de poli(3-butil tiofeno). Devido à elevada anisotropia de tais sistemas, eles puderam avaliar filmes em seu estado totalmente dopado. Eles observaram que os filmes apresentam constantes dielétricas altas (da ordem de 3,5) num grande intervalo de frequências, e explicam tal fenômeno como devido à acumulação das cargas nas interfaces definidas pelas camadas condutoras e isolantes, criadas pela deposição via LB.

Outra propriedade importante dos filmes LB é a atividade eletroquímica e o electrocromismo [53], investigados por voltametria cíclica para filmes ▶

depositados sobre vidro condutor (ITO). O número de camadas depositadas pode ser relacionado com a carga total do voltamograma, fornecendo também uma medida da quantidade de polímero em cada camada. Nossos estudos mostraram que filmes de poli(o-etoxianilina) [53] apresentam eletroatividade (vide voltamograma cíclica, Figura 8) e eletrocromismo com mudança de cor de amarelo para verde e posteriormente para azul, em função do potencial aplicado, na faixa de -0,25V a 0,80V (versus eletrodo de referência de calomelano, ECS). Estas variações de cor se devem à mudança no estado de protonação e oxidação do polímero (picos na Figura 8) [53], que alteram a sua estrutura química, levando à formação de diferentes cromóforos.

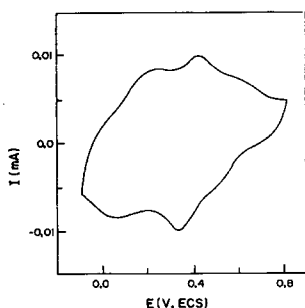


Figura 8. Voltamograma cíclico da resposta eletroquímica de um filme LB de poli(o-etoxianilina) em HClO_4 1,0M; velocidade de varredura= 50mV/s. Potencial (E) aplicado com referência a um eletrodo de calomelano saturado (ECS) em função da corrente (I) medida. Os picos estão associados a interconversões entre diferentes estados de oxidação e protonação do polímero, gerando variação de cor do filme.

Aplicações de Filmes Langmuir - Blodgett

Embora os avanços científicos que permitiram a produção de filmes LB de polímeros condutores sejam bastante recentes, perspectivas promissoras de aplicações tecnológicas destes novos materiais já vêm sendo investigadas em diversas áreas. Isto ocorre justamente em decorrência da possibilidade de fabricação de filmes ultra-finos organizados com arquiteturas variadas, que apresentam condução elétrica próxima à dos metais. A altíssima anisotropia da condutividade elétrica é também um bom exemplo das propriedades específicas que podem ser exploradas nestes sistemas. Obviamente existem limitações que ainda dificultam a aplicação tecnológica dos filmes LB em larga escala industrial. As principais são a lentidão do processo de formação e deposição do filme LB, e o formato restrito dos substratos. No entanto, estudos iniciais comprovam a possibilidade do uso destes materiais na fabricação de diferentes componentes óticos e eletrônicos [88], e em sensores químicos para biotecnologia [89]. Apresentaremos abaixo algumas destas aplicações, restringindo-nos apenas aos resultados obtidos para filmes fabricados a partir de polímeros condutores.

Talvez uma das áreas que mais podem se beneficiar das pesquisas em filmes LB de polímeros condutores seja a da eletrônica molecular [90]. Esta nova área, que só deve fornecer resultados concretos em termos de aplicações industriais em médio e longo prazo, consiste na utilização de materiais orgânicos como elementos ativos na construção de dispositivos óticos e/ou eletrônicos, tradicionalmente fabricados a partir de compostos inorgânicos. Neste aspecto, a principal vantagem dos polímeros está na processabilidade e possibilidade de alterações estruturais nas cadeias. Uma outra definição, mais restritiva, para eletrônica molecular é a da área de pesquisa em que se busca produzir dispositivos cujo componente básico seja uma molécula. Para que este estágio seja atingido, muito trabalho ainda se faz necessário, pois é essencial um controle em nível molecular das propriedades do material.

Com certeza, os primeiros passos rumo à eletrônica molecular já foram dados, com o advento das técnicas de microscopia de tunelamento e de força atômica (*scanning tunneling microscopy, STM, e atomic force microscopy, AFM*), que possibilitam acesso em nível molecular. Com relação à produção de materiais que permitam tal acesso, além da técnica de Langmuir-Blodgett discutida aqui, existe ainda a de auto-montagem (ou *self-assembly*) (SA) [91-98]. A técnica de auto-montagem (SA), é bastante recente, e pode ser vista como complementar à técnica de LB. Ela consiste na adsorção espontânea de camadas poliméricas alternadas, carregadas positiva ou negativamente. Esta adsorção é obtida pela imersão do substrato em uma solução aquosa diluída do polímero sendo empregado. Apesar de sua simplicidade, esta técnica permite a fabricação de filmes estruturados em camadas, cujo controle da espessura é da ordem de dezenas de Å. A organização estrutural é inferior àquela fornecida pela técnica LB. Entretanto, o controle de parâmetros como concentração polimérica, força iônica ou pH da solução de imersão permite um certo grau de controle estrutural resultante do efeito destes parâmetros sobre a conformação assumida pelas cadeias poliméricas em solução.

No que tange a aplicações de filmes LB em eletrônica molecular, vários trabalhos se destacam. Mencionamos Martin et alii [90] que demonstraram haver retificação

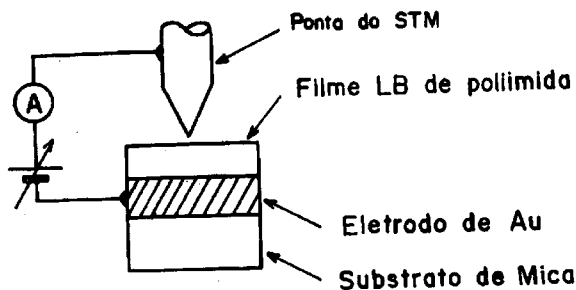


Figura 9. Estrutura de um dispositivo retificador feito em filmes LB com um filme LB de poliimida e a ponta de um

fabricados a partir de macromoléculas derivadas das cianoquinonas, sendo a retificação de origem molecular - e não apenas um fenômeno de interface. Outro trabalho importante, na mesma linha, foi realizado por Nakagiri e colaboradores [99], que também encontraram propriedades retificadoras para filmes LB de poliimida. Estes resultados foram obtidos com uma estrutura metal/filme LB/metall, em que um dos componentes metálicos era uma ponta do microscópio de tunelamento (STM), como mostra a Figura 9.

Quando a tensão aplicada entre os dois contatos metálicos excedia 3,3 V, um grande aumento na corrente era observado, característico de retificação. O fato de um dos contatos ser uma ponta de STM (de dimensões nanométricas) mostra que a retificação parece ocorrer em nível molecular.

Ainda na área de dispositivos, Rubner e colaboradores [100-102] estudaram a eficiência de heteroestruturas compostas por blocos de poli(3-hexadecil tiofeno) (P3HT) e poli(3-octadodecil pirrol) (3ODOP) como barreiras de Schottky. Eles construíram filmes LB sobre ITO e fizeram o contato superior com diferentes metais. Para eletrodos de ouro e platina, a junção teve o comportamento ôhmico, mas para metais com baixa função trabalho tais como alumínio, tântalo ou mercúrio, contatos retificadores foram obtidos, apesar da baixa eficiência quando comparado com filmes formados por centrifugação ("spin-coating"). A baixa eficiência foi explicada como resultante do acúmulo de dopantes nas interfaces, favorecendo o mecanismo de transporte e consequentemente diminuindo a eficácia da barreira.

Schimidzu e colaboradores [103] estudaram o termocromismo e a dependência da fotoluminescência com a temperatura para filme LB de poli(3-dodeciltiofeno). Os filmes foram obtidos misturando-se o polímero com ácido esteárico. Eles observaram diferenças significativas no comportamento dos filmes LB com relação aos filmes obtidos pela técnica de centrifugação. Os filmes LB apresentam mudança de cor a baixas temperaturas e aumento da intensidade da fotoluminescência com o aumento da temperatura, enquanto que o inverso é observado para os filmes obtidos por centrifugação. Estas propriedades notáveis foram atribuídas à desorganização do filme LB induzida pela temperatura. Nos filmes centrifugados este efeito não ocorre. Este estudo é fundamental para demonstrar que a organização estrutural, induzida pelo processo de fabricação dos filmes LB, pode alterar as propriedades de um material, e que estas alterações podem ser utilizadas com sucesso na arquitetura das propriedades desejadas. Mizunuma e colaboradores [104] e Suzuki [105] obtiveram filmes fotosensíveis de um material precursor da poliimida. A exposição do filme à luz ultra-violeta permite a conversão de regiões bem definidas do filme, gerando padrões com alta resolução e espessura controlada, que podem ser utilizadas na construção de dispositivos eletrônicos. Filmes de poliimida também foram obtidos por Sekido e co-autores [106] para a fabricação de dispositivos eletroluminescentes, empregando pentóxido de tântalo como injetor de elétrons. Embora a eficiência de tais dispositivos não seja das melhores, exigindo alta tensão elétrica para funcionamento, este estudo abriu uma nova área de aplicações de filmes LB, que vem sendo largamente explorada.

Tabela 1. Condutividade elétrica no plano e transversa e anisotropia para filmes LB de polímeros condutores

Filmes LB Anisotropia	Condutividade Elétrica (S/cm) no Plano Transversa		$\sigma = / \sigma \perp$
POMPC ^a / octadecano	10^{-1}	10^{-11}	10^{10}
POLI (2-octadecoxianalina) ^B	10^{-4}	10^{-10} - 10^{-8}	10^4 - 10^6
Perfluorooctanoato de poli (3,4-dibutilpirrol)	10^{-6}	10^{-9}	10^3
pirrol / 3-octadecanoilpirrol poli (3-hexiltiofeno) /	10^{-1}	10^{-10} - 10^{-7}	10^6 - 10^9
estearato de cádmio ^C Poli (p - fenileno	0,5	10^{-4}	10^3
vinileno) ^b	0,5	10^{-5}	10^4

a: POMPC= poli(octadecil 4-metil pirrol-3-carboxylato)/octadecano

b: dopado com iodo.

c: dopado com uma solução de NOPF₆ em acetônitrila.

d: dopado com SO₃.

CONCLUSÃO

Apresentamos nesta revisão os avanços científicos em polímeros condutores que possibilitaram a fabricação de filmes ultra-finos pela técnica de Langmuir-Blodgett e discutimos as perspectivas promissoras de aplicações tecnológicas destes novos materiais.

Destacamos as várias técnicas de síntese química e de processabilidade, que foram desenvolvidas para conferir solubilidade e o caráter anfipático, necessários para o uso da técnica de LB para os polímeros condutores. Uma nova etapa está se iniciando agora, visando o desenvolvimento de novas aplicações para estes materiais em dispositivos de eletrônica molecular.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] "Handbook of Conducting Polymers", T.A. SKOTHEIM Ed., Vol. 1 e 2, Marcel Dekker, New York, 1986.
- [2] A. KITANI, M. KAYA, K. SASAKI, J. Electrochem. Soc., 133, 1069, (1986).
- [3] L.S. YANG, S.Q. SHAN, Y.D. LIU, Solid State Ionics, 40-41, 967-969, (1990).
- [4] M.A.B. GOMES, D. GONÇALVES, E.C.P. SOUZA, B. VALLA, M.A. AEGERTER, L.O.S. BULHÕES, Electrochimica Acta, 37, 1653-1656, (1992).
- [5] E.M. GENIES, M. LAPKOWSKI, C. SANTIER, E. VIEIL, Synth. Met., 18, 631-636, (1987).
- [6] S.A. CHEN, Y. FANG, Synth. Met., 60, 215-222, (1993).
- [7] S. NESPUREK, Synth. Met., 61, 55-60, (1993).
- [8] R.A. ZOPPI, M.A. DE PAOLI, Química Nova, 16, 560, (1993).
- [9] P.N. BARTLETT, P.R. BIRKIN, Synth. Met., 61, 15-21, (1993).
- [10] S. ROTH, W. GRAUPNER, Synth. Met., 55-57, 3623-3631, (1993).
- [11] A. OHTANI, M. ABE, M. EZOE, T. DOI, T. MIYATA, A. MIYAKE, Synth. Met., 55-57, 3696-3701, (1993).
- [12] E.M. GENIES, A. BOYLE, M. LAPKOWSKI, C. TSINTAVIS, Synth. Met., 36, 139-182, (1990).
- [13] R.B. KANER, A.G. MACDIARMID, Scientific American, N.Y. Fev., (1988), p.60-65.
- [14] A.G. MACDIARMID, A.J. EPSTEIN, Makromol. Chem. Macromol. Symp., 51, 11-28, (1991).
- [15] A.J. HEEGER, P. SMITH, A. FIZAZI, J. MOULTON, K. PAKBAZ, S. RUGHOOPUTH, Synth. Met., 41-43, 1027-1032, (1991).
- [16] E.J. OH, Y. MIN, J.M. WIESINGER, S.K. MANOHAR, E.M. SCHERR, P.J. PREST, A.G. MACDIARMID, A.J. EPSTEIN, Synth. Met., 55, 977-982, (1993).
- [17] A.G. MACDIARMID, Y. MIN, J.M. WIESINGER, E.J. OH, E.M. SCHERR, A.J. EPSTEIN, Synth. Met., 55, 753-760, (1993).
- [18] L.H.C. MATTOSO, R.M. FARIA, L.O.S. BULHÕES, A.G. MACDIARMID, J. Polym. Sci.: Polym. Chem., no prelo.
- [19] I. LANGMUIR, - J. Am. Chem. Soc., 39, 848, (1917).
- [20] K. BLODGETT, - J. Am. Chem. Soc., 57, 1007, (1935).
- [21] G.G.ROBERTS, - "Langmuir-Blodgett Films", Plenum Press, N.York, 1990.
- [22] O.N. OLIVEIRA Jr., Braz. J. Phys., 22, 60-69, (1992).
- [23] R.A.HANN, - Phil. Trans. R.Soc. Lond. A, 330, 141-152, (1990).
- [24] M. SHIMOMURA, Prog. Polym. Sci., 18, 295-339, (1993).
- [25] M. KAWAGUCHI, Prog. Polym. Sci., 18, 341-376, (1993).
- [26] H. RINGSDORF, R. WUSTEFELD, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 330, 95-108, (1990).
- [27] M.C. PETTY, Thin Solid Films, 210, 417-426, (1992).
- [28] A. ULMAN, Introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to self-assembly. Academic Press, N.York, 1991.
- [29] I.R. PETERSON, J.Phys.D: Appl.Phys., 23, 379-395, (1990).
- [30] T. MIYASHITA, Prog. Polym. Sci., 18, 263-294, (1993).
- [31] M.F. RUBNER e T.A. SKOTHEIM, in "Conjugate Polymers", J.L. Brédas and R. Silbey (eds.), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1991, p.363.
- [32] G.L. GAINES JR., Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces, Interscience, New York, 1966
- [33] O.N. OLIVEIRA JR., "Electrical Properties of Langmuir Monolayers and LB-Deposited Films", PhD. Thesis, University of Wales, Bangor, U.K., 1990.
- [34] G. WEGNER, Thin Solid Films, 216, 105-116, (1992).
- [35] M. FERREIRA, "Filmes Poliméricos Ultra-finos Fabricados pelas Técnicas de Langmuir-Blodgett (LB) e Auto-montagem (SA)", Tese de Doutorado, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, Junho de 1994.
- [36] J.H.Cheung, "Design and Fabrication of Molecular Assemblies of Conductive Polymers", PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology (MIT), EUA, 1993.
- [37] M. RIKUKAWA e M.F. RUBNER, - Thin Solid Films, 210/211, 274, (1992).
- [38] P. Y-LAHTI, E. PUNKKA, H. STUBB, P. KUIVALAINEN e J. LAAKSO, Solid Films, 179, 221, (1989).
- [39] A. TSUMURA, T. KURATA, S. SUZUKI, H. NOBUTOKI, H. KOEZUKA e T. MORIWAKI, Thin Solid Films, 178, 393, (1989).
- [40] M. SATO, S. OKADA, H. MATSUDA, H. NAKANISISHI e M. KATO, -Thin Solid Films, 179, 429, (1989).
- [41] J.H. CHEUNG, E. PUNKKA, M. RIKUKAWA, R.B. ROSNER, A.T. ROYAPPA e M.F. RUBNER, - Thin Solid Films, 210/211, 246, (1992).
- [42] J.H. CHEUNG e M.F. RUBNER, - Thin Solid Films, 244, 990-994, (1994).
- [43] I. WATANABE, K. HONG e M.F. RUBNER, - Thin Solid Films, 179, 199, (1989).

- [44] I. WATANABE, K. HONG e M.F. RUBNER, - *Synthetic Metals*, 28, c473, (1989).
- [45] I. WATANABE, J.H. CHEUNG e M.F. RUBNER, - *J.Phys. Chem.*, 94, 8715, (1990).
- [46] I. WATANABE e M.F. RUBNER, - *British Polymer Journal*, 23, 165, (1990).
- [47] I. WATANABE, K. HONG e M.F. RUBNER, - *Langmuir*, 6, 1164, (1990).
- [48] A. PAWLICKA, R.M. FARIA, M. YONASHIRO, S.V. CANEVAROLO JR. e O.N. OLIVEIRA JR., - *Thin Solid Films*, 244, 723-727, (1994).
- [49] L.H.C. MATTOSO, L.O.S. BULHÕES, *Synth. Met.*, 52, 171-181, (1992).
- [50] R.M. FARIA, L.H.C. MATTOSO, M. FERREIRA, O.N. OLIVEIRA JR., D. GONÇALVES e L.O.S. BULHÕES, - *Thin Solid Films*, 221, 5, (1992).
- [51] D. GONÇALVES, R.M. FARIA, O.N. OLIVEIRA JR. e J. SWORAKOWSKI, *Synthetic Metals*, 57, 3891, (1993).
- [52] L.H.C. MATTOSO, S.V. MELLO, A. RIUL JR., O.N. OLIVEIRA JR. e R.M. FARIA, *Thin Solid Films*, 244, 714-717, (1994).
- [53] D. GONÇALVES, L.O.S. BULHÕES, S.V. MELLO, L.H.C. MATTOSO, R.M. FARIA e O.N. OLIVEIRA JR., - *Thin Solid Films*, 243, 544-547, (1994).
- [54] C.L. CALLENDAR, C.A. CARERE, G. DAoust e M. LECLERC, - *Thin Solid Films*, 204, 451, (1991).
- [55] M. ANDO, Y. WATANABE, T. IYODA, K. HONDA e T. SCHIMIDZU, - *Thin Solid Films*, 179, 225, (1989).
- [56] R.S. DURAN e H.C. ZHOU, - *Polymer*, 33, 4019, (1992).
- [57] H.C. ZHOU, C. BATICH, R. STERN e R.S. DURAN, - *Polymer Preprints*, 31(2), 560, (1991).
- [58] R.R. BODALIA e R.S. DURAN, - *Polymer Preprints*, 32(1), 248, (1991).
- [59] H.C. ZHOU e R.S. DURAN, - *Polymer Preprints*, 32(1), 202, (1991).
- [60] H.C. ZHOU e R.S. DURAN, - *Thin Solid Films*, 210/211, 356, (1992).
- [61] H.C. ZHOU e R.S. DURAN, - *ACS Symposium Series*, 493, 64, (1992).
- [62] K. HONG e M.F. RUBNER, - *Thin Solid Films*, 160, 187, (1988).
- [63] K. HONG e M.F. RUBNER, - *Thin Solid Films*, 179, 215, (1989).
- [64] J.H. CHEUNG, R.B. ROSNER, I. WATANABE e M.F. RUBNER, - *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 190, 133, (1990).
- [65] R.B. ROSNER e M.F. RUBNER, - *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 173, 363, (1990).
- [66] K. HONG, R.B. ROSNER e M.F. RUBNER, - *Chemistry of Materials*, 2, 82, (1990).
- [67] A.K.M. RAHMAN, L. SAMUELSON, D. MINEHAN, S. CLOGH, S. TRIPATHY, T. INAGAKI, X.Q. YANG, T.A. SKOTHEIM, e Y. OKAMOTO, - *Synthetic Metals*, 28, c273, (1989).
- [68] T.A. SKOTHEIM, H.S. LEE, P.D. HALE, H.I. KARAN, Y. OKAMOTO, L. SAMUELSON e S. TRIPATHY, - *Synthetic Metals*, 41-43, 1433, (1991).
- [69] T. IYODA, M. ANDO, T. KANEKO, A. OHTANI, T. SCHIMIDZU e K. HONDA, - *Tetrahedron Letters*, 27, 5633, (1986).
- [70] T. SCHIMIDZU, T. IYODA, M. ANDO, A. OHTANI, T. KANEKO e K. HONDA, - *Thin Solid Films*, 160, 67, (1988).
- [71] T. IYODA, M. ANDO, T. KANEKO, A. OHTANI, T. SCHIMIDZU e K. HONDA, - *Langmuir*, 3, 1169, (1987).
- [72] M. ERA, K. KAMIYAMA, K. YOSHIURA, T. MIOMII, H. MURATA, S. TOKITO, T.TSUTSUI e S. SAITO, - *Thin Solid Films*, 179, 1, (1989).
- [73] Y. NISHIKATA, M.A. KAKIMOTO e Y. IMAI, - *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1040, (1988).
- [74] Y. NISHIKATA, M.A. KAKIMOTO e Y. IMAI, - *Thin Solid Films*, 179, 191, (1989).
- [75] Y. NISHIKATA, M.A. KAKIMOTO, A. MORIKAWA e Y. IMAI, - *Thin Solid Films*, 160, 15, (1988).
- [76] M. UEKITA, H. AWAJI e M. MURATA, - *Thin Solid Films*, 160, 21, (1988).
- [77] D. LUPO, W. PRASS e U. SCHEUNEMANN, - *Thin Solid Films*, 178, 403, (1989).
- [78] S. BAKER, A. SEKI e J. SETO, - *Thin Solid Films*, 180, 263, (1989).
- [79] T. AKATSUKA, H. TANAKA, J. TOYAMA, T. NAKAMURA e Y. KAWABATA, - *Synthetic Metals*, 41-43, 1515, (1991).
- [80] A.T. ROYAPPA, R.S. SAUNDERS, R.E. COHEN e M.F. RUBNER, - *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 247, 853, (1991).
- [81] A.J. HEEGER, *Synth. Met.*, 55-57, 3471-3482, (1993).
- [82] L.F. MALMONGE, L.H.C. MATTOSO, *Polymer*, artigo enviado.
- [83] L.H.C. MATTOSO, S.V. MELLO, A. RIUL JR., G.D. TELLES, O.N. OLIVEIRA JR., *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals*, trabalho aceito, Seoul-Korea, (1994).
- [84] O.N. OLIVEIRA JR., L.H.C. MATTOSO, S.V. MELLO, A. PAWLICKA, A. RIUL JR., D.GONÇALVES, M. FERREIRA and R.M. FARIA, *Langmuir-Blodgett Films from Conjugated Polymers, a ser apresentado no VIII International Symposium on Electrets (ISE8)*, Setembro de 1994, Paris, França.
- [85] T. KAWAI, J. UMEMURA e T. TAKENAKA, - *Langmuir*, 5, 1378, (1989).
- [86] H.C. MONTGOMERY, *J. Appl. Phys.*, 42, 2971, (1971).
- [87] L.J. VAN DER PAUW, - *Phillip Res. Repts.*, 13, 1, (1958).
- [88] K. SAKAI, H. KAWADA, O. TAKAMATSU, H. MATSUDA, K. EGUCHI e T. NAKAGIRI, - *Thin Solid Films*, 179, 137, (1989).
- [89] T. MORIIZUMI, - *Thin Solid Films*, 160, 413, (1988).
- [90] A.S. MARTIN, J.R. SAMBLES e G.J. ASHWELL, - *Phys. Review Letters*, 70, 218, (1993).
- [91] G. DECHER e J-D. HONG, - *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 46, 321, (1991).
- [92] G. DECHER e J.D. HONG, - *Ber. Bunsenges. Phys.*

- Chem., 95, 1430, (1991).
- [93] Y. LVOV, G. DECHER e H. MOHWALD, - Langmuir, 9, 520, (1993).
- [94] G. DECHER, J.D. HONG e J. SCHMITT, - Thin Solid Films, 210/211, 831, (1992).
- [95] Y. LVOV, G. DECHER e G. SUKHORUKOV, - Macromolecules, 26, 5396, (1993).
- [96] J.H. CHEUNG, A.F. FOU, M. FERREIRA e M.F. RUBNER, - Pol. Preprints, 34, 757, (1993).
- [97] A.C. FOU, D. ELLIS, M. FERREIRA, e M.F. RUBNER, - Pol. Preprints, 35, 221, (1994).
- [98] M. FERREIRA, J.H. CHEUNG e M.F. RUBNER, - Thin Solid Films, 244, 806-809 (1994).
- [99] K. TAKIMOTO, H. KAWADE, E. KISHI, K. YANO, K. SAKAI, K. HATANAKA, K. EGUCHI e T. NAKAGIRI, - Appl. Phys. Lett. 61(25), 3023, (1992).
- [100] E. PUNKKA e M.F. RUBNER, - Synthetic Metals, 41-43, 1509, (1991).
- [101] E. PUNKKA e M.F. RUBNER, - Thin Solid films, 213, 117, (1992).
- [102] E. PUNKKA e M.F. RUBNER, - Journal of electronic Materials, 21, 1057, (1992).
- [103] I. WATANABE e T. SCHIMIDZU, - Thin Solid Films, 205, 270, (1991).
- [104] M. UEKITA, H. AWAJI, M. MURATA e S. MIZUNUMA, - Thin Solid Films, 180, 271, (1989).
- [105] M. SUZUKI, - Thin Solid Films, 180, 253, (1989).
- [106] Y. SEKIDO, T. HAYASHI, S. FUJI e M. UEKITA, - Jpn. J. Appl. Phys., 31, 11075, (1992).

Recebido em 08/06/94
Aprovado em 25/09/94

Para você que ainda não é filiado à ABPol:

Responda rápido:

- No Brasil, além da revista "Polímeros: Ciência e Tecnologia", qual(is) o(s) veículo(s) existentes para divulgação de sua produção científica, tecnológica ou mercadológica?
- Qual a associação que congrega os interesses da comunidade de polímeros de maneira isenta, visando o desenvolvimento técnico-científico do setor?
- Que entidade(s) consegue(m) reunir produtores, transformadores, clientes e especialistas do meio acadêmico para a discussão e a busca de soluções, seja através de reuniões de grupos, cursos, seminários ou congressos?
- Sua empresa já procurou a ABPol para auxiliá-la em projetos junto à área governamental? E para serviços de consultoria?
- Podem ser consideradas esgotadas as possibilidades de atuação da ABPol? Ou a realização de novas atividades só vai depender mesmo é do interesse da comunidade?
- Você teria alguma colaboração a oferecer à comunidade acadêmica ou industrial?

Se a ABPol está lhe oferecendo ou pode vir a oferecer alguma coisa, participe! Fique sócio!

Modalidades de filiação/valores da anuidade:

Pessoa física :

- estudantes: R\$ 15,00
- profissionais em geral: R\$ 20,00
- funcionários de empresas associadas: R\$ 10,00

Pessoa Jurídica:

- Universidades/Centros de P & D: R\$ 20,00
- Sócio coletivo: de R\$ 160,00 a R\$ 1.000,00
- Patrocinadores: de R\$ 1.660,00 a R\$ 2.800,00