

## POLÍMEROS ORGÂNICOS CONDUTORES DE CORRENTE ELÉTRICA: UMA REVISÃO

Marco-A. De Paoli e Rogério K. Menescal

*Instituto de Química, UNICAMP; Caixa Postal 6154; 13.083 – Campinas (SP)*

## INTRODUÇÃO

Quando os plásticos, elastômeros e outros materiais poliméricos orgânicos são requeridos para aplicações elétricas o interesse é, usualmente, focalizado nas suas propriedades como isolantes. Historicamente os plásticos vieram substituir os isolantes feitos à base de papel ou os enchimentos isolantes feitos com graxas ou óleos. A sua popularização na indústria elétrica se deu pela possibilidade da sua utilização como um material leve, barato e altamente isolante no que se refere à corrente elétrica. Ainda hoje, quando queremos um condutor utilizamos geralmente um metal. Pesquisas recentes porém, nos mostram que polímeros orgânicos sintéticos poderão ter ampla aplicação em futuro próximo como condutores e/ou semi-condutores. Estes, na verdade, já tem sido obtidos em uma variedade razoável, mas não ainda com o alto grau de condutividade e estabilidade dos metais. Sua condutividade entretanto já se encontra acima da dos semi-condutores (Si,  $10^2$  S/cm) e próxima a dos metais menos condutores (Hg,  $10^4$  S/cm). Com estes novos condutores poliméricos orgânicos, atualmente ainda obtidos em escala de laboratórios de pesquisa, entrando no mercado teremos uma infinidade de materiais condutores e semi-condutores à disposição, os quais além de conduzir eletricidade apresentarão todas as vantagens associadas com polímeros (baixa densidade, alta proporção propriedades mecânicas/peso, flexibilidade, resiliência e baixo custo). Estes materiais deverão ser facilmente moldados em peças sólidas fabricadas por extrusão ou prensagem, ou ainda depositados como revestimentos em superfícies.

Em 1977 descobriu-se que, dopando o poli(acetileno) com pequenas quantidades de um doador ou aceitador ("acceptor") de elétrons aumentava-se a sua condutividade de mais de 12 ordens de grandeza<sup>1</sup>. Isto estimulou a procura de outros polímeros condutores. Como resultado destas pesquisas vários outros polímeros condutores foram sintetizados: poli(fenilacetileno), poli(fenilenos), poli(tiofenos), poli(pirrol), etc. Muitas novidades ainda irão surgir nos próximos anos. Apesar do poli(acetileno) ser o plástico de maior condutividade obtido até hoje, ele ainda está longe, na escala de condutividades, dos metais condutores mais utilizados. Quando não está dopado possui baixa condutividade e, dopado não pode ser fundido ou moldado em peças retendo a sua condutividade. Além disso, é instável ao ar e na presença de muitas substâncias químicas comuns. A importância da descoberta do poli(acetileno) é que ela indica que não há nenhuma razão porque um polímero orgânico não possa ser um bom condutor, ou seja, outros polímeros com maior condutividade certamente poderão ser sintetizados.

Polímeros orgânicos condutores terão chances excelentes de encontrar mercado para suas aplicações, como por exemplo em baterias leves, blindagem eletromagnética e de radio-freqüência, sensores químicos, condutores leves, microcircuitos, eletrodos para eletroquímica e etc. Provavelmente estes materiais não irão substituir metais muito condutores como o cobre e o alumínio a curto prazo, mas abrirão novas perspectivas de aplicações para materiais condutores em geral. Vários problemas devem ainda ser superados, tais como: instabilidade ao ar de alguns polímeros, melhor processabilidade e, principalmente, aumento e controle da condutividade.

Esforços iniciais no sentido de facilitar a processabilidade dos polímeros orgânicos condutores têm sido feitos, porém, quase sempre às custas de um decréscimo na condutividade. Estes polímeros não são ainda disponíveis comercialmente em larga escala. No entanto, demandas requerendo uma planta piloto já existem para o poli(acetileno) e poderão existir dentro de poucos anos para outros polímeros condutores.

O poli(acetileno) é o membro mais estudado de um grupo de polímeros orgânicos que normalmente atuam como isolantes, mas tornam-se condutores quando dopados com pequenas quantidades de materiais oxidantes ou redutores. O fato de que o poli(acetileno) pode ser dopado seletivamente para fornecer materiais que variam gradualmente de isolantes, para semi-condutores e condutores, faz dele um material extremamente interessante. Além disso, o poli(acetileno) é apenas um dos muitos materiais que podem ser divididos em três grupos básicos indicados na Figura 1: poli(enos), poli(fenilenos) e poli(calcofenos).

## POLI(ENOS)

**Poli(acetileno)** – Já existem várias patentes de catalisadores utilizados na fabricação de filmes deste polímero. De um modo geral são catalisadores tipo Ziegler-Natta utilizando Ti, Ni, Co, Fe, V ou Mo associados a um composto tipo trialkil alumínio<sup>1</sup>. Dependendo da temperatura de polimerização e do catalisador pode-se obter poli(acetileno) 100% cis, 100% trans ou um copolímero cis/trans. A polimerização estereoespecífica do acetileno também tem sido feita utilizando-se naftenatos ou fosfonatos de terras raras associados a um composto tipo tri-alkil-alumínio em um processo de catálise também do tipo Ziegler/Natta. Neste caso o tris-(naftenato) de neodímio é o catalisador que produz o poli(acetileno) com maior conteúdo cis (aproximadamente 100%)<sup>2</sup>. De acordo com os autores existe uma correlação, ainda inexplicada, entre o rendimento de polí-

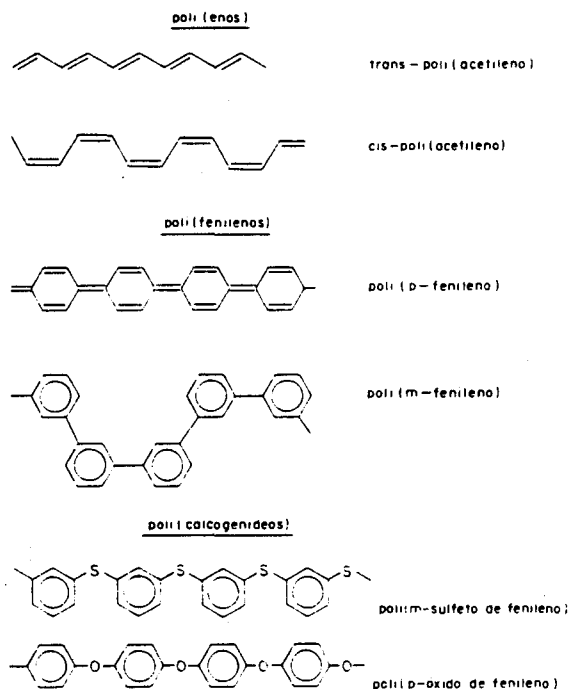


Fig. 1 Algumas estruturas de polímeros condutores já sintetizados.

mero e o número de elétrons  $f$  do metal do grupo das terras raras usado como catalisador<sup>3</sup>. Geralmente o polímero é obtido sob a forma de uma película fazendo-se passar o gás acetileno sobre a superfície do catalisador líquido. O polímero forma um gel na superfície do líquido que é decantado e retirado do polímero à baixa pressão. Em seguida é submetido ao processo de dopagem, fornecendo filmes com condutividade de até 2000 S/cm.

Muitas tentativas foram feitas no sentido de polymerizar o fenil-acetileno, principalmente devido à maior facilidade de se trabalhar com um monômetro líquido. Neste caso é possível obter um polímero pela irradiação do monômetro com luz UV em solução de tetracloreto de carbono contendo um hexacarbonilo de metal do grupo VI. A porcentagem de conversão com Mo é da ordem de 93% e a faixa de pesos moleculares obtida é da ordem de 80.000<sup>4</sup>. Um outro método é a polimerização do fenil-acetileno catalisada por hexacloreto de tungstênio/tetrafenil-estanho à temperatura ambiente e sob atmosfera inerte. O polímero é obtido com pesos moleculares da ordem de 10.000<sup>5</sup>. No entanto, as tentativas de se utilizar outros substituintes que não o hidrogênio não forneceram resultados positivos no que diz respeito ao aumento de condutividade. A ausência de resultados positivos para o poli(acetileno) substituído pode ser causada por vários fatores: aumento no potencial de ionização, desvio da geometria planar devido ao impedimento estérico, decréscimo das interações entre cadeias ou baixos pesos moleculares<sup>6</sup>. Este não foi o caso porém com a polimerização do HC=C-CN feita a 1000°C, dando um material com condutividade de 1600 S/cm quando dopado<sup>7</sup>.

Quando o poli(acetileno) é dopado espera-se que a cadeia polimérica seja estável a ataques nucleofílicos ou eletrofílicos, mas infelizmente isto nem sempre acontece. A dopagem com iodo o deixa estável por, no máximo, uma

semana ao ambiente. Em alguns casos porém, quando o dopante é um "acceptor" a estrutura pode ser estável por vários meses ao ambiente. Este é o caso de certos derivados de metais de transição<sup>8</sup>, tais como: Mo, W e Fe, assim como de alguns lantanídeos<sup>9</sup>.

**Polímeros "chain-bridged"** – Estes polímeros são formados por estruturas que correspondem à ligação de um heteroátomo ao primeiro e ao quarto átomos de carbono de um segmento -CH=CH-CH=CH- ou ao primeiro e terceiro átomos de carbono em um segmento -CH=CH-CH=. Este grupo de polímeros tem sido obtido na forma dopada, principalmente, por meio de polimerização eletroquímica. A polimerização química de alguns deles já é conhecida há algum tempo, requerendo uma posterior dopagem para promover a condutividade.

É importante ressaltar que o processo difere da polimerização iniciada eletroquimicamente, pois para que ocorra a formação do filme polimérico sobre o eletrodo é necessário que o monômero seja constantemente formado na sua forma oxidada. Na polimerização eletroquimicamente iniciada somente a etapa de iniciação ocorre na superfície do eletrodo e a reação se propaga em solução como em uma polimerização catiônica ou aniônica. No caso dos polímeros "chain-bridged" não há etapa de propagação pois cada acoplamento de monômero à cadeia polimérica envolve uma oxidação. No entanto, o potencial de oxidação dos oligômeros decresce com o tamanho da cadeia que vai sendo formada<sup>10</sup>. Podemos ilustrar esse processo com o mecanismo sugerido para a polimerização do pirrol<sup>11</sup>, Figura 2.

O poli(pirrol) é um membro importante da família dos polímeros orgânicos condutores por duas razões: É termicamente estável, é estável ao ambiente e pode ser facilmente dopado sem a utilização de compostos altamente tóxicos. Filmes com condutividade de até 100 S/cm foram obtidos com vários dopantes, na proporção de um íon dopante para cada 3-4 unidades pirólicas, tais como: BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> e etc. . .<sup>12,13,14</sup>. Filmes com condutividade entre 1 e 160 S/cm foram obtidos em polimerizações eletroquímicas utilizando água como eletrólito e, o que é mais interessante, n-alquisulfonatos e sulfatos (H(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> e

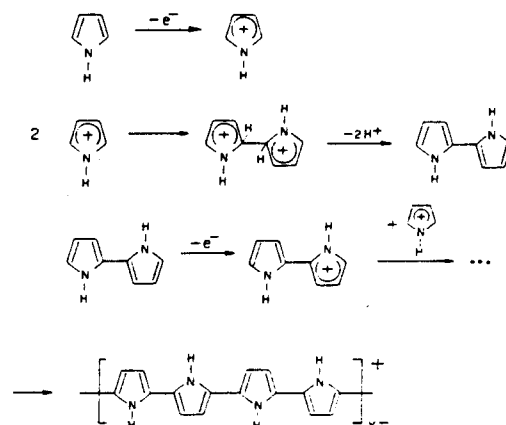


Fig. 2 Mecanismo sugerido para a polimerização eletroquímica do pirrol (X = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, OTs<sup>-</sup> e etc.).

$H(CH_2)_nSO_3^-$ ) como íons dopantes. Neste caso, sugeriu-se uma estrutura em camadas de dopante e polímero<sup>15</sup>. A técnica aquosa pode ser utilizada para introduzir uma variedade de anions inorgânicos, orgânicos de cadeia longa ou até um polímero como o poli(estireno-p-sulfonato). Embora este método possa ser vantajoso para produção em escala industrial, os materiais obtidos ainda não têm as características desejadas. Por outro lado, a polimerização do pirrol em acetonitrila contendo 1% de água forneceu um filme de poli(pirrol) com propriedades mecânicas muito mais favoráveis que o obtido na polimerização em meio anidro (esforço de ruptura = 50 MPa e alongamento de ruptura = 4 a 7%)<sup>16</sup>. Os filmes de poli(pirrol) têm um alongamento de ruptura muito menor que o dos polímeros de cadeia saturada como o poli(etileno), e são mais rígidos. Por outro lado, são menos rígidos que resinas termofixas do tipo fenol/formaldeído.

Experimentalmente a polimerização eletroquímica é feita em uma cela de dois compartimentos utilizando-se como contra-eletródo um fio de ouro e como referência um eletródo padrão de calomelano. O eletródo de trabalho pode ser de ouro ou platina pois é importante que a reação de oxidação-redução do metal não ocorra concomitantemente com a do monômero. De um modo geral, o eletródo de trabalho é construído por deposição de platina sobre uma lâmina de vidro. Em alguns casos usa-se uma placa de vidro condutor como eletródo ("Nesa glass"). A solução eletrolítica deve conter o monômero e o sal do íon dopante.

Pirrol, tiofeno e furano polimerizam através de oxidação anódica produzindo polímeros condutores, onde a condutividade pode variar de  $10^{-5}$  a  $10^2$  S/cm<sup>17</sup>. O poli(seletofeno) obtido através deste método não apresenta condutividade mas com polimerização e dopagem química conseguiu-se um material com condutividade de  $10^{-4}$  S/cm<sup>18</sup>.

O poli(tiofeno) tem sido muito estudado devido a ampla variedade de tiofenos substituídos disponíveis comercialmente, enquanto que pirróis 3-mono e 3,4-disubstituídos são difíceis de sintetizar. Ao contrário do que ocorre com o poli(pirrol)<sup>13</sup>, a condutividade do poli(tiofeno) aumenta quando temos grupos metila nas posições 3 e/ou 4 do anel<sup>19</sup>. Aparentemente, há um equilíbrio entre efeitos estéricos e eletrônicos que pode causar um aumento ou diminuição de condutividade. Se, por um lado, os grupos alquila aumentam a densidade eletrônica do anel em relação ao hidrogênio favorecendo a condutividade, por outro lado, dificultam a planaridade das cadeias, o que é desfavorável à condutividade. O poli(tiofeno), assim como o poli(pirrol) pode ser reciclado várias vezes entre um estado oxidado condutor e um estado neutro isolante, mas diferentemente deste último é estável ao ar na sua forma neutra.

Ainda neste grupo foram sintetizados eletroquimicamente vários outros polímeros com condutividades mais baixas e propriedades físicas inferiores (não formam filmes auto-sustentados). Alguns não tiveram as suas estruturas totalmente elucidadas ainda, Tabela 1.

Polímeros lineares poli(aromáticos) têm sido de grande interesse para químicos orgânicos e as rotas preparativas para estes compostos já eram disponíveis bem antes de ser relatada a via eletroquímica em 1979. Os métodos químicos têm se desenvolvido especialmente nos laboratórios de Ko-

TABELA I  
Condutividade de alguns polímeros obtidos eletroquimicamente.

Monômero	Condutividade (S/cm)	Referência
azuleno	0,01 a 0,1	23,24
carbazol	0,0001 a 0,1	24
indol	0,001 a 0,01	17
pireno	0,1 a 1	20,21
anilina	—	20

vacic<sup>18</sup> e Yamamoto<sup>22</sup>. Um exemplo é a reação mostrada na Figura 3.

### POLI(FENILENOS)

Poli(para-fenileno) sempre foi conhecido como um isolante elétrico, porém a descoberta de que poderia se tornar condutor através da dopagem, atingindo condutividades de até 500 S/cm, tem estimulado muita pesquisa explorando este aspecto<sup>25,26</sup>. O benzeno pode ser polimerizado por um processo catiônico oxidativo e dopado com fortes aceptores de elétrons ( $AsF_5$ ,  $IF_5$ ,  $HSO_3F$ ,  $SO_3$  ou  $SbCl_5$ ) ou doadores (K, Na ou Li)<sup>27</sup>. O polímero é obtido na forma de pó e pode ser comprimido em pastilhas. Quando estas são dopadas a condutividade atinge 500 S/cm<sup>26</sup>.

O poli(p-fenileno) também pode ser obtido na forma de um filme depositado sobre um eletródo de platina através da oxidação eletroquímica do benzeno na presença de  $AlCl_3$  e água<sup>28</sup>. Porém, quando este filme é dopado a sua condutividade é muito mais baixa do que a das pastilhas mencionadas acima, atingindo no máximo  $10^{-4}$  S/cm. Esta diferença de comportamento poderia ser atribuída a uma diferença no comprimento das cadeias formadas ou na morfologia dos polímeros obtidos nos dois métodos. O poli(m-fenileno), apesar de possuir condutividade baixa, da ordem de  $10^{-3}$  S/cm, pode ser processado por fusão ou dissolução. Desta série, o poli(p-fenileno-vinileno) quando dopado é o que apresenta melhor condutividade, 95 S/cm<sup>29</sup>.

### POLI(CALCOGENETOS)

Alguns derivados do poli(fenileno) contendo enxofre, oxigênio ou selênio apresentam condutividades razoáveis quando dopados, Tabela 2. Estes polímeros apresentam a vantagem de poderem ser fundidos e processados em solução, no entanto a sua condutividade é baixa, Tabela 2. O

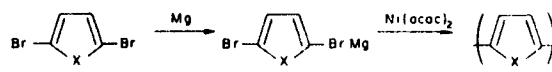


Fig. 3 Mecanismo da polimerização de heterociclos de 5 membros usando reagentes de Grignard e o bis-(acetilacetonato) de níquel (acac = acetilacetonato e X = N, Se ou S).

método de preparação é simples, porém a dopagem tem que ser feita com fortes aceptores de elétrons, como no exemplo da Figura 4. Poli(tiofenos) substituídos na posição beta também foram preparados por polimerização eletroquímica<sup>32</sup>. Verificou-se que o crescimento dos filmes e a condutividade dependem do substituinte. O poli(beta-metil-tiofeno) apresenta uma condutividade de 1 S/cm quando dopado com PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, em comparação com 10<sup>-4</sup> S/cm para o polímero não substituído.

TABELA 2

Alguns exemplos de poli(calcofenos) já sintetizados (referências 30 e 31).

Monômero	Cond. (S/cm)
sulfeto de p-fenileno	3
sulfeto de m-fenileno	0,08
sulfeto de p-dibenzotiofeno	0,03
sulfeto de m-dibenzotiofeno	18,5
óxido de p-fenileno	0,001
sulfeto de vinileno	0,0008

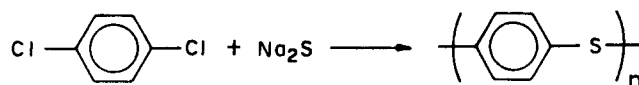


Fig. 4 Polimerização do para-di-cloro-benzeno com sulfeto de sódio.

## OUTROS

Certamente que a imaginação dos químicos não parou nestas três classes de polímeros citadas acima, muitos outros materiais têm sido obtidos. A oxidação parcial de ftalocianinas metálicas com uma variedade de aceptores de elétrons produz sólidos com condutividades que variam de 5 a 50 S/cm<sup>33</sup>. A extrusão de uma mistura de ftalocianina de níquel e "Kevlar" em uma solução aquosa de um dopante produziu uma fibra com condutividade da ordem de 1 S/cm<sup>34</sup>. A flexibilidade da fibra decresce e a condutividade aumenta em função do aumento de concentração da ftalocianina metálica.

Por outro lado, a polimerização eletroquímica possibilita a obtenção dos mais variados materiais condutores, como por exemplo: poli(azuleno), poli(pireno), poli(trifenileno), poli(carbazol)<sup>35</sup> ou poli(N-vinil-carbazol)<sup>36</sup>.

Outro método para obter materiais condutores é a degradação ou termólise de alguns polímeros isolantes. O poli (cloreto de vinila) por exemplo se degrada por liberação de HCl e formação de seqüências de ligações duplas. Este método foi usado para obter um material semelhante ao poli (acetileno) que, depois de dopado com SO<sub>3</sub><sup>-</sup> tem uma condutividade de 0,004 S/cm<sup>37</sup>. Os filmes deste material foram testados pelos autores como anodos em uma bateria de perclorato de lítio/carbonato de propileno.

## PROCESSOS DE DOPAGEM

A dopagem de poli(acetileno) tem sido a mais estudada e é feita com doadores e com aceptores de elétrons, Tabela 3 (para uma revisão detalhada sobre processos de dopagem ver a referência 74).

A dopagem com aceptores de elétrons é feita preferencialmente na fase gasosa. O filme polimérico a ser dopado é colocado numa câmara de reação que é evacuada. Expõe-se o filme durante um certo tempo, monitorando-se o processo pela medida de condutividade de um filme teste. Interrompe-se a dopagem quando esta atinge o ponto máximo desejado. Deve-se ressaltar aqui que a condutividade máxima não corresponde ao máximo de concentração de dopante<sup>38</sup>.

TABELA III

Aceitadores e doadores de elétrons comumente usados para a dopagem do poli(acetileno).

Aceitadores (a)	Doadores (b)
bromo	sódio
iodo	lítio
ICl	potássio
IBr	
AsF <sub>5</sub>	
IF <sub>5</sub>	
HSO <sub>3</sub> F	
SO <sub>3</sub>	
SbCl <sub>5</sub>	

(a) Dopagem em fase gasosa e (b) dopagem em fase líquida.

Um tipo diferente de dopagem está sendo desenvolvido no Laboratório de Pesquisa Naval dos EUA, é a implantação iônica. Esta técnica supera alguma das limitações da dopagem química que é restrita a compostos com altas pressões de vapor. Teoricamente o método pode ser usado para implantar qualquer elemento da tabela periódica. O fluxo de íons e a resolução espacial e de energia podem ser rigorosamente controlados. Dentre os íons testados temos Pd<sup>+</sup>, Br<sup>+</sup> e F<sup>-</sup>. Existem ainda algumas dificuldades, havendo provavelmente uma certa deterioração do polímero quando este é exposto à fonte de íons de alta energia, mas o método tem grandes possibilidades<sup>39</sup>.

A dopagem eletroquímica, além de ser uma técnica alternativa de dopagem é a base de baterias elétricas de armazenamento. O polímero pode ser utilizado como catodo, anodo ou ambos, em uma solução com os íons dopantes necessários. Quando estes íons adequados estão disponíveis na solução eletrolítica o anodo torna-se dopado por ânions e é convertido em um polímero tipo positivo (parcialmente oxidado)<sup>40</sup>.

Na polimerização eletroquímica, já anteriormente citada, o polímero é obtido na forma dopada condutora e os ânions utilizados são geralmente nucleófilos fracos (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Neste

caso, o processo envolve a formação de radicais catiônicos. Ultimamente tem sido pesquisada a utilização de íons complexos metálicos para a dopagem de poli(tiofeno) ( $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  e  $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{2-}$ )<sup>41</sup> e poli(acetileno) ( $[\text{IrCl}_6]^-$ )<sup>42</sup>. Em um estudo comparativo do método de dopagem de poli(acetileno), verificou-se que a dopagem eletroquímica resulta numa distribuição mais homogênea dos íons dopantes, além de maior condutividade em relação à dopagem química com  $[\text{IrCl}_6]^-$ <sup>43</sup>.

## MORFOLOGIA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS

O que acontece exatamente em um polímero condutor quando este é atravessado por uma corrente elétrica é muito difícil de se determinar. Embora a química envolvida nos vários processos de dopagem já esteja bem compreendida, a maneira através da qual estas reações promovem a alta condutividade elétrica é ponto de controvérsias.

A morfologia tem um papel importante na determinação da condutividade, no processo de dopagem e na performance do polímero. O poli(acetileno) por exemplo é composto de um emaranhado de fibrilas com poucas centenas de angstroms de diâmetro. Isto dá ao polímero uma microestrutura parecida com uma esponja na qual, aproximadamente 1/3 do espaço é ocupado pelo polímero. A adição de dopantes modifica esta estrutura fibrilar<sup>44</sup>.

Existem várias opiniões no que diz respeito à posição das moléculas do dopante dentro do polímero. Uma delas afirma que a dopagem resulta numa deposição não homogênea de moléculas do dopante dentro da matriz polimérica. Pequenas áreas dopadas a um nível de alta condutividade são rodeadas por regiões que conduzem muito menos. Outra afirma que as cadeias dos polímeros formam canais onde ficam os íons dopantes. Uma situação similar teríamos como grafite, que é um condutor mas pode ter a sua condutividade aumentada com dopantes<sup>45</sup>.

Inicialmente sugeriu-se que, para que um polímero fosse bom condutor suas unidades repetitivas deveriam estar contidas em um mesmo plano, como no poli(acetileno). Poli(p-fenileno), sulfeto de poli(p-fenileno) e outros não possuem cadeia planar e quando dopados formam complexos menos condutores que o poli(acetileno). Aparentemente, a coplanaridade das cadeias está relacionada com a condutividade.

Apesar de tudo a teoria geral mais aceita é ainda a de que a condutividade elétrica do poli(acetileno) é devida as estruturas de ressonância das ligações duplas. Quando ele é estirado a condutividade aumenta na direção do estiramento<sup>46</sup>. Uma das teorias explica que as propriedades elétricas incomuns do poli(acetileno) são devidas à existência de "solitons" (imperfeições na cadeia do polímero). Com isto tenta-se explicar duas características do poli(acetileno) não relacionadas entre si: a natureza do grande número de spins livres no poliacetileno trans não dopado e o mecanismo pelo qual a condutividade elétrica aumenta com a oxidação ou redução do polímero<sup>47</sup>. Supõe-se que os "solitons" são altamente móveis ao longo da cadeia do trans-poli(acetileno)<sup>48</sup>. Um esquema deste modelo é mostrado na Figura 5.

O mecanismo de transporte no poli(pirrol), poli(tiofe-

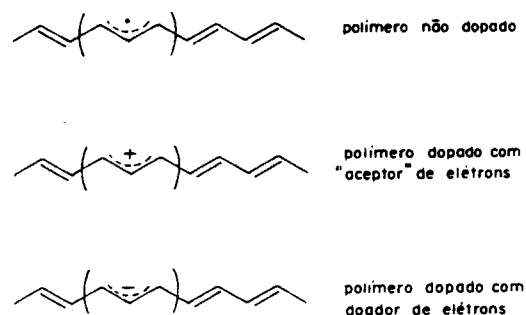


Fig. 5 Esquema do modelo de "solitons" para polímeros dopados e não dopados.

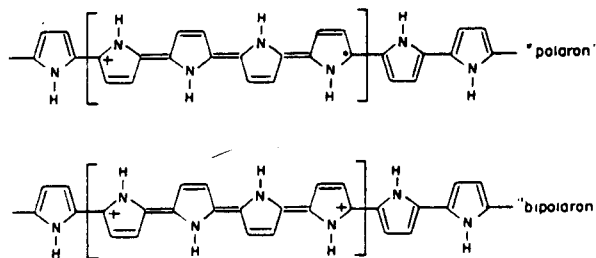


Fig. 6 Esquema do modelo de "bipolarons" para o poli(pirrol).

no), poli(fenileno) e alguns outros têm sido intensivamente estudado e acredita-se que envolva radicais catiônicos móveis ("polarons") e dications móveis ("bipolarons"), Figura 6<sup>49</sup>.

## PROCESSABILIDADE E PROPRIEDADES FÍSICAS

Um dos problemas a serem resolvidos para a utilização industrial dos polímeros condutores é a processabilidade. Poli(acetileno), poli(p-fenileno) e outros não são solúveis e nem fusíveis, dificultando o seu processamento. Várias tentativas para vencer os obstáculos da instabilidade e improcessabilidade destes polímeros têm sido feitas. A maior parte das tentativas se concentrou no poli(acetileno) devido à sua maior condutividade.

Alguns pesquisadores tentaram a copolimerização do acetileno com acetilenos substituídos na esperança de que pudessem obter polímeros condutores processáveis. No entanto, a condutividade dos copolímeros é muito mais baixa que a do poli(acetileno)<sup>50</sup>.

Melhores resultados foram obtidos através da polimerização do acetileno em matrizes de polietileno de baixa densidade ou de um copolímero de etileno e acetato de vinila, com posterior dopagem com iodo<sup>51</sup>. As condutividades dos filmes obtidos foram de 10 a 1 S/cm, respectivamente, bem abaixo da do poli(acetileno) puro (1000 S/cm). A preparação é feita incorporando-se o catalisador no filme da matriz com posterior exposição deste ao acetileno gasoso. Além da baixa condutividade, os autores relatam que os filmes perdem condutividade com o tempo de exposição ao

ambiente, provavelmente devido à difusão de oxigênio na matriz oxidando o poli(acetileno).

Em conexão com este trabalho, várias misturas de poli(acetileno) com elastômeros foram obtidas, com o objetivo de dar maior flexibilidade aos materiais condutores<sup>52</sup>. Os elastômeros testados foram copolímeros blocados de: estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno e estireno-etileno-butadieno-estireno. Além disso, testou-se também poli(cis-1,4-butadieno), poli(cis-1,4-isopreno) e borraça de EPDM<sup>53</sup>.

Por outro lado, quando o acetileno é copolimerizado em bloco com o isopreno, forma um copolímero solúvel que pode ser moldado a partir de soluções de vários solventes orgânicos. Após a dopagem, a condutividade é da ordem de 1-10 S/cm<sup>54</sup>. Também foi obtido um copolímero em bloco com pirrol e terfenil com condutividade de 80 S/cm, no entanto o material apresentou um esforço de ruptura muito baixo (51 N/mm<sup>2</sup>)<sup>55</sup>.

O poli(pirrol) dopado é estável ao ar, mas suas propriedades mecânicas não são boas. Seus filmes são rígidos e quebradiços, além de serem insolúveis. A polimerização eletroquímica do pirrol usando um eletrodo de platina recoberto com um filme de cloreto de poli(vinila) (PVC) fornece um filme com condutividade próxima a do poli(pirrol) e com propriedades mecânicas próximas às do PVC<sup>56</sup>. Além disso, utilizando-se PVC plastificado é possível obter um filme de poli(pirrol)/PVC plastificado, no entanto, com uma condutividade mais baixa que o filme não plastificado. Os filmes de poli(pirrol)/PVC apresentam as mesmas propriedades térmicas do PVC, medidas em um experimento de TGA e de DSC, além de serem estáveis ao ar durante meses<sup>57</sup>. Nesta mesma linha de trabalho surgiram outras publicações onde se variou o material que recobria o eletrodo e o eletrólito<sup>58,59</sup>. A condição para que se obtenha estes compósitos é que o eletrólito seja sorvido pelo termoplástico que recobre o eletrodo, estabelecendo o contato elétrico entre a solução e a superfície do eletrodo. Medidas da difusão da acetonitrila em PVC foram feitas usando o ferroceno como sonda obtendo-se 0,00012 cm/s<sup>57</sup>.

Mais recentemente, tentou-se combinar as propriedades mecânicas do poli(acetileno) com a estabilidade de poli(pirrol), polimerizando o pirrol em um eletrodo de poli(acetileno) dopado. Os compósitos resultantes exibem uma condutividade de 20 a 40 S/cm<sup>60</sup>.

## APLICAÇÕES

O mercado para polímeros condutores irá depender do progresso no sentido de torná-los mais estáveis, condutores e processáveis. Quando isso for conseguido será razoável prevermos uma fabricação em larga escala com um custo por Kg aproximadamente igual ao de um condutor de cobre. Um quilo de polímero forneceria um fio nove vezes mais comprido do que um fio de cobre do mesmo diâmetro obtido a partir de um quilo de cobre. Portanto, se uma condutividade idêntica à do cobre for conseguida, o polímero terá uma vantagem de preço considerável.

A blindagem contra a interferência eletromagnética e radiofrequência em aparelhos comerciais e outros dispositivos

eletrônicos poderá ser um mercado de muito mais fácil penetração para os polímeros condutores do que o mercado de condutores comuns. Sua propriedade condutora dá a estes polímeros uma vantagem tecnológica nesta aplicação.

Alguns polímeros condutores podem ser dopados eletroquimicamente através da aplicação de uma corrente elétrica a eletrodos feitos de polímeros imersos em uma solução de um eletrólito adequado. O processo é reversível produzindo uma corrente elétrica. Isto abre a possibilidade de desenvolver acumuladores de energia elétrica, tendo como principal vantagem a redução de peso. Estes poderiam ser usados para as mais variadas finalidades, desde pequenas baterias até a viabilização do carro elétrico. Hoje em dia as patentes de baterias utilizando filmes de poli(acetileno)<sup>39,61 a 65</sup>, poli(pirrol)<sup>66</sup> e poli(fenileno)<sup>67</sup> como eletrodos já são bem abundantes. A título de ilustração apresentamos em seguida o esquema de uma bateria onde se utiliza eletrodos de poli(acetileno)<sup>39</sup>:

bateria secundária de poli(acetileno)

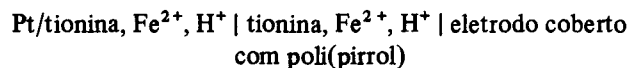


(2200 ciclos de carga/descarga quando carregada com  $i = 10$  mA por 10 min. e descarregada através de uma resistência de 50 Kohms.)

O mercado para materiais eletrônicos já existe e pode ser o primeiro onde os condutores orgânicos penetrarão. A introdução de placas menores e com maior capacidade pode significar uma redução no volume físico dos "photoresists". A possibilidade de se dopar o poli(acetileno) positiva ou negativamente gerou interesse na aplicação como junções p-n e utilização como semicondutor em barreiras tipo "Schottky"<sup>47</sup>.

Células fotovoltaicas para captar energia solar são disponíveis, porém seu custo é altíssimo devido ao preço do silício de alta pureza. Estas células não possuem um mercado real atualmente a não ser para aplicações em pequena escala. Porém, algumas grandes companhias estão financiando pesquisas neste campo com intuito de diminuir os custos. Os condutores orgânicos podem encontrar lugar na indústria de células solares, diminuindo os custos e aumentando a sua eficiência. Uma possível aplicação do poli(pirrol) envolve o recobrimento de fotoanodos com um filme condutor deste polímero para uso em uma célula solar. O filme é, por exemplo, muito eficaz para evitar a dissolução do n-Ga-As no eletrólito, permitindo, no entanto, a passagem de elétrons e protegendo os eletrodos semicondutores de silício cristalino e policristalino da fotocorrosão<sup>68,69</sup>.

Em uma célula foto-galvânica de ferro-tionina com eletrodos seletivos cobertos com poli(pirrol) observa-se um rendimento maior do que o não coberto. Os eletrodos são seletivos para o par  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , mas não para a tionina/leucotionina<sup>70</sup>. O esquema da célula seria:



As propriedades metálicas dos polímeros condutores permitem a sua utilização como eletrodos. As propriedades eletroativas de poli(pirrol) e de poli(acetileno) têm sido bastante exploradas e já foi demonstrado que estes materiais

podem ser repetidamente ciclados entre os estados condutor e isolante<sup>71</sup>. Muitos pesquisadores têm se interessado na modificação de superfícies de eletrodos. Os trabalhos têm sido feitos ligando covalentemente monocamadas orgânicas a estas superfícies ou depositando filmes poliméricos. Uma das maiores motivações para a preparação destes eletrodos modificados é a possibilidade de incorporação de eletrocatalisadores em sua superfície. Uma das limitações porém é a baixa velocidade de transporte de carga através de filmes poliméricos não condutores. A polimerização eletroquímica do pirrol em um eletrodo de platina produz um material com boa condutividade (10 a 100 S/cm), forte adesão à superfície do metal e boa estabilidade sob condições eletroquímicas, tornando-o bastante atrativo como material orgânico eletródico<sup>72</sup>. Ftalocianina de ferro tetrasulfonada (FePcS) pode ser incorporada em poli(pirrol) eletricamente condutor através da polimerização eletroquímica do pirrol em um eletrodo de carbono vítreo na presença de FePcS<sup>73</sup>. O eletrodo modificado catalisa a redução do oxigênio a potenciais menos negativos que o eletrodo não modificado.

Aplicações especializadas envolvendo pequenos volumes de materiais muito caros são difíceis de se prever. Porém, áreas como: telas eletrocromáticas, fotoreprodução, instrumentação médica e outras, talvez descubram que condutores orgânicos podem oferecer propriedades especiais necessárias que amortizariam o investimento.

Embora as perspectivas acima pareçam entusiasmantes, é importante lembrar que há problemas que devem ser solucionados antes que os polímeros condutores possam encontrar aplicação tecnológica. Suas maiores utilidades provavelmente se encontrarão numa mistura bastante peculiar de suas características eletrônicas, mecânicas e de processamento. São materiais que fornecem novas oportunidades devido à possibilidade de obtenção das atrativas propriedades de polímeros (fusão, processabilidade, baixa densidade, plasticidade e elasticidade) associadas à condutividade elétrica.

## BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.R. Chiang e A.J. Heeger, *JCS Chem. Comm.*, 578 (1977).
- <sup>2</sup> Z. Shen, M. Yang e Y. Cai, *Proc. IUAPC 28th Macromolecular Symposium*, Amherst (1982), p. 431.
- <sup>3</sup> Z. Shen e M.F. Farona, *Polym. Bul.* **10**, 8 (1983).
- <sup>4</sup> T. Masuda, Y. Kumane, K. Yamamoto e T. Higashimura, *Polym. Bull.* **2**, 823 (1980).
- <sup>5</sup> T. Masuda, T. Takahashi, K. Yamamoto e T. Higashimura, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **20**, 2603 (1982).
- <sup>6</sup> R.H. Baughman, J.L. Bredas, R.R. Chance, H. Eckhardt, R.L. Elsenbaumer, D.M. Ivory, G.G. Miller, A.F. Preziosi e L.W. Schacklette em "Conductive Polymers", ed. por R.B. Seymour, Plenum Publishing Co., New York (1981).
- <sup>7</sup> K. Matsumura, J. Tsukamoto e A. Takahashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **22**, 1551 (1984).
- <sup>8</sup> M. Aldissi, *Synth. Met.* **9**, 131 (1984).
- <sup>9</sup> F. Schue, L. Giral, M. Polland, M. Aldissi, J.C. Dubois e M. Gazard, *Patente Européia*, 811357 (1981).
- <sup>10</sup> A.F. Diaz e J. Bargon, *Research Report IBM Research Laboratory*, San Jose (1983).
- <sup>11</sup> R.J. Waltman, comunicação pessoal.
- <sup>12</sup> A.F. Diaz e K. Kanazawa em "Extended Linear Chain Compounds", vol. 3, ed. por J.S. Miller, Plenum Press, New York (1983) p. 417.
- <sup>13</sup> M. Salmon, A.F. Diaz, A.J. Logan, M. Kronubi e J. Bargon, *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **82**, 265 (1982).
- <sup>14</sup> K. Kanazawa, A.F. Diaz, W.D. Gill, P.M. Grant, G.B. Street, J.P. Gardini e J.F. Kwah, *Synth. Met.* **1**, 329 (1980).
- <sup>15</sup> W. Wernet, M. Monkenbusch e G. Wegner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **5**, 157 (1984).
- <sup>16</sup> A.F. Diaz e B. Hall, *IBM J. Res. Dev.* **27**, 342 (1983).
- <sup>17</sup> G. Toulliron e F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* **135**, 173 (1982).
- <sup>18</sup> P. Kovacic, H. Guenther e M.D. Bezoari, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **22**, 65 (1984).
- <sup>19</sup> R.J. Waltman, J. Bargon e A.F. Diaz, *J. Phys. Chem.* **87**, 1459 (1983).
- <sup>20</sup> A.F. Diaz e J. Bargon, *IBM Res. Report SJ 4111 (45629)* (1983).
- <sup>21</sup> R.J. Waltmann, A.F. Diaz e J. Bargon, *IBM Res. Report RJ 4176 (46104)* (1984).
- <sup>22</sup> T. Yamamoto, K. Senechika e A. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **18**, 9 (1980).
- <sup>23</sup> R.J. Waltmann, A.F. Diaz e J. Bargon, *J. Electrochem. Soc.*, no prelo.
- <sup>24</sup> J. Bargon, S. Mahmand e R.J. Waltmann, *IBM J. Res. Dev.* **27**, 330 (1983).
- <sup>25</sup> D.M. Ivory, G.G. Miller, I.M. Sowa, L.W. Schacklette, R.R. Chance e R.H. Baughman, *J. Chem. Phys.* **71**, 1506 (1979).
- <sup>26</sup> L.W. Schacklette, R.R. Chance, D.M. Ivory, G.G. Miller e R.H. Baughman, *Synth. Metals* **1**, 307 (1979).
- <sup>27</sup> P. Kovacic e A. Kiriakis, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 454 (1963).
- <sup>28</sup> K. Kaeryama, M. Sato, K. Someno e S. Tanaka, *JCS, Chem. Commun.*, 1199 (1984).
- <sup>29</sup> G.E. Wneck, J.C.W. Chien, F.E. Karasz e C.P. Lillya, *Polymer* **20**, 1441 (1979).
- <sup>30</sup> R.R. Chance, L.W. Schacklette, H. Eckhardt, J.E. Frommer, R.L. Elsenbaumer e R.H. Baughman, *J. Chem. Phys.* **75**, 1919 (1981).
- <sup>31</sup> J.F. Rabolt, T.C. Clarke, K.K. Kanazawa, J.R. Reynolds e G.B. Street, *JCS Chem. Comm.*, 348 (1980).
- <sup>32</sup> R.J. Waltman, J. Bargon e A.F. Diaz, *J. Phys. Chem.* **87**, 1461 (1983).
- <sup>33</sup> B.N. Diel, T. Inabe, J.W. Lyding, K.F. Schoch, C.R. Kannewurf e T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1551 (1983).
- <sup>34</sup> T. Inabe, J.F. Lomax, T.J. Marks, J.W. Lyding, C.R. Kannewurf e K.J. Wynne, *Macromolecules* **17**, 262 (1983).
- <sup>35</sup> J. Bargon, S. Mohmand e R.J. Waltman, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* **93**, 279 (1983).
- <sup>36</sup> Y. Shirota, N. Noma, H. Kanega e H. Mikawa, *JCS Chem. Comm.*, 470 (1984).

- <sup>37</sup> K. Soga, M. Nakamaru, Y. Kobayashi e S. Ikeda, *Synth. Metals* **6**, 275 (1983).
- <sup>38</sup> C.K. Chiang, C.R. Fincher Jr., J.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau e A.C. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- <sup>39</sup> W.N. Allen, P. Brant, C.A. Carosella, J.J. DeCorpo, C.T. Ewing, F.E. Saafeld e D.C. Weber, *Synth. Metals* **1**, 151 (1979/80).
- <sup>40</sup> A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, D. MacInnes, M.A. Druy, P.J. Negrey e D.P. Naums, *JCS, Chem. Commun.*, 317 (1981).
- <sup>41</sup> G. Tourillon e F. Garnier, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **161**, 407 (1984).
- <sup>42</sup> M.F. Rubner, M.A. Druy, S.K. Tripathy, E.K. Sichel, J.J. Georges, P. Choleva, M. Knowles e P. Cukar, *J. Polym. Sci., Polym. Symposia* **70**, 45 (1983).
- <sup>43</sup> M.A. Druy, M.F. Rubner, E.K. Sichel, S.K. Tripathy, T. Emma e P. Cukor, *Mol Cryst. Liq Cryst.* **105**, 109 (1984).
- <sup>44</sup> R.M. Baughman, S.L. Hsu, G.P. Pez e A.J. Signorelli, *J. Chem. Phys.* **68**, 5405 (1978).
- <sup>45</sup> D. Billaud, A. Pron e P.L. Lincoln, *Synth. Metals* **2**, 177 (1980).
- <sup>46</sup> Y.W. Park, M.A. Druy, C.K. Chang, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, H. Shirakawa e S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **17**, 195 (1979).
- <sup>47</sup> R.H. Baughman, N.S. Murthy, G.G. Miller e L.W. Schacklette, *Procc. Int. CNRS Colloquium on Phys. and Chem. of Synth. Metals, Les Arcs* (1982).
- <sup>48</sup> W.D. Gill, T.C. Clarke e G.B. Street, *Appl. Phys. Commun.* **2**, 211 (1982/83).
- <sup>49</sup> G.B. Street, comunicação particular.
- <sup>50</sup> J.C.W. Chien, G.E. Wneck e F.E. Karasz, *Macromolecules* **14**, 479 (1981).
- <sup>51</sup> M.E. Galvin e G.E. Wneck, *J. Phys. Colloq. C-3*, 151 (1983).
- <sup>52</sup> I.K. Lee e H. Jopson, *Polym. Bull.* **10**, 105 (1983).
- <sup>53</sup> R. Michael, S. Tripathy, K. Lee, J.J. Georges, H. Jopson e P. Cholewa, *Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc.* **48**, 544 (1983).
- <sup>54</sup> M. Aldissi, *JCS, Chem. Commun.*, 1347 (1984).
- <sup>55</sup> H. Naarman, G. Koehler e J. Schlag, patente alemã, DE3.223.545 (1983). (*Chem. Abstr.* **100**, 404070x (1983)).
- <sup>56</sup> M.A. De Paoli, R.J. Waltmann, A.F. Diaz e J. Bargon, *JCS, Chem. Commun.*, 1015 (1984).
- <sup>57</sup> M.A. De Paoli, R.J. Waltman, A.F. Diaz e J. Bargon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1687 (1985).
- <sup>58</sup> O. Niwa e T. Nakamura, *JCS Chem. Commun.* 1984, 817.
- <sup>59</sup> S. Jasne, 30rd IUPAC international Symposium on Macromolecules, Den Haag (1985).
- <sup>60</sup> G. Ahlgren e B. Krische, *JCS, Chem. Commun.*, 946 (1984).
- <sup>61</sup> T. Nagamoto, K. Negiski, H. Kakehata e O. Omoto, *Densi Tsushin Gakkai Konbunshi J-67 C*, 413 (1984) (*Chem. Abstr.* **101**, 62519p (1984)).
- <sup>62</sup> G. Brach e J. Hocher, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **88**, 497 (1984).
- <sup>63</sup> E. Vass, patente alemã 3.244.782 (1984). (*Chem. Abstr.* **101**, 41110h (1984)).
- <sup>64</sup> K.K. Denko Shova, Hitachi Ltd., patente japonesa 59 03.872 (1984).
- <sup>65</sup> C.K. Chiang, *Solid State Ionics* **9-10**, 445 (1983). (*Chem. Abstr.* **100**, 106557k (1983)).
- <sup>66</sup> G. Bidan, P. Mirabeau e J. Tanguy, patente francesa 2.534.073 (1984) (*Chem. Abstr.* **101**, 100217g (1984)).
- <sup>67</sup> R.L. Efsenbaumer, L.W. Schacklette, J.M. Sowa, R.R. Chance, D.M. Ivory, G.G. Miller e R.H. Baughman, *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **23**, 132 (1983). (*Chem. Abstr.* **100**, 370849q (1983)).
- <sup>68</sup> A.J. Frank e K. Honda, *J. Phys. Chem.* **86**, 1933 (1982).
- <sup>69</sup> R. Noufi, A.J. Frank e A.J. Nozik, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1849 (1981).
- <sup>70</sup> A.S.N. Murthy e K.S. Reddy, *Electrochim. Acta* **28**, 473 (1983).
- <sup>71</sup> S.W. Feldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4671 (1984).
- <sup>72</sup> A.F. Diaz e K.K. Kanazawa, *JCS, Chem. Commun.*, 635 (1979).
- <sup>73</sup> R.A. Bull, F.R. Fan e A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 687 (1984).
- <sup>74</sup> A.M. Saxman, R. Liepins e M. Aldini, *Prog. Polym. Sci., Vol. II*, 57 (1985).