

가소제 첨가에 따른 Nylon6,6/Polyaniline 전도성 복합체의 제조 및 전기적 성질

이 완 진[†] · 김 효 용

전남대학교 공과대학 응용화학공학부
(1998년 5월 6일 접수, 1998년 8월 24일 채택)

Preparation of Nylon6,6/Polyaniline Conducting Composite and Their Electrical Properties with the Content of Plasticizer

Wan-Jin Lee[†] and Hyo-Yong Kim

Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
(Received May 6, 1998; accepted August 24, 1998)

요약: Nylon6,6를 matrix로 사용하여 전도성 고분자인 polyaniline(PANI)과의 전도성 복합체를 블렌딩 방법에 의하여 제조하였다. 블렌딩은 m-cresol을 용매로 사용하였으며 PANI는 camphorsulfonic acid(CSA) 혹은 dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA)와 같은 알킬 벤젠 술폰산으로 양성화시켰다. 또한, 비상용성인 두 고분자간의 혼화성을 개선시키기 위하여 가소제를 첨가하여 상분리를 최대한 억제시켰다. 제조된 전도성 복합체에 대하여 양성화제의 유무에 따라 또는 PANI의 함량에 따라 전기전도도 및 몰폴로지 등을 측정·분석하였다. PANI 착체의 함량이 증가할수록 전기전도도는 증가하였고, 알킬 사슬의 길이가 긴 DBSA로 양성화된 PANI(25 wt %)과 가소화된 nylon6,6의 전도성 복합체의 전기전도도는 1.02 S/cm까지 향상되었다.

Abstract: The conducting composites were prepared by blending of polyaniline(PANI) as conducting polymer and nylon6,6 as matrix in m-cresol. The PANI was protonated with alkylbenzenesulfonic acid such as camphorsulfonic acid(CSA) or dodecylbenzenesulfonic acid(DBSA). The miscibility of the composites was improved and the electrical conductivity was increased by adding dioctylphthalate(DOP). The electrical conductivity of the composites depending on the amount of protonating agent and PANI complex and the morphology were investigated. When it was protonated with DBSA having long alkyl chain and the content of PANI complex was 25 wt %, the electrical conductivity of the composite was increased up to 1.02 S/cm.

Key words: Nylon6,6, Polyaniline, Conducting Polymer, Plasticizer

1. 서 론

Polyacetylene[1-3]을 I₂, Br₂, AsF₅, Li, Na 등과 같은 물질로 도핑(doping)시키면 전기전도도를 10² S/cm 이상으로 향상시킬 수 있다는 보고가 있었다. 또한 polypyrrole[4]과 polyaniline(PANI)[3]은 전기화학적 또는 화학적 방법을 이용하여 용이하게 필름 형태로 제조할 수 있다. 최근 이들 전도성 고분자는 발광소자, 전지, 정전기 차폐제, PTCR (positive temperature coefficient of Resistivity), NTCR(negative temperature coefficient of Resistivity) 등의 전기·전자 분야에 이용이 확대되고 있다. 그러나 전도성 고분자가 가지는 문제점, 즉 1) 불용성으로 인한 가공성의 어려움, 2) morphology의 불안정성, 3) 전기전도도 증가의 한계, 4) 매우 나쁜 기계적 물성 등으로 말미암아 실질적인 응용에 많은 제약을 받고 있다.

Cao 등은 구조가 큰 유기산인 camphorsulfonic acid (CSA) 혹은 dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) 등으로 PANI (emeraldine base)를 양성화시켰을 때 고분자 사슬간의 인력이 감소하여 m-cresol 및 chloroform 등과 같은 유기용매에 의해 용액제조가 가능하다고 보고하였다[5-6]. PANI는 지금까지 알려진 전도성 고분자 중에서 가장 많은 응용연구가 되어진 것으로 볼 수 있는데 그 이유로는 이 고분자가 합성이 쉽고 가격이 싸면서, 우수한 전도

도와 기계적 물성을 가지기 때문이다. 이들의 응용성을 향상시키기 위해서 가공상의 문제점과 기계적 물성의 개선이 필수적이므로 열적·기계적 성질이 우수한 범용 엔지니어링 고분자와 전도성고분자의 블렌딩으로 전도성 고분자 복합체를 제조하여 취약한 물성을 보완하려는 시도가 계속되고 있다[7-9].

전도성 고분자/절연성 고분자의 블렌딩 구조는 주로 서로간의 계면장력, 부피 또는 점도의 비율에 따라 결정된다[10]. 이러한 복합체를 제조하는데 있어서 전도도를 향상시키기 위해서는 상분리를 최대한 억제시켜야 하는데 compatibilizer (상용화제)[10] 또는 가소제를 첨가함으로써 개선시킬 수 있다. 혼화성이 좋지 않은 고분자 블렌드에 있어서 block copolymer와 같은 compatibilizer를 첨가하면 두 상간의 계면강도가 증가되므로써 기계적 강도 또는 전기전도도를 증가시킬 수 있다. 또한 가소제를 첨가하면 혼화성을 증가시켜 전도도를 증가시킬 수 있다[11].

따라서 본 연구에 있어서 긴 알킬사슬을 가진 기능성 유기산인 CSA 또는 DBSA로 PANI를 양성화시켰으며 우수한 흡수성, 내약품성, 내마모성 및 우수한 기계적 성질을 가진 nylon6,6을 matrix로 사용하여 전도성 고분자 복합체를 제조하였다. 아울러 두 상간의 상분리를 최소화하고 가공성을 향상시키기 위하여 가소제인 dioctyl phthalate (DOP)를 첨가하였다. Casting법으로 제조된 시편은 4단자법으로 전기전도도를 측정하였고, 필름의 morphology는 전자주사현미경(SEM)으로 관찰하였으며, PANI의 양성화 여부는 FT-IR로 분석하였다.

[†] 주 저자 (e-mail: wjlee@chonnam.chonnam.ac.kr)

2. 실험

2.1. 재료

Matrix로 사용된 nylon6,6은 Dupont사의 Zytel resin을 사용하였으며, 가소제인 dioctyl phthalate (DOP)는 YAKURI Pure Chemicals Co.의 순도 99%인 특급시약을 사용하였다. Emeraldine base 상태의 polyaniline(PANI)과 양성화 시약인 (1R)-10-camphorsulfonic acid(CSA) 또는 dodecylbenzenesulfonic acid(DBSA)는 Aldrich사의 시약을 사용하였다. 용매로 사용된 m-cresol은 Junsei chemical Co.의 순도 98% 시약을 사용하였다.

2.2. Polyaniline의 양성화

PANI를 양성화시키기 위해 양성화 시약인 CSA 또는 DBSA를 [acid mole]/[PANI mer]=0.5의 molar ratio로 제조한 후 m-cresol 내에서 10 wt %의 조성으로 60 °C에서 24시간 교반시켜 용해시켰다. 양성화되는 과정에서 색깔은 짙은 녹색으로 변화했다. 양성화 여부는 FT-IR로 조사하였다.

2.3. 용액 블렌딩 및 복합체 필름 제조

전도성 고분자 복합체는 Figure 1과 같은 방법으로 제조하였다. PANI(5, 10, 15, 20, 25 wt %)의 함량을 변화시키고, 가소제의 함량(10, 20, 30 wt %)을 변화시켜 nylon6,6과 CSA 또는 DBSA로 양성화된 PANI를 혼합한 후 교반기를 500 rpm로 유지시키면서 24시간 동안 충분히 교반하여 잘 혼합된 블렌드 용액을 제조하였다. 혼합된 블렌드 용액을 일정한 두께로 유리판에 casting한 후 진공오븐에서 70 °C를 유지시키면서 용매를 완전히 증발시켜 시편을 제조하였다.

2.4. 전기전도도 측정

전기전도도 측정은 자동계측 system으로 구성된 장치를 사용하여 전도성 복합체 시편의 전기전도도를 4단자법에 의하여 측정하였다. 제조된 시편은 1 cm×4 cm의 크기로 절단한 후 일정간격의 4단자를 silver paste로 백금선을 부착하여 만들었다. 또한 4단자법에 의해 20~160 °C의 온도범위에서 전기전도도를 측정하였으며 각각의 PANI 함량에 따른 전기전도도를 측정하였다. Figure 2는 전기전도도 측정장치를 나타낸 것이다. 전기전도도 측정장치의 구성은 programmable DC power supply, programmable multimeter 및 programmable thermometer가 GP-IB cable에 의하여 연결되어 있으며 이들은 다시 GP-IB cable에 의하여 main computer에 의하여 연결되어 monitor를 사용하여 모든 공정을 제어하였다. 온도제어를 위하여 제조된 전도성 복합체 시편은 오븐에 장착되는데, 오븐은 sensor에 의하여 온도를 감지하며 DC power supply, multimeter 및 thermometer와 다시 연결되어 있다.

2.5. FT-IR 분석

적외선 분광분석기 (FT-IR spectrometer)를 사용하여 화합물의 구조를 확인하고 PANI의 양성화 여부를 확인하였다.

2.6. Morphology 조사

시편(1 mm×1 mm)의 과단면을 금으로 증착한 후, 전자주사현미경(SEM, Jeol Co. JSM-5400)을 사용하여 전도성 고분자 복합체의 표면구조와 절연성 고분자내에서 전도성 고분자의 분산성을 조사하였다. 또한, 가소제 첨가에 따른 PANI 입자의 분산성과 전기전도도의 증가에 대한 상관관계를 형태학적으로 관찰하였다. 이때 배율은 500배이었고 가속전압은 25 KV였다.

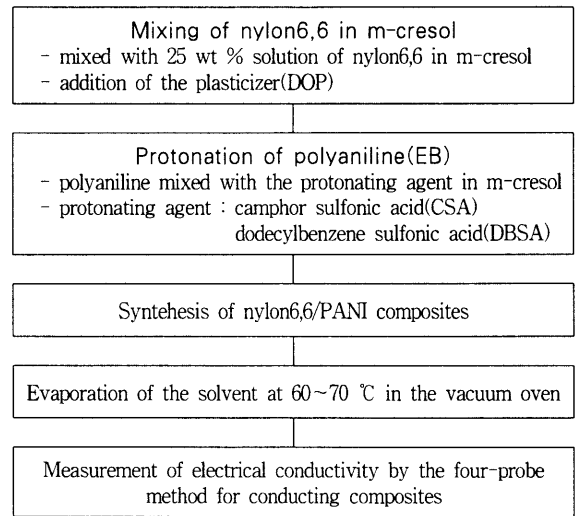
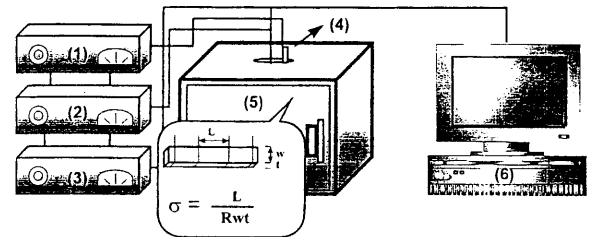


Figure 1. Process for the preparation of conducting polymer composites.



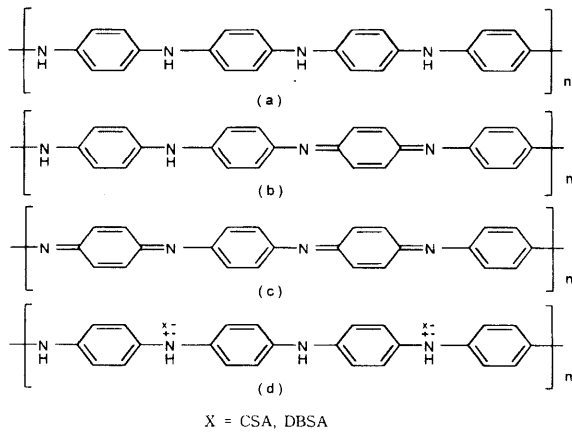
(1) Programmable thermometer, (2) Programmable DC power supply, (3) Programmable multimeter, (4) Thermocouple, (5) Thermostat oven, (6) Computer connected with GP-IB card.

Figure 2. Schematic drawing of electrical conductivity measurements.

3. 결과 및 고찰

3.1. CSA 및 DBSA에 의한 PANI의 양성화

대부분의 전도성 고분자는 분자간의 인력이 커서 일반 유기용매에 쉽게 용해되지 않는 단점이 있다. 그러나 CSA 및 DBSA 등으로 도핑시키면 분자간의 인력이 감소하여 가용성인 PANI 착체를 얻을 수 있다. 이러한 것은 HCl과 같은 적은 분자로 도핑시켰을 때보다 열적으로 안정한 특성을 지니고 있다. PANI는 emeraldine base상태에서는 전도도를 띄지 않지만 CSA 또는 DBSA로 양성화시켰을 때 emeraldine salt상태가 되어 전도도를 띄게 되는데 반응 mechanism은 Figure 3에 나타내었다. PANI에 CSA 또는 DBSA와 같은 분자가 매우 큰 유기산으로 도핑된 PANI의 양성화 여부를 확인하기 위하여 FT-IR 분석결과를 Figure 4에 나타내었다. 이러한 PANI/CSA의 특성 peak는 m-cresol을 용매로 사용하여 PANI에 CSA를 양성화 시킴으로써 나타난다. S=O stretching에 의한 band가 1200 cm⁻¹ 부근에서 나타나고 cyclohexanone의 C=O band가 ring strain의 영향을 받아 1600 cm⁻¹ 부근에서 나타난다. 또 DBSA로 양성화시켰을 때의 peak는 aromatic ring의 C-H band가 3000 cm⁻¹의 왼쪽에서 나타나고 긴 alkyl chain에 의한 aliphatic -CH₃, -CH₂- peak가 2990~2850 cm⁻¹에서 나타나며, 역시 S=O stretching에 의한 band가 1200 cm⁻¹ 근처에 나타남으로써



※ CSA(camphorsulfonicacid) , DBSA(dodecylbenzenesulfonicacid)

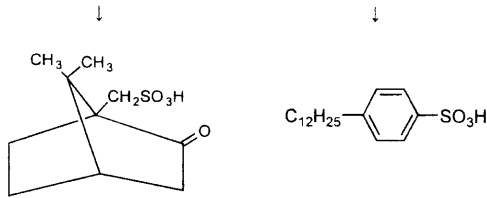


Figure 3. Four forms of polyaniline protonated: (a) leucoemeraldine base; (b) emeraldine base; (c) pernigraniline base; (d) metallic emeraldine salt.

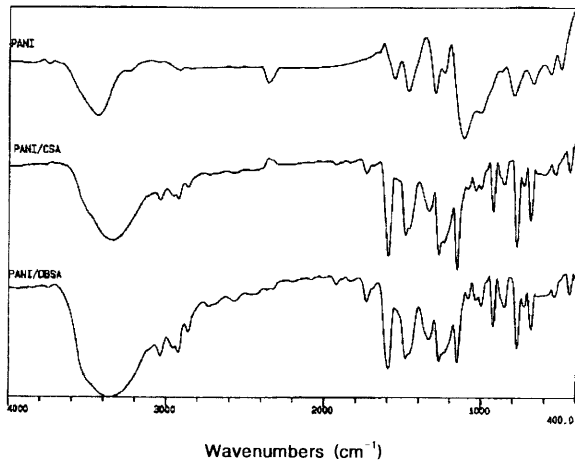


Figure 4. FT-IR spectra of protonated PANI solution in m-cresol: (a) PANI; (b) PANI/CSA; (c) PANI/DBSA.

도핑된 것을 알 수 있다.

3.2. PANI 복합체 전기 전도도의 온도 의존성

대부분의 전도성 고분자는 고온에서 가공되고 또한 사용되기 때문에 열에 대해서 안정해야 된다. 사용된 matrix의 유리전이 온도와 melting point 근처에서 시편의 저항은 급격히 변화하는데 이러한 열적 안정성과 온도증가에 따른 전기전도도의 변화를 알아보기 위해 20 °C ~ 160 °C의 온도범위에서의 전기전도도를 측정하였다. Figure 5는 CSA 또는 DBSA로 양성화한 PANI 함량에 따른

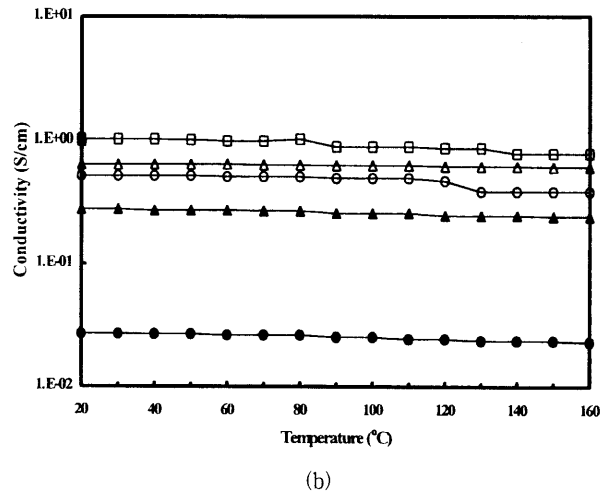
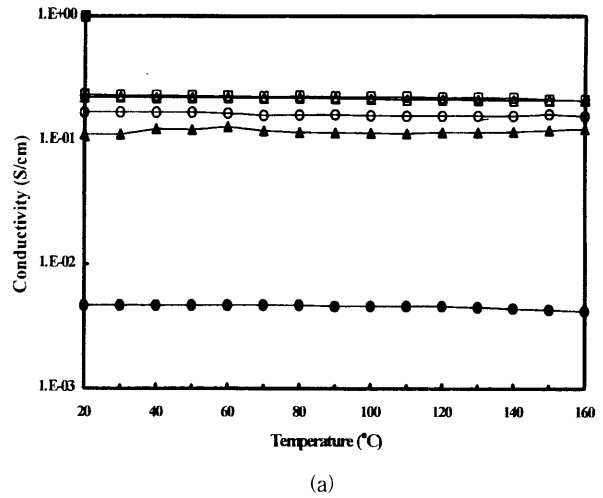


Figure 5. Electrical conductivity of different composites depending on temperature: (●) PANI(5 wt %); (▲) PANI(10 wt %); (○) PANI(15 wt %); (△) PANI(20 wt %); (□) PANI(25 wt %). (a) shows conductivities of Nylon6,6/PANI-CSA and (b) these of Nylon6,6/PANI-DBSA.

nylon6,6 복합체에 대한 온도변화에 따른 전기전도도의 결과를 나타낸다. Figure 5에서 보여진 것처럼 온도변화에 따라 전기전도도의 변화는 거의 없는 것을 볼 수 있다. 이는 matrix로 사용된 nylon6,6는 melting point가 265 °C인 고내열성 수지이므로 160 °C에서는 고분자 사슬간의 변화가 미미하여 온도변화에 따른 전기전도도의 변화가 거의 없는 것으로 보아 제조된 복합체는 넓은 범위의 온도구간에서 사용되어질 수 있을 것으로 생각된다. 그렇지만, 측정된 전기전도도는 온도증가에 따라 약간의 저항증가가 관찰되었는데 이것은 matrix가 열진동에 기인한 것으로 인접한 전도성 입자들사이의 간격을 증가시켜 저항이 증가된 것으로 생각된다. 그리고 전기전도율은 자유전자의 수와 전하이동도에 비례하는데 온도가 증가할수록 전하이동도는 증가하지만 열진동과 격자 불규칙성은 전자산란의 중심체 역할을 한다. 이러한 산란현상은 전류의 흐름에 대한 저항으로 표현되고 있다[15]. 결과적으로 전자들끼리의 충돌로 인하여 순수한 전자의 이동을 방해하고 전자들의 산란을 증가시킴으로써 저항의 증가를 초래한 것으로 생각된다.

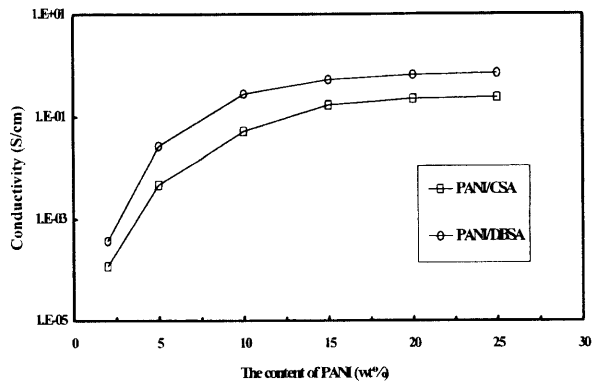


Figure 6. Electrical conductivity vs. PANI content in nylon6,6/PANI composites protonated by different protonating agents.

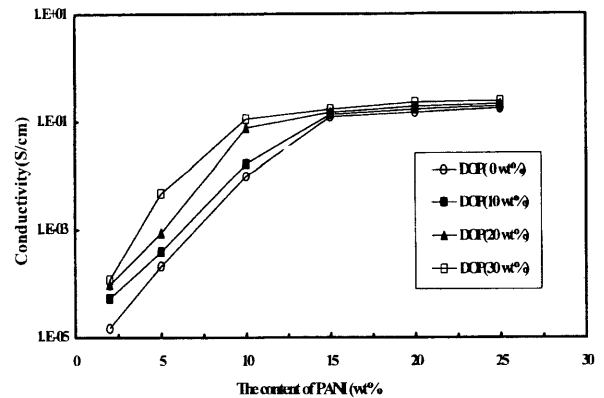
3.3. 양성화 시약의 종류에 따른 전기전도도

Figure 6은 양성화 시약의 함량에 따른 PANI 전도도의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼 DBSA로 PANI를 양성화시켰을 때 CSA로 양성화시킨 것보다 전기전도도가 증가된 것을 볼 수 있다. 이는 CSA로 PANI를 양성화시켰을 때보다 DBSA로 PANI를 양성화시켰을 때 PANI에 알킬사슬이 길어져 배위구조가 확장된 코일(coil)의 형태로 변한다. 결과적으로 고분자 사슬간의 인력의 감소로 전기전도도가 향상된 것으로 생각된다[12-14].

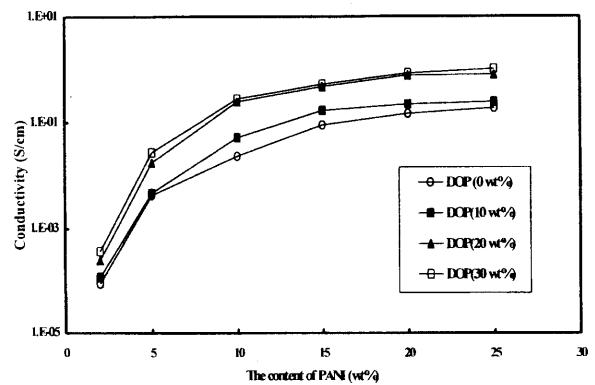
3.4. 가소제의 첨가에 따른 전도도의 향상

Figure 7은 CSA나 DBSA로 양성화시킨 PANI 함량과 가소제 함량에 따른 nylon6,6/PANI 복합체의 전기전도도의 측정결과를 나타낸 것이다. 혼화성이 좋지 않은 비상용성 고분자를 블렌딩하는데 있어서 morphology는 두 상간의 계면장력, 부피, 및 점도의 비율에 따라 결정된다. 그러므로 전도성 고분자 복합체의 제조에 있어서 전기전도도를 향상시키기 위해서는 두 상간의 분리를 억제하여 젖음성을 얼마나 향상시키는데 있다. 이를 위하여 고분자 블렌딩을 할 때 가소제를 첨가하면 용융점도를 감소시키고, 혼화성을 증가시켜 두 상간의 상분리를 최소화함으로써 전도도를 증가시킬 수 있다.

전기전도성 고분자는 분자간의 전자이동을 가능하게 하는 공액 이중결합을 가지고 있는데 π결합을 하고있는 전자들이 비편재화 되므로써 전기전도도를 띄게 된다. 이러한 전도성 고분자가 matrix로 사용된 절연성 고분자내에서 interpenetrating network를 형성하게 되면 matrix의 기계적 성질을 유지하면서 전기전도도를 띄는 전도성 고분자 복합체를 형성하게 된다. 고분자 복합체의 높은 전기전도도는 상호 친화적인 상구조를 형성함으로써 나타나게 되는데, 만약 전도성 고분자의 점도가 충분히 낮다면 최소의 함량으로 연속적인 상을 형성할 수 있다. 이러한 연속적인 상의 형성을 용이하게 하기 위하여 본 연구에서는 가소제인 DOP를 첨가하였는데, 이것은 nylon6,6과 PANI사이의 계면에서 계면장력을 감소시킴으로써 PANI의 낮은 함량에서도 연속적인 상을 형성하여 전기전도도가 향상된 것으로 생각된다. 구체적으로 비교하면, nylon6,6/PANI-CSA 복합체에서 가소제가 첨가되지 않았을 때 PANI(5 wt%)의 전도도는 0.00021 S/cm였지만 가소제의 함량이 30 wt%였을 때는 0.0047 S/cm로 1 order 정도의 전도도의 증가가 관찰되었으며, 가소제가 첨가되지 않은 PANI(10 wt%)의 전도도는 0.0098 S/cm이었고 30 wt%의 가소제가 첨가되었을 때의 전도도는 0.112 S/cm로 약 2 order 정도의 전도도의 증가가 관찰되었다. 또한 복합체에서 가소제가 첨가되지 않았을 때 PANI(25 wt%)의 전도도



(a)



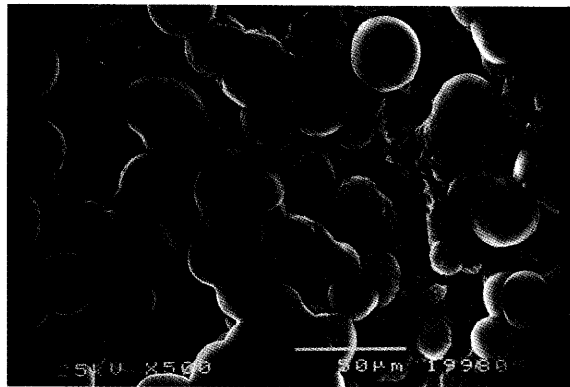
(b)

Figure 7. Variation in conductivity of composites as a function of plasticizer content(wt %): (a) PANI/CSA; (b) PANI/DBSA.

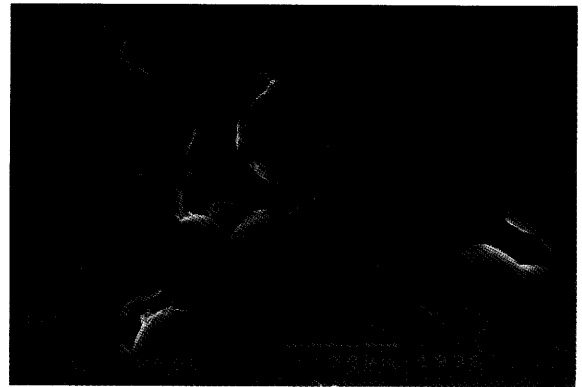
는 0.172 S/cm였지만 가소제의 함량이 30 wt %였을 때는 0.235 S/cm로 증가하였다. 이와 같은 결과로써 가소제가 첨가됨에 따라 PANI의 낮은 함량에서도 연속적인 상을 형성하여 낮은 침투통로(percolation threshold)를 형성함을 알 수 있었다. PANI을 DBSA로 양성화시킨 복합체에서도 같은 경향이 나타남을 확인하였으며 CSA로 양성화시킨 경우에 비해 더 높은 전도도가 관찰되었는데 가소제의 함량이 30 wt %이고 PANI(25 wt %)인 복합체 필름에서 1.02 S/cm로 가장 높은 전도도 값을 나타내었다.

3.5. Morphology 조사

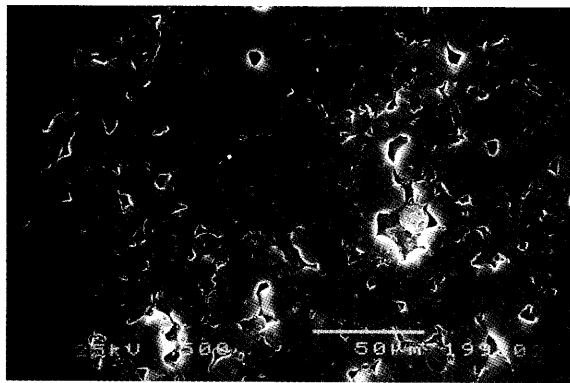
PANI가 nylon6,6 film에 어떤 구조의 형태로 형성되었는지를 조사하기 위하여 전자주사현미경을 사용하여 PANI/nylon6,6 복합체 film의 표면을 관찰하였다. Figure 8(a)-(c)은 가소제를 혼합하지 않은 nylon6,6과 DBSA로 양성화한 PANI 함량에 따라 제조된 복합체 표면의 전자주사현미경 사진이다. Figure 8(d)-(f)는 nylon6,6에 30 wt %의 가소제를 혼합한 matrix에 DBSA로 양성화한 PANI 함량에 따라 제조된 복합체 표면의 전자주사현미경 사진이다. Figure 8(a)-(c)의 결과는 PANI 함량이 증가할수록 더 많은 양의 작은 구상형태인 PANI 착체가 잘 분산되어 있음을 볼 수 있다. 이는 DBSA에 의해 양성화된 PANI의 양이 증가하므로써 전하를 이동시키는 통로가 더 많이 형성하게 되므로써 전기전도도가 향상된다. 그렇지만 DBSA로 양성화된 PANI와 nylon6,6사이에는 두 상간의 인력이 작용하므로써 상분리는 여전히 존재하게 되며 PANI의 함량이 증가하므로써 두 상간의 상분리를 초래하여 matrix



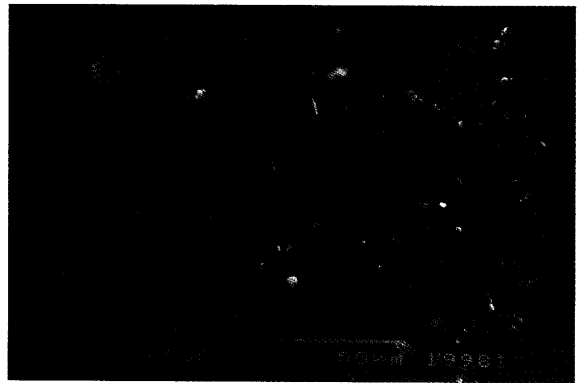
(a) PANI/DBSA(5 wt %)



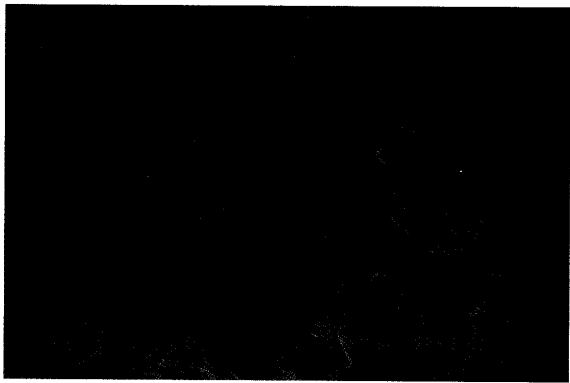
(d) PANI/DBSA(5 wt %)



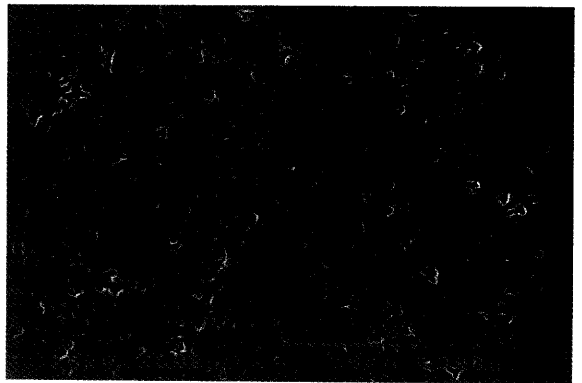
(b) PANI/DBSA(15 wt %)



(e) PANI/DBSA(15 wt %)



(c) PANI/DBSA(25 wt %)



(f) PANI/DBSA(25 wt %)

Figure 8. SEM micrograph of electrical conducting composites: (a)~(c) unplastitized various nylon6,6/PANI composites; (d)~(f) plastitized various nylon6,6/PANI composites(DOP : 30 wt %).

고분자의 물성 저하를 가져오게 된다. 그러므로 이와 같은 문제점을 극복하기 위해서는 두 상간의 상분리를 효과적으로 억제하는 것이 필요하다. Figure 8(d)-(f)의 결과는 Figure 8(a)-(c)의 결과와 거의 같지만 가소제를 첨가하므로써 PANI 착체와 matrix사이의 혼화성을 향상시킬 뿐만 아니라 유연성을 증가시켜 상분리 억제효과로 인해 전기전도도가 증가됨을 알 수 있다.

4. 결 론

양성화된 PANI 함량과 가소제 함량의 변화에 따른 전도성고분

자/절연성고분자의 복합체를 블렌딩하여 casting한 후 용매를 진공 증발시켜 시편을 제조하였다. 제조된 전도성 복합체의 시편으로부터 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) PANI/nylon6,6의 전도성 복합체의 전기전도도는 20~160 ℃의 온도범위에서는 거의 변화가 없었다. 온도에 따른 약간의 저항 증가는 matrix의 열진동과 전자의 산란현상으로 인해 전자의 이동도를 감소시킴으로써 저항이 증가되었다.

2) 가소제인 DOP의 첨가로 인해 nylon6,6과 PANI 계면에서 계면장력을 감소시킴으로써 연속적인 상형성을 용이하게 하였다. 가소제의 함량이 30 wt %이었을 때 가장 양호한 전도도값이 나타났

는데 이것은 PANI의 낮은 함량에서도 연속적인 상을 형성시켜 낮은 침투통로(percolation threshold)를 형성시킨 결과이다.

3) DBSA로 PANI를 양성화시켰을 때 CSA로 양성화시킨 것보다 전기전도도가 증가되었다. 이는 DBSA로 PANI를 양성화시켰을 때 PANI에 알킬사슬이 길어져서 배위구조가 확장된 코일형태로 변한 결과이다.

4) PANI/nylon6,6 전도성 복합체의 전기전도도는 가소제의 첨가와 양성화 시약의 종류에 따라서 변화를 보였는데 DBSA로 양성화 시켰을 때 PANI(25 wt %)와 가소제의 함량이 30 wt %일 때 전기전도도는 1.02 S/cm까지 향상되었다.

감 사

본 연구는 1996년도 전남대학교 학술연구비의 지원으로 수행되었으므로, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578(1977).
2. J. Meyer, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 706(1974).
3. R. L. Greene, G. B. Street, and L. J. Suter, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 557(1975).
4. A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, C. R. Findher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, and S. C. Cao, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1908(1977).
5. Y. Cao, P. Smith and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **48**, 91 (1992).
6. Y. Cao, P. Smith and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **57**, 3514 (1993).
7. O. Niwa and T. Tamamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 817(1984).
8. S. Yang and E. Ruckenstein, *Polym. Commun.*, **31**, 275(1990).
9. E. Benseddik, M. Makhlonki, J. C. Bernede, S. Lefant, and A. Pron, *Synth. Met.*, **72**, 237(1995).
10. D. R. Paul and J. W. Barlow, *J. Macromol. Sci.*, C-1, 109 (1980).
11. J. A. Brydson, "Polymeric Materials", Butterworths, London (1989).
12. A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **65**, 103 (1994).
13. A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **69**, 85 (1995).
14. J. K. Avlyanov, Y. Min, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **72**, 65(1995).
15. William D. Callister, "Materials Science and Engineering", 3rd ed., John Wiley & Sons Inc., New York(1994).