

전도성 복합필름의 기상중합과 특성에 대한 연구

박준서[†] · 박장우*

한경대학교 화학공학과, *식품공학과
(1999년 6월 21일 접수, 1999년 9월 3일 채택)

Studies on the Preparation of Conducting Composite Film by a Vapor Phase *in situ* Polymerization

Jun-Seo Park[†] and Jang-Woo Park*

Department of Chemical Engineering, *Department of Food Science & Engineering,
Hankyong National University, Ansong 456-749, Korea
(Received June 21, 1999; accepted September 3, 1999)

요약: 메틸셀룰로스를 호스트고분자로 하고 copper(II) perchlorate를 산화제로 사용하여 기상상태에서 직접중합방법으로 전도성 복합필름을 합성하였다. 필름으로서 우수한 성형성과 기계강도를 갖고 있는 메틸셀룰로스는 PVA와 키토산과는 달리 피롤에 대하여 높은 친화성을 나타내어서 기상중합시 호스트고분자로 적합하였다. 기상중합법으로 합성된 폴리피롤은 복합재료 내에서 전도성네트워크를 형성하여 전도성 복합필름의 전기전도도는 10^{-1} - 10^{-7} S/cm를 나타내었다. 피롤이 호스트고분자 내에서의 폴리피롤로 중합이 되는 정도를 UV-vis분광계로 확인하였다. 전도성 복합필름의 전기전도도와 기계강도는 산화제의 농도와 합성시간에 크게 의존하였다. TGA분석결과 호스트고분자 내에 형성된 폴리피롤은 복합재료의 열적 안정성에 영향을 미치지 않는다. 전자현미경 분석결과 폴리피롤이 복합재료 내에 균일하게 침투하여 분산되어 있음을 나타내었다. DMA를 사용하여 폴리피롤과 호스트고분자와의 상용성을 조사하였으며 dynamic mechanical analysis(DMA) 분석결과 복합재료 내에서 폴리피롤의 함량이 증가되면서 상용성이 점진적으로 저하되었다.

Abstract: Electrically conducting composite films were prepared by a vapor phase *in situ* polymerization of pyrrole in the methyl cellulose film containing a copper(II) perchlorate. Methylcellulose had high affinity to pyrrole and was used as a matrix polymer. Conducting polypyrrole was embedded in the methylcellulose film forming a conducting network and the conductivity of the composite films ranged 10^{-1} to 10^{-7} S/cm. The conductivities of conducting composite films were dependent on the nature of the matrix polymers, concentration of oxidant and polymerization time. *In situ* polymerization of pyrrole was observed in the matrix polymer and confirmed by UV-vis spectra. From the results of the thermogravimetric analysis, the chemical oxidative polymerization of pyrrole in the matrix polymers did not give any negative effects on the thermal stability of the composite films. Electron micrograph of composites indicated good penetration of PPy in the matrix polymer. DMA suggested a certain degree of incompatibility of the polypyrrole in the composites.

Keywords: polypyrrole, conducting composite film, conductivity, *in situ* polymerization

1. 서 론

지난 수년동안 헤테로시클로(polyheterocycles)형태의 전도성고분자는 필름형태로 microelectronic devices와 각종 sensors 등에 적용연구가 수행되었다[1,2]. 전도성 헤테로시클로 중에서 폴리피롤(polypyrrole, PPy)은 합성이 용이하고 합성된 고분자는 높은 전기전도성과 함께 대기안정성이 우수하여서 합성과 응용에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다. PPy는 일반적으로 전기화학중합법(electrochemical polymerization method)[3,4]이나 화학산화법(chemical oxidative polymerization)[5,6]으로 합성이 되는데 다른 전도성고분자와 마찬가지로 용융되거나 용해되지 않아서 필름형태로 가공이 어려운 단점이 있다. 또 화학산화법으로 합성된 PPy는 입자형태이며 전기화학법으로 합성된 PPy는 얇은 필름형태로 생성이 되고 기계강도가 낮아서 실제 응용에 있어서 제한이 있어 왔다. 전도성 고분자인 PPy의 이러한 단점들을 보완하기 위하여 많은 연구가

진행되었으며, 일반적인 방법으로는 전도성 PPy와 일반 고분자를 혼합하여 가공성과 물성이 강화된 복합재료를 만드는 방법이 제안되었다[7,8]. 특히 얇은 전도성 복합필름을 제조하는 방법으로는 전기화학중합법[9-12]과 기상중합법(vapor phase chemical oxidative polymerization)[13-17]이 알려져 있다. 기상중합법은 산화제가 분산된 일반 고분자필름을 호스트(host) 재료로 하고 이 호스트고분자에 피롤 증기(pyrrole vapor)를 접촉시킴으로 피롤분자가 호스트고분자의 내부로 확산되면서 호스트고분자내부에 균일하게 분산된 산화제와 반응을 한다. 이렇게 합성된 전도성 복합필름은 PPy가 호스트내부에 균일하게 분산되어서 전도성 네트워크를 형성하게 된다. 이에 비해 전기화학중합법으로 전도성 복합필름을 제조하는 경우는 전극에 호스트고분자를 얇게 코팅한 후 전기화학중합법으로 전도성 복합재료를 전극(electrode) 표면에 합성하는 방법이다. 이 때 호스트고분자로 전극에 코팅이 되는 일반 고분자는 균일한 두께를 갖고 있어야 하며 또 합성되는 전도성 복합필름의 크기는 사용된 전극의 크기에 영향을 받는다. 전기화학중합법으로 합성된 고분자는 화학산화법보다 높은 전기전도도를 갖으나 화학산화법은

[†] 주 저자 (e-mail: jspark@hnu.hankyong.ac.kr)

반응의 용이성과 큰 형태의 전도성필름을 용이하게 많이 합성할 수 있는 장점이 있다.

전도성복합재료를 합성하기 위해서 여러 종류의 호스트고분자가 제안이 되었다. 호스트고분자의 재질로는 필름으로서 우수한 기계적 강도를 갖고 있어야 하며 동시에 피롤 분자에 대해 높은 친화성을 갖고 있어야 한다. 전기화학법에서는 호스트고분자로 poly(urethane)[9], poly(vinyl chloride)[10], 그리고 poly(vinyl alcohol)[11,12]을 얇은 필름상태로 전극에 코팅하여 사용하고, 화학산화법으로는 poly(vinyl chloride)[13], poly(urethane)[14], 그리고 poly(vinyl alcohol)[15] 등을 호스트필름으로 하고 사용한다. 전도성 복합필름을 합성할 때는 먼저 필름형태의 호스트고분자에 개시제를 포함시킨 후 반응을 시켜서 전도성 복합필름을 제조한다. 화학산화법이나 전기화학중합법으로 합성된 전도성필름은 기계적 혼합으로 합성된 전도성 복합필름에 비교하여 낮은 전도성 고분자의 함량에도 높은 전기전도도를 갖는다.

피롤을 단량체로 한 화학산화법에는 반응시간, 반응온도, 반응용매, 산화제등의 변수가 합성된 전도성 고분자의 미세구조와 전기전도도에 많은 영향을 미친다. 또 피롤은 비교적 낮은 oxidation potential과 높은 증기압을 갖고 있으므로 기상상태에서 화학반응을 통하여 용이하게 전도성 고분자를 합성할 수 있다[15,16]. 이러한 피롤의 특성을 이용하여 산화제가 균일하게 내부에 분산된 호스트고분자를 피롤 증기에 접촉시켜서 전도성복합재료를 합성할 수 있다. PPy합성에 사용되는 개시제 가운데 copper(II) perchlorate는 피롤[16]과 2,2'-bithiophene[17]의 중합에 사용되어 높은 전기전도도를 갖는 전도성고분자의 합성에 사용되었다. 피롤은 copper(II) perchlorate와 반응하면 $[(CH_2H_2N)(ClO_4)_x(H_2O)_y]_n$, $x = 0.35$, $y = 0.25$ 의 구조를 갖는 전도성 PPy가 합성된다[16].

본 연구에서는 기계강도와 필름 성형성이 우수한 친수성고분자를 호스트필름으로 하여 제조한 후 단량체인 피롤 증기와 접촉시켜서 용이하게 전도성 복합필름을 제조할 수 있는 기상 화학산화법을 사용하였다. 기상 화학산화법을 이용하여 전도성 복합재료를 합성할 때 사용된 호스트재료가 중합시간과 전기전도도에 미치는 영향을 연구를 하였다. 합성된 전도성 복합필름의 열안정성과 기계강도를 평가하였으며, 전자현미경과 DMA를 이용하여 전도성 고분자인 PPy와 호스트고분자와의 상용성에 관하여 조사하였다.

2. 실험

2.1. 전도성복합필름의 제조

호스트필름으로 친수성고분자인 메틸셀룰로스(Methylcellulose, Aldrich), 폴리비닐알코올(Poly(vinylalcohol), PVA, Aldrich), 그리고 키토산(Chitosan, Bio Tech Co., Korea)을 사용하였다. 메틸셀룰로스와 폴리비닐알코올의 필름제조는 분말형태의 친수성고분자를 산화제인 copper perchlorate hexahydrate(Aldrich)의 수용액에 80 °C에 용해시킨 후 이 용액을 유리판에 casting한 후 50 °C에서 24시간 건조시켜서 제조하였다. 키토산필름은 키토산분말을 3 wt %의 acetic acid 수용액에 용해시킨 후 용액을 유리판에 캐스팅한 후 50 °C에서 24시간 건조시켜서 만들었다. 제조된 필름의 두께는 30~60 μm가 되도록 조절하였다. 이렇게 산화제를 포함한 필름을 단량체인 피롤증기로 채워진 초차반응기에 넣고 상온에서 피롤증기와 접촉 시켜서 전도성 복합필름을 제조하였다. 밀폐된 용기에서 기상 직접중합(vapor phase *in situ* polymerization)이 일어난다. 단량체인 피롤(Aldrich)은 사용 전에 감압 정제를 한 후 사용하였다.

2.2. 측정

전기전도도 측정은 표준 4단자법을 사용하여 전도성필름의 전기

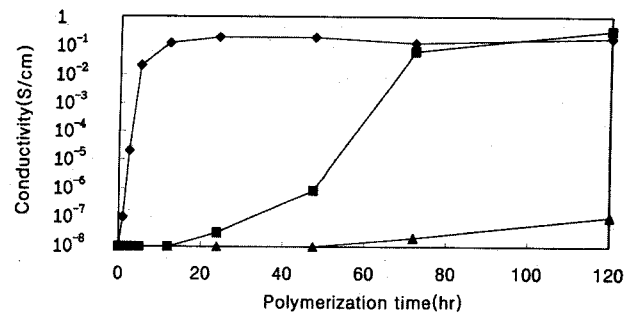


Figure 1. Dependence of the conductivity of composites of PPY/methylcellulose(◆), PPY/PVA(■), and PPY/chitosan(▲) on the polymerization time, respectively.

전도도를 측정하였다. 전기저항의 측정은 Keithley 195A Multi-meter를 사용하였다. 열안정성 평가는 Du Pont TGA 2050 분석계로 30~700 °C의 측정범위에서 가열속도를 20 °C/min하고 각각 산소 및 질소 분위기에서 수행하였다. 전도성 복합필름의 반응정도는 자외선 분광계(UV)에서 필름의 투과도를 평가하였으며 Beckman DU 650 UV 분광계를 사용하였다. 복합필름의 기계적 특성은 LLOYD LR5K Tensile Tester로 측정하였다. 재료의 점탄성의 성질은 Du Pont DMA 2980으로 평가하였다. 이 실험은 30~250 °C의 온도범위에서 2 °C/min로 측정하였으며, 측정조건은 주파수 1 Hz, 진동크기 5 μm로 하였다. 주사전자현미경의 촬영은 Jeol JSM 35 Scanning Electron Microscope를 이용하였으며 시료는 금으로 코팅한 후 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 호스트고분자의 영향

호스트필름의 종류와 중합시간에 따른 전도성 복합필름의 전기전도도의 변화에 대한 실험결과를 Figure 1에 나타내었다. 호스트고분자내로 피롤증기가 확산되고 동시에 산화반응으로 생성이 된 전도성 복합필름은 주어진 반응시간에서 호스트고분자의 종류에 따라서 각기 다른 문턱(threshold)을 갖는다. 이것은 단량체의 친화도가 호스트고분자의 종류에 따라서 이름을 나타낸다 호스트고분자중에서 메틸셀룰로스가 피롤증기에 대하여 가장 높은 친화성을 나타낸다. 기상중합은 피롤분자가 호스트고분자 내로 확산되고 호스트고분자 내에 이미 분산되어 있는 산화제와 반응으로 PPy가 생성된다. 따라서 복합재료의 전기전도성은 호스트고분자 내부에 형성된 PPy의 전도성 네트워크형성으로 띄게 된다. PVA는 메틸셀룰로스에 비하여 피롤증기에 대한 친화성이 낮고 이에 따라 피롤이 호스트고분자에 확산되는 속도가 낮게 된다. 또 피롤에 대한 친화성이 아주 낮은 키토산의 경우에는 호스트고분자에 흡수되는 피롤이 작아서 장시간 동안 피롤증기에 노출이 되어도 전도성을 띠지 않는다.

Figure 2는 메틸셀룰로스를 호스트고분자로 하여 합성한 전도성 복합필름에서 전도성고분자인 PPy의 함량과 전도성 복합필름의 전기전도도 사이의 관계를 중합시간에 따라서 조사하였다. 전도체-부도체 전이점인 침투문턱(percolation threshold)에서 전도성 복합재료에 포함되어 있는 전도성 고분자의 함량은 0.035 g PPy/g host polymer로 나타났다. 이것은 다른 전도성 복합재료에서 나타나는 threshold에서 전도성 고분자의 함량과 비교하면 상당히 낮은 값을 나타내고 있다[18].

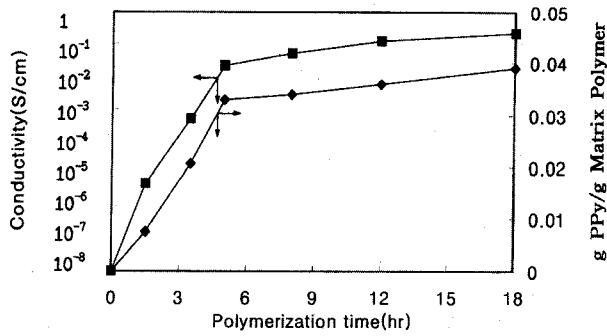


Figure 2. Dependence of the conductivity of the composites of PPy/methylcellulose (■) and the PPy content in the composite (◆) on the polymerization time.

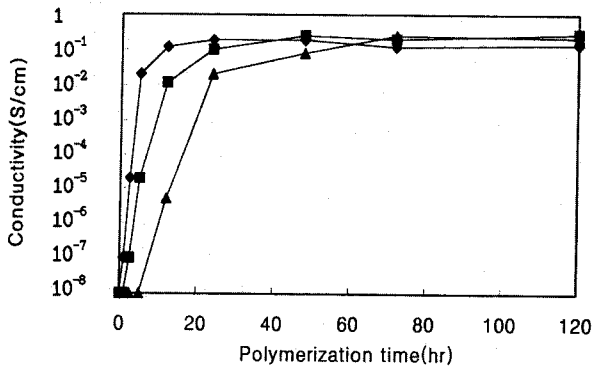


Figure 3. Dependence of the initial oxidant concentrations on the conductivity of the composites. The initial oxidant concentrations of copper persulfate are 3% (▲), 5% (■), and 10%(◆), respectively.

3.2. 개시제 농도의 영향

전도성 복합필름의 합성실험에서 개시제의 농도가 증합속도와 생성된 복합필름의 전기전도도에 미치는 영향을 Figure 3에 나타내었다. 호스트고분자에 산화제 착체(oxidant complex)로 있는 중합 개시제는 산화제의 농도가 증가함에 따라서 주어진 반응시간에서 percolation threshold가 나타나는 시간이 단축이 된다. 복합필름의 전기전도도가 percolation threshold을 지난 후에는 산화제의 농도가 전도성 복합필름의 전기전도도에는 영향을 미치지 않았다. Figure 3에서 나타나는 결과는 호스트고분자에 포함되어 있는 산화제의 농도가 전도성 복합필름의 전기전도도에는 영향을 미치지 않음을 나타낸다. 이것은 전도성 고분자가 호스트고분자 내에서 전도성 네트워크를 형성한 후에는 전도성복합재료 내에 존재하는 전도성고분자의 함량에 영향을 받지 않음을 가리킨다.

3.3. 분광계에 의한 호스트고분자의 반응성의 평가

전도성 복합필름의 반응진행 정도나 복합필름 내에서 전도성 고분자의 함량을 UV-vis 스펙트럼에서 복합필름의 투과도로 평가하였다. Figure 4는 메틸셀룰로스, PVA, 그리고 키토산을 호스트고분자로 사용하여 피롤중기에 노출하여 합성한 복합필름의 UV-vis 스펙트럼에서 550 nm에 나타난 투과도를 중합시간별로 나타낸 것이다. 메틸셀룰로스를 호스트고분자로 하여 기상중합을 시킨 전도성 복합필름의 투과도는 6시간까지는 급격히 감소하는 것을 나타내고 있다(Figure 5). 이것은 6시간 이내 전도성 복합필름이 형성되는 것을 나타낸다. 이에 반하여 PVA나 키토산을 호스트고분자

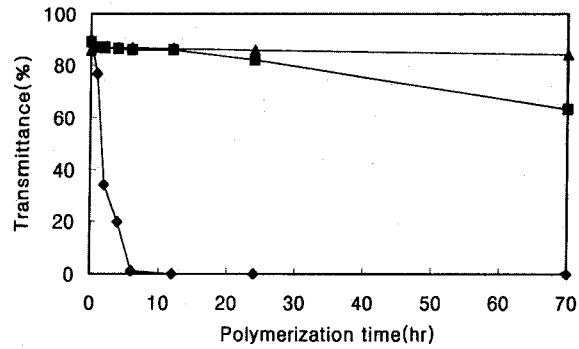


Figure 4. Dependence of transmittance(%) at 550 nm of UV-vis spectrum of composites of PPy/methylcellulose(◆), PPy/PVA (■), and PPy/chitosan(▲), on the polymerization time, respectively.

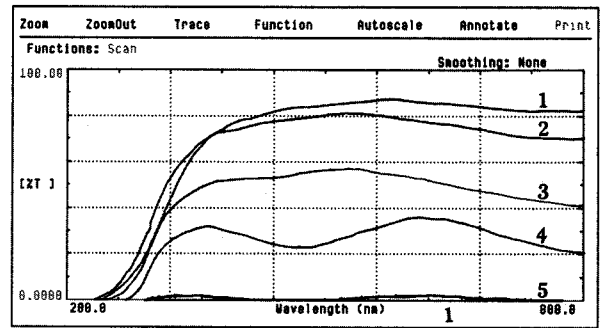


Figure 5. UV spectra of methylcellulose and composites of PPy/methylcellulose. 1 is spectrum of methylcellulose film and 2, 3 and 4 are spectra of composite films prepared from polymerization times of 0.5, 2, 4 and 6 hrs, respectively.

로 하여서 합성한 복합필름은 반응시간이 70시간까지는 뚜렷한 투과도의 변화가 관측되지 않았다. 이것으로 보아 단량체인 피롤은 호스트고분자의 종류에 따라 친화도가 다르면 키토산의 경우에는 피롤중기가 거의 호스트고분자에 거의 흡수되지 않고 있음을 나타낸다. 이것은 Figure 1에서 나타난 결과에서처럼 피롤중기에 대해 호스트고분자가 갖는 친화성은 반응속도에 크게 영향을 미치고 있음을 보여 주고 있다. 피롤중기와 친화도가 우수한 메틸셀룰로스의 경우에는 기상화중합에서 매우 빠른 반응속도를 나타내었고 따라서 짧은 반응시간에 percolation threshold에 도달하였다.

3.4. 열안정성 평가

전도성 복합필름의 열안정성을 각각 산소와 질소 하에서 TGA 분석으로 평가하였다. Figure 6은 질소 하에서 측정된 메틸셀룰로스, 산화제가 포함된 메틸셀룰로스 그리고 이를 호스트고분자로 하여 합성한 전도성복합필름의 각각 TGA 열분석의 결과를 나타내고 있다. 산화제가 포함된 메틸셀룰로스는 160 °C 부근에서부터 열분해에 의하여 중량감소가 나타난다. 산화제가 포함된 메틸셀룰로스의 경우는 반응개시제인 산화제에 의하여 고온에서 산화반응이 촉진되어 호스트고분자의 분해가 빠르게 시작이 된다. 이에 비하여 메틸셀룰로스와 전도성복합필름은 비슷한 경향의 열안정성을 나타내고 있으나 복합재료의 경우 다소간 분해가 늦게 시작이 된다. 질소 하에서 열안정성 실험결과는 복합필름에 있는 전도성 고분자인 PPy가 열안정에 크게 영향을 미치지 않음을 나타내고 있다. 산화제를 포함한 메틸셀룰로스와 전도성복합필름은 370 °C 이상에서

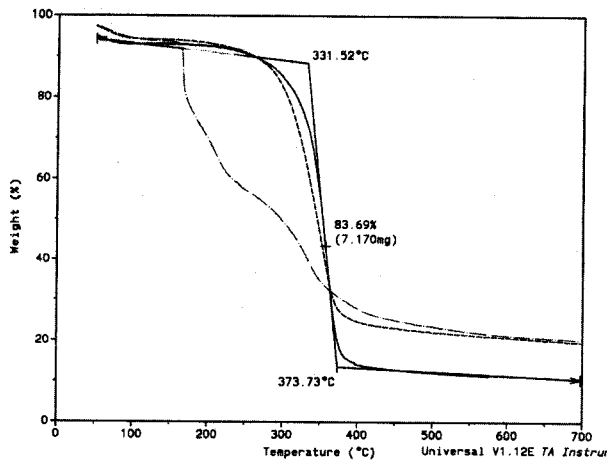


Figure 6. TGA thermograms of methylcellulose(—), methylcellulose containing the oxidant(- · -), and composite of PPy/methylcellulose(- · · -), respectively, under nitrogen flow.

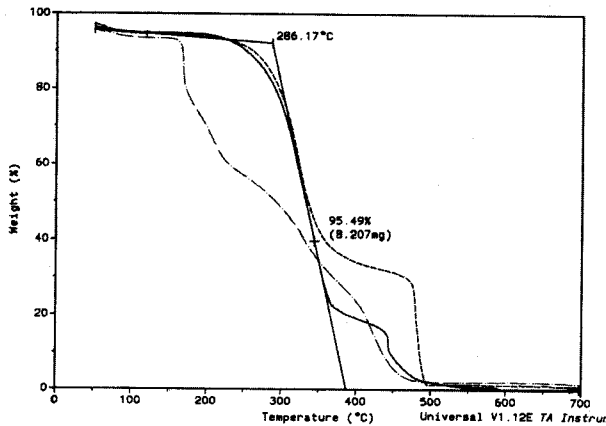


Figure 7. TGA thermograms of methylcellulose(—), methylcellulose containing the oxidant(- · -), and composite of PPy/methylcellulose(- · · -), respectively, under oxygen flow.

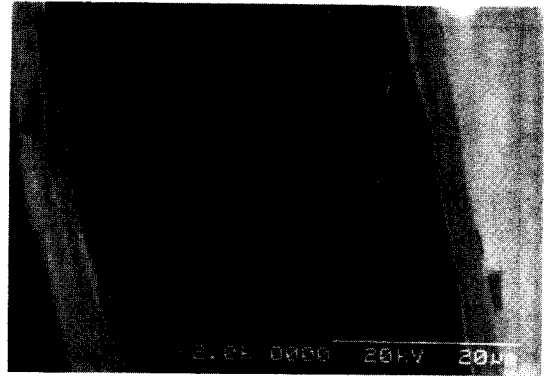
20%의 잔유물의 증량을 보이는 비해서 메틸셀룰로스의 경우는 10%의 잔류증량을 나타낸다.

산소분위기에서 측정된 TGA분석결과를 Figure 7에 나타내었다. 산화제가 포함된 경우 산화제에 의한 열분해가 Figure 6의 경우에서처럼 160 °C에서 급격히 일어났다. 메틸셀룰로스와 전도성 복합필름의 경우에는 대체로 유사한 열안정성을 보이나 복합필름의 경우 산소분위기에서는 복합필름내의 잔류산화제에 의해서 약간 빠르게 분해가 시작이 된다. 300 °C 이상에서 급격히 열분해를 시작하여 400 °C 이상에서 잔류증량이 거의 남아 있지 않다. Figure 6에서처럼 메틸셀룰로스와 복합재료는 유사한 열안정성을 보이는 것으로 보아서 복합재료내에 있는 전도성 고분자 PPy는 복합재료의 열안정성에 영향을 크게 미치지 않고 있음을 나타낸다.

3.5. 전도성 복합필름의 미세구조 연구

호스트고분자와 복합재료의 미세구조를 전자현미경을 이용하여 조사하였다. Figure 8은 메틸셀룰로스와 전도성 복합필름을 저온에서 파괴한 단면을 측정된 결과이다. 복합재료 단면을 반응전의 호스트고분자인 메틸셀룰로스와 비교하면 더 균일하고 간단한 형상을 갖고 있음을 보여주고 있다. 이것은 메틸셀룰로스 내에 경직

methylcellulose



composite(polypyrrole/methylcellulose)

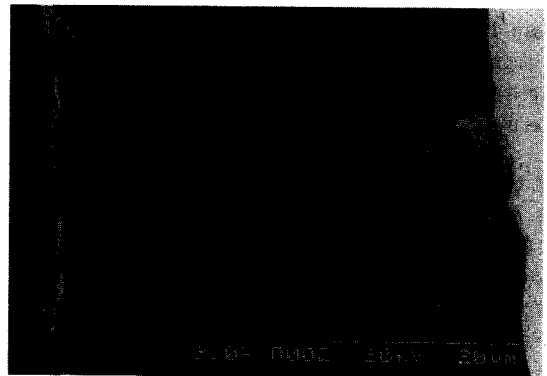


Figure 8. SEM micrographs of methylcellulose (a) and the composite of PPy/methylcellulose (b), respectively.

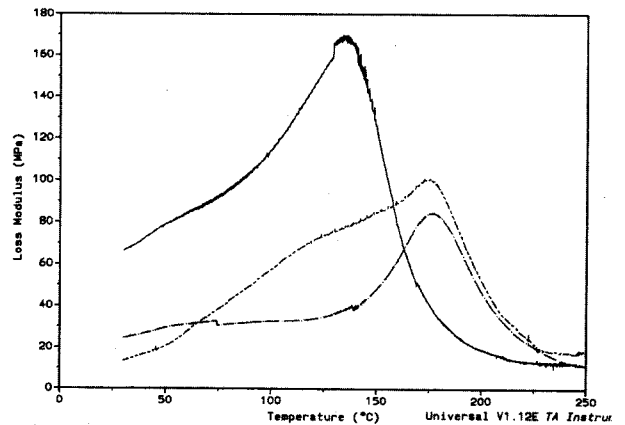


Figure 9. DMA thermogram of methylcellulose(—) and DMA thermograms of composites of PPy/methylcellulose prepared with 5 wt % oxidant(- · -) and 10 wt % oxidant(- · · -), respectively.

한 구조(rigid structure)를 갖고 동시에 기계적 물성이 불량한 PPy가 호스트고분자에 분산된 결과에 기인한다. 이것으로 보아서 전도성복합재료는 PPy에 의하여 복합재료의 기계적 물성이 호스트고분자보다 열악하게 될 수 있음을 가리킨다.

전도성 복합재료와 PPy와의 상용성을 DMA를 이용하여 구조연구를 하였다. Figure 9는 메틸셀룰로스와 전도성 복합필름의 손실모듈러스를 나타낸 것이다. 이때 전도성 복합필름은 각각 5%와 10%의 산화제가 각각 포함된 메틸셀룰로스를 호스트고분자로 하

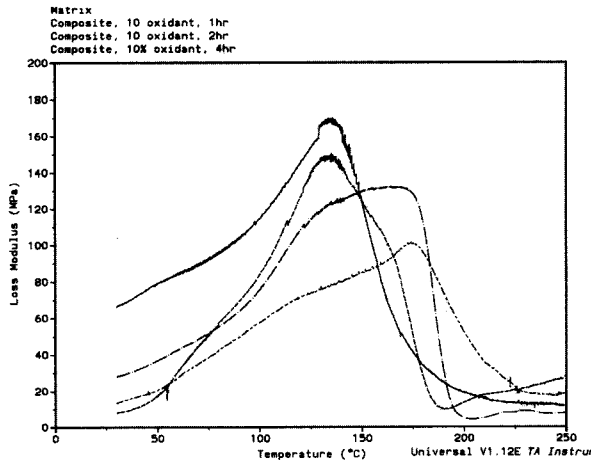


Figure 10. DMA thermogram of methylcellulose(—) and DMA thermograms of composites of PPy/methylcellulose prepared for the polymerization time of 1 hr(---), 2 hr(- · -), and 4 hr(- · · -), respectively.

여서 합성하였다. 메틸셀룰로오스의 손실모듈러스를 나타내는 피크곡선의 온도는 145 °C를 나타내고 이것은 메틸셀룰로오스의 유리전이 온도를 가리킨다. 전도성 복합필름의 경우 손실모듈러스를 나타내는 온도는 호스트고분자와 비교할 때 높게 나타내고 있다. 이것은 경직한 구조를 갖는 전도성 고분자 PPy에 의하여 유리전이온도가 상승되고 있음을 나타낸다. 전도성복합재료의 손실모듈러스의 곡선 폭은 호스트고분자인 메틸셀룰로오즈보다 크게 나타내고 있다. 이것은 복합재료내에서 PPy의 농도가 증가됨에 따라서 상용성이 저하되고 있음을 나타낸다.

Figure 10은 반응시간에 따른 복합재료의 손실모듈러스의 곡선 위치와 폭의 변화를 나타내고 있다. 반응시간이 1시간까지는 손실모듈러스곡선은 호스트고분자인 메틸셀룰로오즈와 비슷하나 반응이 진행됨에 따라서 손실탄성률곡선의 위치와 폭이 커지는데 이것은 경직한 구조를 갖는 PPy에 의하여 복합재료의 손실모듈러스의 위치가 높은 온도에서 나타나고, 호스트고분자 내에서 PPy의 함량이 증가함에 따라서 호스트고분자와 PPy사이에서 상용성이 저하되고 있음을 가리키고 있다.

3.6. 전도성 복합필름의 기계강도 측정

메틸셀룰로오즈를 호스트고분자로 하여 제조한 전도성 복합필름의 기계강도의 변화를 측정하기 위하여 인장강도를 측정하였다. Figure 11은 메틸셀룰로오즈, 산화제가 포함된 메틸셀룰로오즈 그리고 전도성 복합필름의 인장강도를 측정된 결과이다. 산화제가 포함된 메틸셀룰로오즈의 인장강도는 산화제의 농도가 증가함에 따라서 인장강도는 감소한다. 전도성복합재료의 경우에도 산화제가 많이 포함된 메틸셀룰로오즈로부터 합성된 복합재료의 인장강도가 감소한다. 메틸셀룰로오즈의 인장강도와 비교하여 전도성 복합필름의 인장강도가 낮은 것은 중합시 메틸셀룰로오즈에 있는 산화제 함량이 증가함에 따라서 생성된 PPy 양이 증가하고 이것은 복합재료내에서 PPy와 메틸셀룰로오즈의 두상간 상분리를 초래하여 전도성복합재료의 물성의 저하를 가져오게 한다.

4. 결 론

기상중합방법을 이용하여 전도성 복합필름을 제조하였다. 메틸셀룰로오즈는 PVA나 키토산등 다른 친수성고분자와 비교할 때 피롤링기에 높은 친화성을 갖고 있어서 호스트고분자로 사용하여 전도성

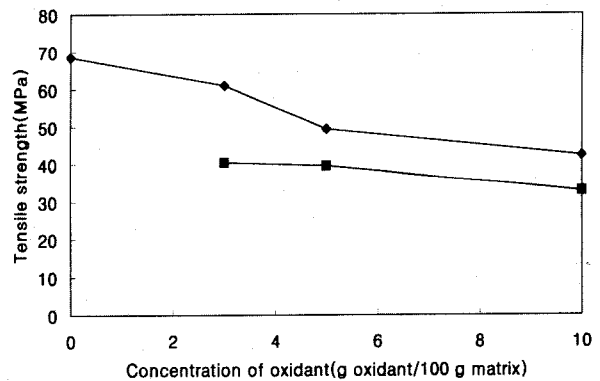


Figure 11. Tensile strength of methylcellulose(◆) and composites of PPy/methylcellulose(■), respectively.

복합필름을 기상중합으로 합성할 때 중합속도가 빠르고 전기전도도($\sim 10^{-1}$ S/cm)가 높은 전도성 필름을 제조하였다. 기상중합법으로 합성된 전도성 복합필름은 낮은 문턱 값(threshold value)을 갖고 있어서 PPy에 의한 물성을 감소시킨다. DMA와 전자현미경분석결과로 볼 때 경직한 구조를 갖는 PPy는 전도성 복합재료의 유리전이온도를 증가시키며, 호스트고분자인 메틸셀룰로오즈와 부분적인 상용성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. A. G. MacDiamond, H. L. Hang, J. K. Avlyanov, and A. J. Epstein, *Mat. Rec. Soc. Symp. Proc.* **413**, 3 (1996).
2. M. S. Freund and N. S. Lewis, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **92**, 2652 (1995).
3. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa and G. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 635 (1979).
4. K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Ravolt and G. B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 854 (1979).
5. R. E. Myers, *J. Electron. Mater.*, **15**, 61 (1986).
6. S. Machida and S. Miyata, *Synth. Met.*, **31**, 311 (1989).
7. R. V. Gregory, W. C. Kimbrell, and H. H. Kuhn, *Synth. Met.*, **28**, C823 (1989).
8. E. Ruckenstein and J. S. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 525 (1991).
9. C. Li. And Z. Song, *Synth. Met.*, **40**, 23 (1991).
10. M. De Paoli, R. J. Waltman, A. F. Diaz, and J. J. Bargon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, Ed. **23**, 1685 (1985).
11. S. E. Lindsey and G. B. Street, *Synth. Met.*, **10**, 67 (1984).
12. H. T. Chiu, S. J. Lin, and C. M. Huang, *J. Appl. Electromech.*, **22**, 358 (1992).
13. Y. Fu, D. R. Palio, C. Erkey, and R. A. Weiss, *Macromolecules*, **30**, 7611 (1997).
14. F. He, M. Omoto, T. Yamamoto, and H. Kise, *Nippon Kagaku Kaishi*, **3**, 296 (1993).
15. T. Ojio and S. Miiyata, *Polym. J.*, **18**, 95 (1986).
16. M. M. Castiio-Ortega, M. B. Inoue, and M. Inoue, *Synth. Met.*, **28**, C65 (1989).
17. M. B. Inoue, E. F. Velazque, and M. Inoue, *Synth. Met.*, **24**, 223 (1988).
18. M. Omastova, S. Kosina, J. Pionteck, A. Janke, and J. Pavlinec, *Synth. Met.*, **81**, 49 (1996).