

Poly(acrylonitrile-co-butadiene) Rubber/Polypyrrole 전도성 복합체의 제조와 전기적 성질에 관한 연구

정 미 옥 · 허 양 일 · 이 완 진[†]

전남대학교 공과대학 응용화학부

(2000년 6월 28일 접수)

A Study on the Preparation of NBR/Polypyrrole Conducting Composites and Their Electrical Properties

Mi-Ok Jung, Yang-Il Huh and Wan-Jin Lee

Faculty of Applied Chemistry, College of Engineering,

Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received June 28, 2000)

요약 : Host polymer인 poly(acrylonitrile-co-butadiene) (NBR)과 전도성 고분자인 polypyrrole (PPY)과의 복합체를 유화 중합법으로 제조하였다. 여러 가지의 유화제 중에서 dodecyl sodium sulfate (DSS)를 사용하여 중합하였을 때 복합체의 전기전도도가 가장 높게 나타났다. 복합체 필름은 압축성형법으로 제조되었으며 복합체의 전기전도도는 전도성고분자의 함량과 온도에 따라 4단자법으로 측정되었다. 제조된 복합체의 전기전도도는 PPY 함량이 25 wt %일 때 1.17 S/cm까지 증가되었으며 percolation threshold는 PPY의 함량 15 wt %근처에서 나타났다.

ABSTRACT : The conducting composites were prepared by emulsion polymerization with poly(acrylonitrile-co-butadiene) (NBR) as a matrix and polypyrrole (PPY) as a conducting polymer. Among several surfactants, the electrical conductivity of the composite which was polymerized by dodecyl sodium sulfate (DSS) was the best. The film of composite was prepared by compression molding. The electrical conductivity was measured by 4 probes method as a function of PPY and temperature. When the content of PPY was 25 wt%, the electrical conductivity of composite was increased up to 1.17 S/cm. The percolation threshold showed at the vicinity of 15 wt% PPY content.

Keywords : conducting composite, poly(acrylonitrile-co-butadiene), polypyrrole, emulsion polymerization.

I. 서 론

Polyacetylene, polyaniline, polypyrrole (PPY)

등과 같이 주쇄에 공액이중결합 구조를 가진 고분자들은 AsF₅, I₂, HCl, FeCl₃ 등으로 doping하면 높은 전기전도도를 부여할 수 있게 됨으로써 전기·전자 분야에서 그 응용이 증대되어지고

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

있다. 현재 전도성 고분자는 전지재료, 대전 방지재료, 전자파 차폐재료로써 다양한 산업분야에서 이용되어지고 있다.¹⁻⁸ 이러한 전도성 고분자는 전기화중합법⁹과 화학산화중합법¹⁰으로 비교적 간단하게 합성되어지나 일반 고분자와 비교하여 성형 가공성, 용해성 등의 물리적 성질이 열등하여 산업적으로 널리 응용되기 어려운 문제점을 지니고 있다.¹¹⁻¹³ 이런 문제점을 해결하기 위한 연구 중에서 가장 활발히 연구되어지고 있는 분야는 물성을 향상시키고 적당한 전기전도도를 가지게 하는 전도성 고분자 복합체 제조에 관한 연구들이다.¹⁴⁻¹⁶

전도성 고분자와 일반 고분자와의 복합체 제조는 blending에 의한 solution casting 또는 압축성형법, 고분자 필름의 계면에서 단량체를 산화중합시키는 용액 침지법, 전도성 고분자의 단량체를 host polymer에 직접 도입시키는 유화중합법, 절연성 고분자 입자에 전도성 고분자를 코팅하는 방법 등이 있다.¹⁷⁻²⁵ Casting법은 전도도 향상에는 어느 정도 성과를 보이나 균일한 물성을 가지는 박막을 제조하기 어렵고 대량생산에 어려움이 있으며, 용액 침지법은 기계적 성질은 우수하나 단량체가 모체 고분자에 침투하는 양이 한정되어 전기전도도가 비교적 낮은 편이고 제조과정이 번거롭다는 단점을 지니고 있다.²⁶ 그러나 유화중합법은 전도성고분자를 화학적 산화에 의해 복합재료 내부에 균일하게 분산시켜 전기전도도를 향상시킬 수 있다. 이는 산화제를 이용한 화학적 중합이므로 에너지 비용의 절감, 대량생산 등의 장점을 가지고 있다.²⁷

Natural rubber, styrene-butadiene rubber, poly (acrylonitrile-co-butadiene) (NBR) 등은 자동차 산업 분야 등에서 가황 등을 이용하여 사용되고 있는 대표적인 elastomer이다. 특히 NBR은 주 사슬에 나이트릴기를 가지고 있어 유일하게 극성효과를 지니고 있어 전도성복합체의 matrix로 사용이 요구되어 질 수 있으며, 전지 분야의 고체 전해질로서의 사용이 요구되고 있다.

현재 전기·전자 분야에서는 이들 재료에 금속 분말, 카본블랙 등을 분산시켜 전도성복합체를 제조하여 전선 커넥터, 센서 등을 제작하여 사용하고 있지만, 불투명하고 최소 최적 혼합비(percolation threshold) 임계값이 높은 단점을 지니고 있어 제조방법 및 전기적 특성을 향상시키기 위한 방법이 요구되고 있다. PPY 등의 전도성고분자를 사용하는 전도성복합체는 전자산업에서 요구되는 전자파 차폐의 요구를 충족시켜줄 뿐만 아니라 투명한 전기전도성 코팅을 할 수 있으며, 유화중합법 등에 의하여 혼화성을 증가시켜 전기전도도를 증가시킬 수 있다.

본 연구에서는 elastomer 중 저온에서 유연성 및 aging 효과가 좋으며, 비교적 높은 온도에서 acrylonitrile의 함량에 따라 열저항성이 양호하고, nitrile 기에 의하여 극성 효과를 나타내는 NBR과 pyrrole 단량체 및 이온성 또는 비이온성의 여러 가지 유화제를 사용하여 NBR/PPY 전도성복합체를 유화중합법에 의해 제조하였다. 열 압축성형에 의하여 제조된 복합체 필름은 4 단자법에 의해 -196~160°C의 온도범위에서 PPY 함량에 따라 전기전도도를 측정하였다. 아울러 전도성복합체의 기계적성질을 알아보기 위하여 인장강도를 측정하였으며, 전도성 복합체 내에서 PPY의 착체의 분산성을 알아보기 위하여 복합체의 morphology를 SEM으로 관찰하였다.

II. 실험

2.1. 실험재료

본 실험에서 사용된 NBR은 (주)금호의 KNB 35L로 acrylonitrile 함량이 35 wt%이다. 전도성 고분자 단량체인 pyrrole은 Acros사(순도 99%)의 시약이고, 산화제와 dopant로 사용된 FeCl₃는 Kanto Chemical사(순도 97%)의 제품이다. 용매로는 Yakuri Pure Chemicals사의 톨루엔을 사용하였고 유화제로는 dodecyl benzene sulfonate (DBS), dodecyl sodium sulfate (DSS), Tween 80

과 Span 80을 각각 사용하였다. 여기에서 DSS (HLB=40)와 DBS(HLB=11.7)는 이온성 유화제이며, Tween 80(HLB=15.0)과 Span 80(HLB=4.3)은 비이온성 유화제이다.

2.2. 복합체 제조

먼저 NBR 5g을 톨루엔 50ml에 유화제(0.021 g/ml)²⁸와 함께 넣고 용해시켰다. 이 용액에 산화제 FeCl₃를 단량체 pyrrole에 대해서 몰비로 pyrrole : FeCl₃=1 : 2.2²⁵로 취한 후 20ml의 증류수에 녹여 서서히 적하시켰다. 30분 후 단량체인 pyrrole을 NBR에 대해서 5, 10, 15, 20, 25 wt%로 각각 취해서 10ml의 톨루엔에 희석시켜 적하시켰다. 반응은 상온에서 6시간 동안 진행되었으며, 반응 완료 후 과량의 메탄올로 세척액이 투명해질 때까지 세척하여 건조하였다. 완전히 건조된 복합체는 150℃, 3000psi로 hot pressing하여 필름을 제조하였다.

2.3. 전기전도도 측정

전기전도도는 4단자법에 의하여 측정하였다. 제조된 필름은 1cm×1.5cm 크기로 절단한 후, 4단자는 균일한 간격으로 silver wire를 silver paste로 부착시켜 만들었다. 전기전도도는 PPY 함량에 따라 -196~160℃의 온도 범위에서 측정하였다.

2.4. 기계적 성질

인장강도를 측정하여 전도성 고분자 복합체의 기계적 성질을 알아보았다. 측정 기기는 Instron (Uniframe TC-55, Satec System, U.S.A)을 사용하였고, ASTM D638 규격에 의해 측정하였다. 이때 load cell은 200N으로 하였다. 측정 data는 실온에서 3회 측정하여 평균값을 취하였다.

2.5. FT-IR, UV-VIS 분석

적외선 분광분석기(FT-IR spectrometer, Uni-

cam Co. Mattson 1000)를 사용하여 화합물의 구조를 확인하고 UV-VIS(Hitachi, U-3501)을 이용하여 PPY의 doping 여부를 확인하였다.

2.6. Morphology 조사

전도성 고분자 복합체의 분산성을 조사하기 위해 시편의 단면을 살펴보았다. 주사 전자 현미경(SEM; Jeol Co. JSM-5400)을 이용하여 배율은 1000배로 하고 가속 전압 35KV를 인가하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1 Polypyrrole의 FT-IR, UV-VIS 분석

NBR/PPY 복합체의 FT-IR 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. PPY의 NH의 stretching peak는 3450cm⁻¹와 1420cm⁻¹에 나타났으며, C-N stretching peak는 1170cm⁻¹에서 확인 할 수 있었다. NBR의 CH의 stretching peak는 2920cm⁻¹에서 나타났고, CH₂의 stretching peak는 2840cm⁻¹에서 나타났으며, CH₂의 bending peak는 1450cm⁻¹에서 나타났다. 또한, NBR의 C≡N stretching peak는 2230cm⁻¹에서 확인 할 수 있었다. Fig. 2는 UV-VIS 분석 결과로써 π-π*전이, polaron 흡수 peak를 각각 410과 850nm에서 확인함으로써 FeCl₃에 의한 PPY의 doping을 확인하였다.

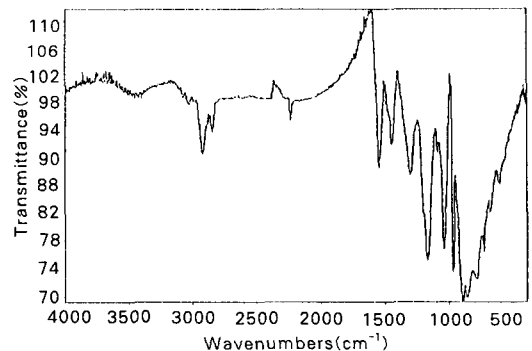


Fig. 1. FT-IR spectra of NBR/PPY (20 wt% PPY).

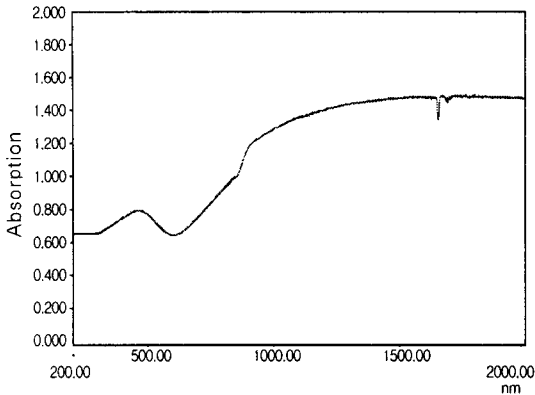


Fig. 2. UV-VIS spectra of NBR/PPY (20 wt% PPY) in toluene.

3.2. 유화제 종류에 따른 전기전도도

Table 1은 유화중합 시 친수성-소수성을 정량적으로 표시하는 hydrophile-lipophile balance value (HLB 값)으로 구분되는 유화제의 종류에 따른 NBR/PPY (20 wt% PPY) 전도성복합체의 전기전도도 값을 나타내었다. 여기에서 HLB 값이 13 이상이면 물에 투명하게 용해되지만, 그 이하가 되면 물에 대한 용해성이 나빠져서 탁해지거나 침전되었다. 그러므로 HLB 값은 친수성의 정도를 나타낸다. DSS, DBS와 같은 이온성 유화제를 사용했을 경우, 같은 함량의 PPY에서 비교적 높은 전기전도도를 보이고, Tween 80, Span 80과 같은 비이온성 유화제의 경우에는 아주 낮은 전기전도도를 보인다. 또한 친수성 유화제를 사용했을 경우가 소수성 유화제를 사용했을 때 보다 높은 전기전도도를 보였다. 가장 높은 전기전도도를 보이는 복합체는 이온성 이면서 친수성이 매우 큰 DSS 유화제를 유화중합에 사용한 경우이다. 이는 HLB 값이 40인 친수성·이온성 DSS 유화제를 사용하였을 경우 전도성고분자인 pyrrole 단량체가 중합되는 과정에 있어서 NBR 입자와 혼화성이 증가되어 잘 분산되었기 때문이다. 반면에 HLB 값이 4.3인 비이온성·소수성 유화제인 Span 80을 유화중

합에 사용하였을 경우 전기전도도는 매우 낮았다. 이는 유화중합 시 NBR과 PPY 사이의 혼화성이 좋지 못하여 분산도가 매우 떨어졌기 때문이다. 전기전도도를 비교하여 보면 DSS의 경우 전기전도도는 2.26×10^{-1} S/cm이고, Span 80을 사용하였을 경우 7.1×10^{-6} S/cm으로 전기전도도의 차이는 5 order를 보였다. 부연하면, 전도성 복합체를 제조하는 경우에 있어서 서로 비상용성인 NBR과 PPY와의 경우에 있어서도 혼화성의 증대는 전기전도도에 매우 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

Table 1. Effect of the Surfactant (20 wt% PPY)

	DSS	DBS	Tween 80	Span 80
Type	anionic	anionic	nonionic	nonionic
The value of HLB	40	11.7	15.0	4.3
The electrical conductivity of composite (S/cm)	2.26×10^{-1}	3.7×10^{-2}	1.36×10^{-5}	7.1×10^{-6}

3.3. Polypyrrole 함량에 따른 전기전도도

본 실험에서는 산화제인 $FeCl_3$ 의 양을 pyrrole의 조성에 따라 중합의 최대치가 되는 2.2 molar ratio²⁵로 일정하게 하였으며 또한 중합시간은 중합의 포화값에 이르는 6시간으로 하였다. Fig. 3은 HLB 값이 40인 이온성·친수성 유화제인 DSS를 사용하여 제조된 전도성 복합체의 PPY 함량에 따른 전기전도도를 측정된 결과이다. 이의 결과는 PPY 함량에 따라 전기전도도가 증가함을 보인다. PPY의 함량이 15 wt%로 증가할 때 전기전도도는 1.4×10^{-2} S/cm까지 증가하다가 PPY 함량이 25 wt% 이상에서는 전기전도도가 1.17 S/cm의 일정한 포화값에 접근함을 알 수 있었다. PPY 함량이 15 wt% 근처에서는 최소 최적 혼합비(percolation threshold)에 의해, PPY 구상입자들이 3차원적으로 연결되어

분자간의 전자기동이 원활해져 전기전도도가 갑자기 증가하였다.

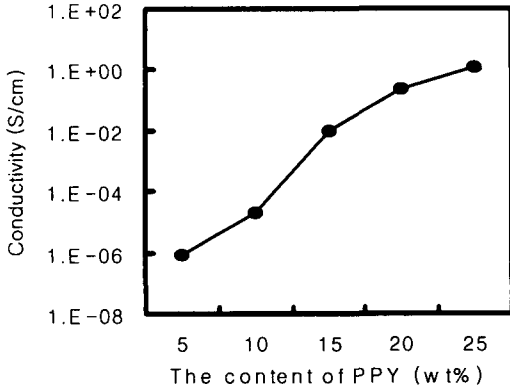


Fig. 3. Change of electrical conductivity as a function of the contents of PPY in NBR /PPY composites.

3.4. 전기전도도의 온도 의존성

산화중합된 전도성고분자의 전기전도도는 일반적으로 반도체의 특성을 나타내어 금속 또는 절연체와는 다른 온도의존성을 나타낸다. 전기전도도 σ 는 $\sigma = nq\mu$ 로 나타낼 수 있다. 여기에서 n 은 전자밀도, q 는 전하량, μ 는 전자의 이동도를 나타낸다. 전도성고분자는 도핑에 의하여 분자간의 전자기동이 가능하게 된다. 대부분의 전도성 고분자는 고온에서 가공되고 사용되기 때문에 고온에서 안정해야 한다. 사용된 고분자의 유리전이 온도와 용점에 따라 시편의 물성이 급격히 변화하게 되는데 이러한 열적 안정성과 온도증가에 따른 전기전도도의 변화는 전도성 고분자 복합체의 중요한 성질 중의 하나이다. 전도성 고분자의 전기전도도는 일반적으로 반도체의 특성을 나타내며 금속 또는 절연체와는 다른 온도의존성을 나타낸다. Fig. 4는 DSS 유화제를 사용하여 제조된 전도성 복합체의 전기전도도를 PPY 함량에 따라 -196~20°C의 저온영역에서 측정된 결과이다. 보통 저온영역에서

의 전도성 복합체의 전기전도도는 전하 수송 모델인 hopping 현상에 의하여 다음과 같은 온도지수 함수로 표현할 수 있다.²⁹

$$\sigma(T) \propto \exp(-\alpha T^x)$$

여기에서 x 는 온도지수를 나타낸다. Fig. 4는 x 가 1/2일 때 온도가 증가함에 따라 전기전도도가 거의 선형적으로 증가함을 보여주고 있다. 저온에서의 전기전도도는 온도가 증가함에 따라 전자밀도와 전자의 이동도가 증가하므로 전기전도도가 급격히 증가하는 경향을 보여준다. 그러므로 산화중합된 PPY의 복합체의 전기전도도는 온도의존성이 매우 강함을 나타낸다. 이러한 결과는 PPY가 무질서하게 3차원적으로 분포되어 있는 불균일 구조 또는 coulomb 상호작용이 고려된 결과라고 해석되어진다.³⁰

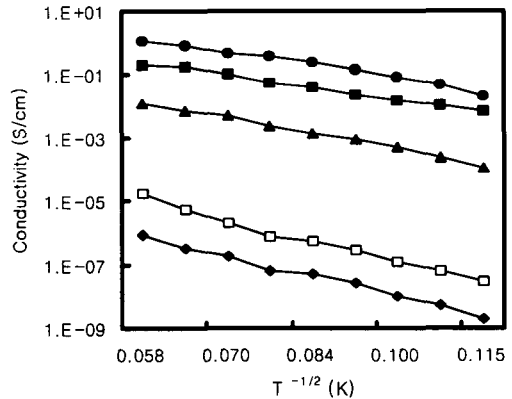


Fig. 4. Change of electrical conductivity of composites between -196°C and 20°C :
 ● : 25 wt% PPY, ■ : 20 wt% PPY,
 ▲ : 15 wt% PPY, □ : 10 wt% PPY,
 ◆ : 5 wt% PPY.

Fig. 5는 DSS 유화제를 사용하여 제조된 전도성 복합체의 전기전도도를 PPY 함량에 따라 20~160°C의 영역에서의 전기전도도를 측정된 것이다. 대체적으로 상온에서 약 120°C 영역에서

는 온도가 증가함에 따라 전기전도도는 일정한 값을 보였다. 이는 온도가 증가함에 따라 전자의 밀도는 증가하지만 전자의 이동도는 감소하기 때문에 전기전도도는 거의 변화하지 않음을 알 수 있었다. 그러므로 고온에서 PPY 복합체의 전기전도도는 온도의존성이 비교적 작음을 알 수 있었다. 그러나 약 120°C 이상에서는 온도가 증가함에 따라 약간의 전기전도도의 증가를 보여주는데 이러한 현상은 매트릭스인 NBR이 무정형의 구조를 가지고 있어 온도가 상승함에 따라 복합체의 구조가 더욱 유연해져서 전자의 이동이 원활해졌기 때문인 것으로 생각된다.

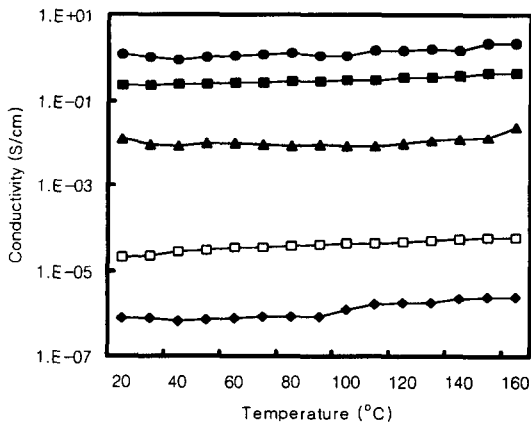


Fig. 5. Change of electrical conductivity of composites between 20°C and 160°C :
 ● : 25 wt% PPY, ■ : 20 wt% PPY,
 ▲ : 15 wt% PPY, □ : 10 wt% PPY,
 ◆ : 5 wt% PPY.

3.5. 기계적 성질

전도성 고분자는 전기적 성질은 우수하지만 가공성, 유연성 등의 기계적 성질이 취약하여 그 사용범위가 매우 제한적이다. 이들의 응용성을 향상시키기 위해 NBR과의 복합체를 제조하여 기계적 특성을 살펴보았다. 여기에서 NBR은 가황이 되지 않은 시료이다. Fig. 6은 복합체의 PPY의 함

량에 따른 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. PPY가 첨가되지 않은 순수 NBR은 성형을 할 수 없었다. PPY가 5 wt% 함유된 복합체는 인장강도가 약 1 MPa였으며, 이는 PPY의 입자밀도가 작아 분산상으로서 분포되어 있을 뿐이므로, 복합체에 free volume이 많은 무정형 고분자의 NBR이 연속상으로 작용함으로써 인장강도의 증가는 미흡하였다. PPY가 10 wt% 함유된 복합체의 인장강도는 약 3 MPa까지 증가하였다. 그 이유는 PPY는 강화제로서 작용할 뿐 아니라 Coulombic interaction을 유발시켜 기계적 물성이 향상된 것으로 생각된다. PPY가 15 wt% 이상에서는 PPY의 함량이 많아짐으로써 전도성복합체의 취성이 증가하여 기계적 물성은 감소하였다.

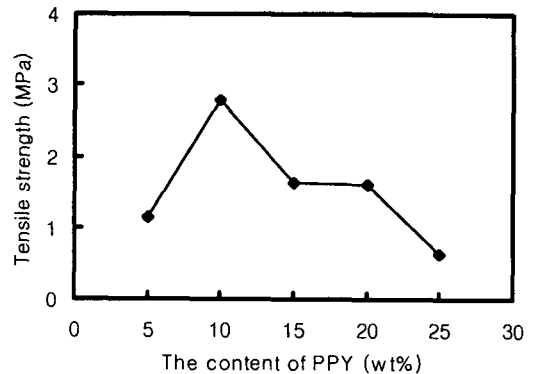


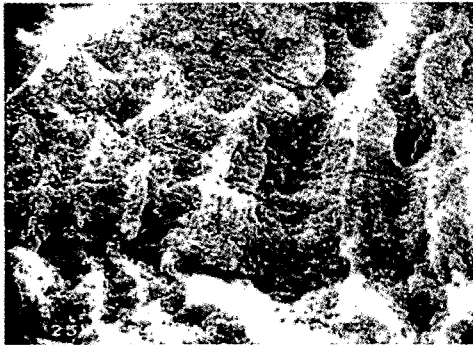
Fig. 6. Tensile strength of NBR/PPY composite films.

3.6. Morphology 조사

PPY가 NBR인 matrix에 어떤 구조의 형태로 형성되었는지 조사하기 위하여 전자 주사현미경을 사용하여 PPY/NBR 복합체 단면을 관찰하였다. Fig. 7은 NBR과 PPY 함량에 따라 제조된 복합체 단면의 전자 주사현미경 사진이다. Fig. 7의 (a)는 5 wt% PPY의 복합체로서 입자의 밀도가 작아 분산상으로서 NBR 속에 박혀 있음을 알 수 있다. 이는 PPY 입자간의 3차원적 망상



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. SEM micrograph of electrical conducting composites : (a) NBR/PPY (5 wt% PPY), (b) NBR/PPY (15 wt% PPY), (c) NBR/PPY (20 wt% PPY).

구조를 연결할 수 없어 전기전도도의 저하를 초래하게 된다.

그러나 순수 NBR과 비교하여 PPY의 입자들

이 NBR에 분포하게 되어 기계적 물성은 약간 증가하였다. Fig. 7의 (b)와 (c)는 PPY의 함량이 15 wt%와 20 wt%의 시편의 SEM 단면사진이다. 이는 전도성 복합체 내에 PPY 입자가 최소 최적 혼합비(percolation threshold) 이상의 함량으로 존재하게 됨으로서 3차원적인 망상구조를 갖게 되는 형상을 보여준다. 따라서 전기전도도는 증가하게 되고 기계적 물성은 감소하는 경향을 나타낸다.

IV. 결 론

PPY 함량에 따라서 NBR/PPY 복합체를 유화 중합에 의해 제조한 후, 압축성형을 함으로써 필름으로 제조하였다. 제조된 전도성 복합체의 시편으로부터 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) NBR/PPY 복합체의 전기전도도는 PPY 함량이 25 wt%일 때 1.17 S/cm의 값을 나타냈으며 PPY 함량이 약 15 wt% 정도에서 percolation threshold를 보였다.

2) 저온영역에서 전도성 복합체의 온도의존성을 나타내는 온도지수는 1/2이었다. 이는 PPY 착체가 3차원적인 망상구조를 형성함으로써 전하가 hopping에 의해 수송된 결과라고 해석할 수 있다.

3) 고온영역에서 온도가 증가함에 따라 전기전도도는 약간 증가하였다. 온도가 증가함에 따라 전자 이동이 원활해졌기 때문인 것으로 생각된다.

4) NBR/PPY 복합체의 인장강도는 PPY 함량이 10 wt%에서 최대로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 전남대학교 학술연구비의 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Tsutsumi, M. Araki, K. Onimura and T. Oishi, *Synth. Met.*, **97**, 53 (1998).
2. T. J. Skotheim, "Handbook of Conducting Polymer", Marcel Dekket, N. Y. (1968).
3. F. Leroux, B. E. Koene and L. F. Nazar, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L181 (1996).
4. J. G. Killian, B. M. Coffey, F. Gao, T. O. Poehler and P. C. Searson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 936 (1996).
5. M. Morita, S. Miyazaki, M. Ishikawa and Y. Matsuda, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L3 (1995).
6. Z. Qi, M. C. Lefebvre and P. G. Pickup, *J. Electroanal. Chem.*, **145**, 9 (1998).
7. M. C. Lefebvre, Z. Qi and P. G. Pickup, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2054 (1999).
8. A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin and J. F. Fauvarque, *J. Power Sources*, **80**, 142 (1999).
9. M. Tsutomu, D. Hidehara and K. Takahiro, *The Chem. Soc. of Jpn.*, 1 (1990).
10. R. B. Bjorklund and I. Lundstrom, *J. Electron. Mater.*, **13**, 211 (1984).
11. J. Laska, K. Zak and A. Pron, *Synth. Met.*, **84**, 117 (1997).
12. D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shachlette, R. R. Chance and R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1505 (1979).
13. H. Goto, K. Akagi, H. Shirakawa, S. Y. Oh and K. Araya, *Synth. Met.*, **71**, 1899 (1995).
14. O. Niwa and T. Tamamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 817 (1984).
15. S. Yang and E. Ruckenstein, *Polym. Commun.*, **31**, 275 (1990).
16. E. Benseddik, M. Marhlonki, J. C. Bernede, S. Lefant and A. Pron, *Synth. Met.*, **72**, 237 (1995).
17. W. J. Lee and H. Y. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**, 979 (1998).
18. W. J. Lee and Y. J. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 287 (1999).
19. W. J. Lee, Y. J. Kim and S. Y. Kaang, *Synth. Met.*, **113**, 237 (2000).
20. B. H. Jeon, S. Kim, M. H. Choi and I. J. Chung, *Synth. Met.*, **104**, 95 (1999).
21. H. Zhang and C. Li, *Synth. Met.*, **44**, 143 (1991).
22. C. D. G. Minto and A. S. Vaughan, *Synth. Met.*, **81**, 81 (1996).
23. C. Y. Yang, M. Reghu, A. J. Heeger and Y. Cao, *Synth. Met.*, **79**, 27 (1996).
24. W. J. Lee and H. Y. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 281 (1999).
25. Y. J. Kim, N. I. Kim and W. J. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 923 (1999).
26. D. K. Shin, J. Cho and Y. Lee, *Polymer (Korea)*, **21**, 161 (1997).
27. K. Yoshino, X. H. Yin, S. Morita, Y. Nakanishi, S. Nakagawa, H. Yamamoto, T. Watanuki and I. Isa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 979 (1993).
28. Y. Sun and E. Ruckenstein, *Synth. Met.*, **72**, 261 (1995).
29. M. Reghu, Y. Cao and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **65**, 167 (1994).
30. Z. H. Wang, C. Li, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1745 (1991).