

## Dodecylbenzenesulfonic acid로 도핑된 Polyaniline/Epoxy 블렌드 코팅의 부식 억제 특성

조 정 환·허 재 훈\*·오 응 주\*  
고신대학교 화학과, 명지대학교 화학과\*

### Corrosion Inhibiting Characteristics of Dodecylbenzenesulfonic Acid Doped Polyaniline/Epoxy Blend Coating

Jeong Hwan Cho, Jae Hoon Huh\*, Eung Ju Oh\*

Department of Chemistry, Kosin University, Pusan, 149-1, Korea

\*Department of Chemistry, Myongji University, Yongin, Kyonggi-Do 449-728, Korea

Dodecylbenzenesulfonic acid doped polyaniline (EB-DBSA)/epoxy blends were prepared for corrosion prevention application of iron by adding an epoxy resin to EB-DBSA/toluene solution. The excess amounts of the dopant were introduced to increase solubility in organic solvents. The molar ratios of EB to the dopant chosen in this work were 1:2 and 1:4, respectively. The cyclic voltammograms of the blend coatings on a platinum electrode were similar to that of pure polyaniline, but somewhat distorted due to residual resistance of the coating. The experimental results of potentiodynamic polarization measurements showed that the corrosion potential for iron coated with EB-DBSA/epoxy blend shifted to more positive than that of a bare iron electrode. Reduced current densities at the anodic region strongly demonstrated that the EB-DBSA/epoxy blend coating can be utilized as good protective barriers for irons in corrosive environments. Scanning electron microscopy (SEM) images also supported the results of the electrochemical corrosion experiments.

*Keywords : EB-DBSA/epoxy blend, coating, corrosion inhibition, cyclic voltammetry, potentiodynamic polarization, anodic region, corrosion current*

#### 1. 서 론

금속의 부식은 그 표면에서 일어나는 전기화학적 산화-환원 반응의 결과이다. 현대 문명사회의 근간을 이루는 산업 시설, 교통통신 설비와 장치, 그리고 건축물의 주요 재료인 각종 금속 재료들이 부식으로 인하여 손상될 경우 막대한 경제적 피해와 함께 안전 사고로 인한 인명 손실의 위협에도 직면하

게 된다. 이러한 부식을 방지하기 위하여 종래에는 유기, 무기 화합물, 실리콘, 금속 코팅과 같은 방식 코팅이 금속의 부식방지에 널리 사용되어왔다. 그 중 유기물 코팅은 질량이동, 전자기동에 대한 활성화 장벽, 부식 억제제를 위한 기질로서 역할을 한다. 이러한 부도체인 유기물 코팅에 전도성을 부여하기 위해서 종래에는 graphite, 염, 반도체영역의 전기전도성을 갖는 금속산화물, 금속분말과 같은 물

질을 첨가하는 방법들이 사용되었다. 하지만, 최근에는 열적, 화학적 안정성을 갖는 경량의 전도성고분자를 이용하여 기존의 절연성 고분자 및 그 블렌드에 전도성을 부여할 수 있는 새로운 방법이 개발되고 있다.

유기고분자인 polyacethylene이 전기전도성을 갖는다는 사실이 1970년대 말에 발견된 이후로 다양한 전도성고분자 물질들이 개발되어 왔으며 polyaniline(PANI), polypyrrole(PPy), polythiophene, poly(*p*-phenylene)과 같은 물질들은 오랫동안 많은 연구자들에 의해 광범위하게 연구되고 있는 대표적인 전도성고분자 물질들이다. 부식 방지용 물질로서 PANI의 가능성은 1981년 Mengoli에 의해 처음 발표되었으며,<sup>1)</sup> 1990년대 이후로 활발한 연구가 진행되고 있다.<sup>2-7)</sup> 최근에는 전도성고분자가 chromate와 같은 중금속 부식억제제를 대체할 수 있는 유력한 환경친화성 부식억제제로서 주목받고 있으며, 현재 철이나 알루미늄, 구리 등의 금속의 부식방지용 첨가제로 상업화될 정도로 그에 대한 연구와 산업화가 성공적으로 진행되고 있다.<sup>4)</sup>

PANI는 여러 전도성고분자들 가운데 산화상태와 도핑정도에 따라 다양한 특성을 나타내는 물질이며, 따라서 그 응용범위도 매우 광범위하다. PANI는 현재 부식방지용 물질로서 뿐만 아니라 다양한 특성을 갖는 유도체의 합성방법, 전기적 및 광학적 특성 등에 관한 연구를 바탕으로 이차전지, 광전자재료, 초속전지, 센서 등의 광범위한 응용분야에 적용하기 위한 연구들도 활발히 진행되고 있다.<sup>8-16)</sup>

이와 같이 PANI는 다양하고 잠재적인 응용성을 갖고 있으나, 우수한 전도성을 갖는 도핑된 형태의 emeraldine salt(ES)는 일반적으로 용해도가 매우 낮은 단점을 가지고 있다. 용해도가 낮은 전도성고분자 물질의 가공성 향상을 위한 한 방법으로 전도성고분자 미세 분산상을 제조하는 방법이 사용되고 있으며,<sup>4)</sup> 용해도 향상을 위해서는 고분자 주사슬에 긴 사슬의 알킬기를 치환하여 고분자 주사슬 사이의 인력을 약화시킴으로써 용해도를 향상시키는 합성법이 개발되었으며,<sup>17)</sup> 최근에는 고분자 주사슬에 치환하는 방법 대신에 DBSA나 di(2-ethylhexyl)sulfosuccinate sodium salt(DEHS)와 같은 긴 알킬기의 유기산이나 염을 도핑 물질로 하여 용해도

를 증가시키는 방법이 사용되고 있다.<sup>18)</sup>

폴리아닐린의 경우 tetramer unit 1몰당 dopant 2몰이 첨가된 경우가 완전히 protonate된 상태이나, Cao<sup>18)</sup> 등은 PANI(EB : tetramer unit) : DBSA의 몰비가 1 : 2를 초과한 과량의 DBSA의 존재 하에서 폴리아닐린이 비극성 유기용매에서 팔목할만한 용해도를 나타낸다고 하였다. 이 경우 추가로 가해진 과량의 도판트는 EB-DBSA 염에서 질소 원자의 protonation에 관여하지 않고 고분자사슬주위에 존재하며, 폴리아닐린 사슬간의 상호 작용을 줄여, 용매와의 상호작용을 증가시킴으로써 전도성고분자의 용해도를 증가시키는 것으로 알려져 있다.

따라서, 본 연구에서는 톨루엔을 용매로 하여 EB(tetramer unit) : DBSA의 몰 비를 1 : 2, 1 : 4로 조절하여 완전 도핑된 형태의 EB-DBSA와 DBSA가 과량 부가된 PANI용액을 제조하였고, 또한 이 용액에 epoxy를 첨가하여 접착력 및 내구성이 향상된 EB-DBSA/epoxy 블렌드 코팅용액을 제조하였다. 이들 용액을 철 표면에 코팅 처리하여 폴리아닐린 및 폴리아닐린의 에폭시블렌드가 해수 환경(pH 8.5~9)에서의 철의 부식억제에 미치는 특성을 비교, 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 금속 시료는 순수한 철 (99.98%, Aldrich Co.)을 사용하였으며, 금속 시료는 일정 단면적 (약 0.317 cm<sup>2</sup>) 이외의 부분은 부식 용액과 완전 차단하기 위하여 불포화 폴리에스터수지를 입혔다. 부식 실험전에 사포 (240, 320, 400, 600), diamond suspension, 0.05 μm 알루미늄 분말의 순서대로 표면을 연마하였으며, 그 후 증류수와 아세톤으로 표면을 세척하여 대기중에서 건조시켰다.

아닐린 단량체와 산화제로서 ammonium peroxydisulfate [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]를 사용하여 HCl이 도핑된 PANI(EB-HCl)를 화학적으로 합성하였다. 이때 생성된 침전은 감압플라스크에서 과량의 1 M 염산용액으로 세척하여 여과한 후 상온에서 건조하였다. 건조한 EB-HCl 분말을 과량의 0.1 N 암모니아 용액에 가하고 자석 깃개를 사용하여 용액을 저

어주며 24시간 처리한 후 침전을 감압플라스크로 여과, 건조하여 절연성 폴리아닐린 emeraldine base (EB) 분말을 제조하였다.<sup>19)</sup>

제조된 EB를 DBSA로 완전 도핑시키기 위하여 EB:DBSA의 몰비를 1:2로 톨루엔을 용매로 하여 혼합하였으며, 이 용액을 자석 짓개로 24 시간 정도 저어주어 전기적 활성의 폴리아닐린(EB-DBSA)가 녹아 있는 톨루엔 용액을 제조하였다. 이 경우 톨루엔에 대한 EB-DBSA의 낮은 용해도로 인하여 소량의 침전이 톨루엔 용액에 있음을 확인하였다. 용매에 대한 용해도를 향상시키기 위하여 EB와 도데실벤젠설포산 (DBSA)의 비율을 1:4로 하여 DBSA를 과량 첨가한 결과 완전 용액상태의 2 wt.% EB-DBSA/톨루엔용액을 제조할 수 있었다. 가공성 및 접착력, 부식방지를 위한 활성화장벽의 효과를 향상시켜 주기 위하여 3 wt.%의 에폭시를 첨가하여 EB-DBSA/에폭시 블렌드용액을 제조하였다. 본 논문에서는 EB:DBSA의 비가 각각 1:2, 1:4의 몰비로 제조된 폴리아닐린을 각각 1:2, 1:4 EB-DBSA로 표기하기로 한다. 또한 1:2, 1:4 EB-DBSA에 에폭시를 첨가하여 제조된 폴리아닐린/에폭시 블렌드를 1:2 및 1:4 EB-DBSA/에폭시 블렌드로 표기하기로 한다.

1:2 및 1:4 EB-DBSA/에폭시 블렌드의 산화-환원 특성을 알아보기 위하여 먼저 블렌드 코팅용액을 스포이드를 이용하여 백금판에 떨어뜨려 상온에서 1시간 건조하여 박막을 제조하였다. 이 박막의 일부 (1 cm<sup>2</sup>)를 0.1 M의 DBSA 전해질수용액에 넣고 순환전압전류법(cyclic voltammetry)에 의해 박막의 전기화학적 특성을 조사하였다. 전압 순환영역은 -0.2~1.0 V (vs. SCE)이며, 전압변화 속도는 10~50 mV/s로 조절하였다. 상대 전극으로는 백금선 또는 백금판을 사용하였다. 코팅전의 연마된 철과 연마후 EB-DBSA/에폭시 블렌드로 코팅된 철의 부식억제 특성은 potentiodynamic 분극 측정을 통하여 비교하였다. 전압범위는 부식 전압을 기준으로 200 mV 범위에서 측정하였고, 변화속도는 0.2 mV/s를 적용하였으며, 부식용액으로는 3 wt.% NaCl 수용액을 사용하였다. 모든 전기화학측정은 개인용 컴퓨터에 연결된 potentiostat/galvanostat (Model 273, EG&G Co.) 장치를 이용하여 수행하

였다.

부식 실험 전후의 표면 변화를 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경 (Jeol Co., Model No. JSM-5410) 을 사용하였으며, 코팅한 철과 코팅하지 않은 철 표면의 부식실험 전, 후의 변화를 비교하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

0.1 M DBSA 수용액에서 백금판에 코팅된 1:2, 1:4 EB-DBSA/에폭시 박막의 전기화학적 특성을 나타내는 순환전압전류법의 결과를 Figure 1에 나타내었다. 이 그림은 순환속도를 10 mV/s로 하여 얻은 결과이며, 20~50 mV/s의 조건에서도 이와 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 전도성 폴리아닐린에 부도체인 3 wt.% 의 에폭시 및 과량의 DBSA를 첨가하였으나 폴리아닐린의 고유한 가역적인 산화-환원 피크를 얻을 수 있었다.<sup>19)</sup> 순수한 폴리아닐린의 전압전류곡선에서 나타나는 산화 피크와 유사한 전압 영역인 0.3 V 와 0.75 V 에서 뚜렷한 산화 피크가 나타났으며, 0.3 V 이전에서는 완전환원형인 leucoemeraldine, 0.3~0.75 V 에서는 중간산화상태인 emeraldine, 0.75 V 이상에서는 완전산화

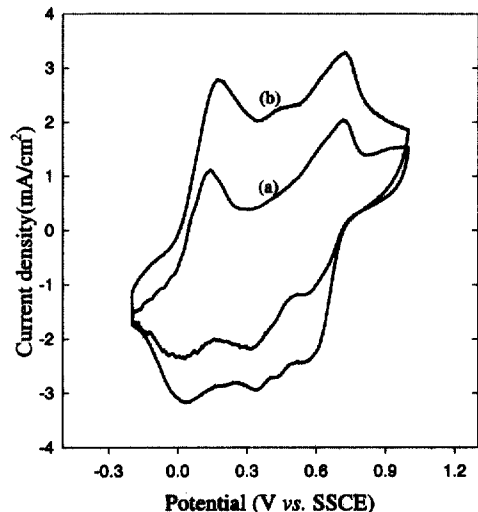


Fig. 1. Cyclic voltammograms of (a) 1:2 EB-DBSA/epoxy blend coating and (b) 1:4 EB-DBSA/epoxy blend coating obtained in 0.1 M DBSA solution with a scan rate of 10 mV/s.

형인 pernigraniline의 3 가지의 산화상태를 나타내는 전형적인 폴리아닐린의 산화-환원 피크임을 확인할 수 있었다. 1:4 EB-DBSA/에폭시박막이 코팅된 경우 0.4 V 근처에서 나타난 약한 산화 피크는 Geniés 등<sup>16)</sup>이 언급한 바와 같이 폴리아닐린의 중간체의 형태인 nitrenium 양이온( $C_6H_5NH^+$ )에 대응하는 산화피크로 추정된다. 이러한 nitrenium 양이온의 존재는 다른 종류의 도판트들이 치환된 PANI에서도 관찰되고 있다.

한편, 환원피크도 산화피크에 대응하여 0 V, 0.35 V, 그리고 0.6 V에서 3 개의 피크를 나타내었다. Nitrenium 양이온의 산화 피크가 다른 두개의 환원 피크와 거의 같은 크기로 나타나는 것은 pernigraniline에서 emeraldine으로 환원되는 과정에서 일부만 emeraldine으로 환원되고 상당한 양의 nitrenium 양이온이 생성되고, 이의 환원이 0.35 V 부근에서 일어나면서 중간산화상태인 emeraldine으로 변화되기 때문이다. 이러한 환원 피크는 순수한 PANI에서는 관찰되지 않았던 것으로 과량의 DBSA로 인한 결과로 예측되어진다. 1:2 EB-DBSA/에폭시 코팅에서는 이러한 nitrenium 양이온에 의한 산화 피크가 나타나지 않았으나, 1:4 코팅에서는 약하게 나타났으나, 환원시에는 그에 대응하는 피크가 크게 나타난 이유는 완전산화형의 pernigraniline이 코팅에 존재하는 DBSA 및 용매 또는 에폭시분자와 반응하여 일부만이 안정화됨으로서 환원시에는 일부만이 emeraldine으로 환원되고 나머지는 안정한 nitrenium 양이온 상태로 존재하며, 더 낮은 환원전위에서 이 nitrenium이온이 emeraldine으로 환원되는 것으로 추정할 수 있다. 이후 계속하여 환원되어 leucoemeraldine으로 변하는 환원 피크를 0 V 부근에서 확인하였다. 그러나, 이러한 해석에 대한 보다 객관적이며 확실한 증거는 계속적인 실험 연구를 통하여 제시되어야 할 것으로 판단된다.

산화피크의 최대값으로부터 구한 전류밀도의 경우 1:4의 비로 EB-DBSA/에폭시박막이 코팅된 경우가 1:2 EB-DBSA/에폭시로 코팅된 경우보다 크게(1.75 배) 나타난 것은 1:4의 비로 제조된 폴리아닐린(EB-DBSA)의 용매에 대한 용해도가 크기 때문으로 해석된다.

또한 전압-전류 곡선에서 전압이 증가할수록 전류값이 계속적으로 증가하는 형태로 나타난 것은 코팅에 첨가된 부도체인 에폭시에 의한 자체 저항 때문으로 해석할 수 있다. 코팅 자체의 내부 저항은 -0.2 V와 1.0 V 에서의 전류밀도 값의 차이와 전압의 차이로부터 구할 수 있다. 1:4 EB-DBSA/에폭시박막이 코팅된 경우 박막의 저항값이 약  $0.29 \times 10^{-3} \Omega$ 이며, 1:2 EB-DBSA/에폭시박막코팅의 경우는  $0.27 \times 10^{-3} \Omega$ 로 비슷한 값을 나타냈다. 에폭시의 함량이 동일한 두 코팅에서 비슷한 저항값을 보인 것은 코팅의 자체저항이 에폭시의 함량에 비례하기 때문으로 결론지을 수 있다. Figure 2에 이러한 전기화학적 활성을 지닌 1:4 EB-DBSA/에폭시 블렌드가 코팅된 철을 해수 농도와 유사한 조성인 3 wt.% NaCl 수용액 속에서 측정된 potentiodynamic 분극 곡선(Tafel plot)을 나타내었다. 코팅되지 않은 철과 1:2 용액으로 코팅된 철의 분극 곡선 결과를 비교한 결과, 코팅된 철의 부식 전위가 코팅하지 않은 철에 비해 양의 방향으로 약 0.27 V 가량 이동하였고, 부식전류값도 약간은 감소한 것으로 나타났다. 또한, 동일한 양극 전압에서 전류밀도값을 비교해 보면 EB-DBSA/epoxy 블렌드가 코팅된 철의 양극 전류값이 코팅되지 않은 철에 비하여 약 100 배 정도 감소한 것을 볼 수 있다.

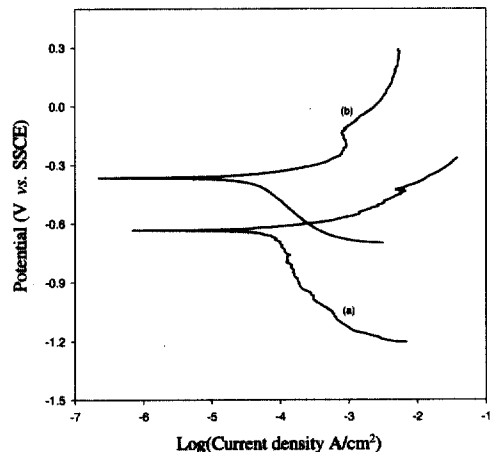


Fig. 2. Potentiodynamic curves of (a) uncoated iron electrode and (b) 1:4 EB-DBSA/epoxy blend coating on iron surface measured in 3 wt.% NaCl solution with a scan rate of 0.2 mV/s.

이러한 분극곡선의 결과를 Santos<sup>20)</sup> 등이 환원형의 PANI를 사용하여 탄소강에 코팅한 전극을 본 연구에서와 동일한 조건인 3 wt.% NaCl 용액에서 분극 곡선을 얻은 결과(부식 전압이 -0.8 V에서 -0.7 V로 증가하였고, 동일한 양극전압에서 전류밀도 값은 약 10 배 감소)와 비교시 본 연구에서 사용한 EB-DBSA/epoxy 블렌드 코팅이 더 우수한 부식 억제 특성을 가짐을 알 수 있다.

Figure 2에 나타난 곡선을 linear polarization curve의 형태로 변경 후 fitting하여 구한 결과들(부식전위, 부식전류밀도, 분극저항)을 Table 1에 나타내었다. 부식전류밀도의 경우 대수를 취하여 나타내었다. EB-DBSA/에폭시 블렌드로 코팅된 시료의 전류밀도값이 코팅되지 않은 철에 비해 낮게 나타났다. 결국, 코팅되지 않은 철은 코팅된 철보다 낮은 부식전위, 높은 부식전류로 인하여 분극저항이 낮게 나타났다. 이는 철 표면에 코팅된 EB-DBSA/에폭시 블렌드 박막이 부식을 일으키는 활성물질의

침투를 막아주는 장벽의 역할을 효과적으로 수행하고 있음을 의미한다. 이를 통하여 EB-DBSA/에폭시 블렌드 코팅이 철의 부식방지에 매우 효과적임을 확인할 수 있었다.

Figure 3에 (a) 부식실험 이전의 철 표면, (b) 분극측정후의 철 표면, 그리고 (c) 1:4 EB-DBSA/에폭시 블렌드를 코팅한 철 표면의 주사 전자 현미경(SEM) 사진을 나타내었다. 부식실험 이전의 철 표면 [Figure 3 (a)] 을 보면 사포 연마를 통하여 불순물이 완전히 제거되어 있음을 보여주고

Table 1. Comparison of corrosion characteristics between uncoated iron and 1:4 EB-DBSA/epoxy composite coated iron surface in 3 wt.% NaCl solution.

Sample	$E_{corr}(V)$	$\text{Log}(I_{corr} \text{ A/cm}^2)$	$R_p$
uncoated iron (a)	-0.631	-4.131	838.8 $\Omega$
coated iron (b)	-0.366	-4.429	1.864 k $\Omega$

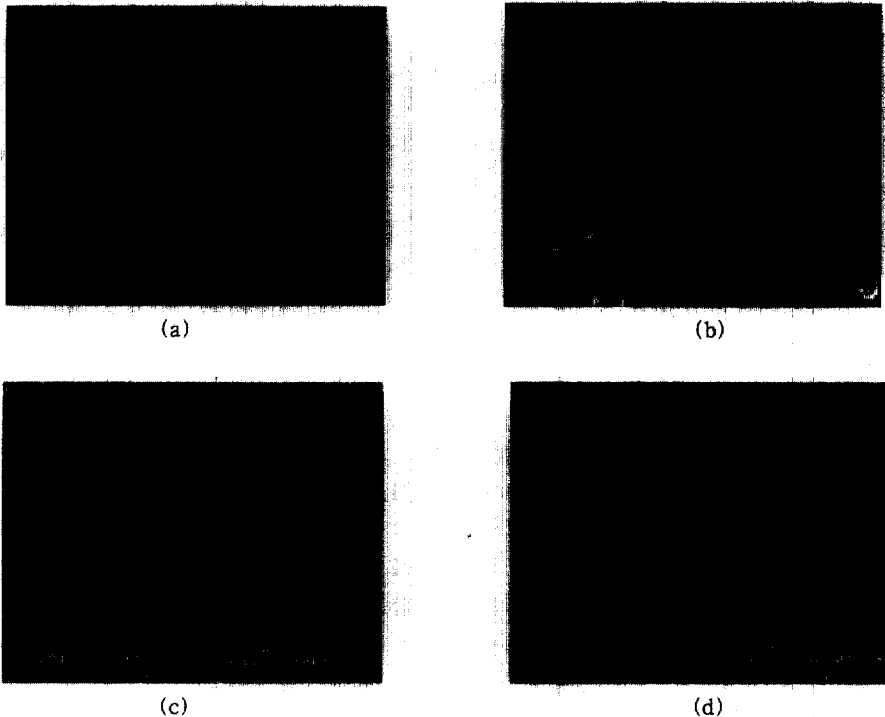


Fig. 3. SEM images of (a) uncoated iron surface after polishing ( $\times 100$ ), (b) uncoated iron surface after potentiodynamic polarization measurement ( $\times 150$ ), (c) iron surface coated with 1:4 EB-DBSA/epoxy blend after 24 h dry coating ( $\times 100$ ), (d) iron surface coated with 1:4 EB-DBSA/epoxy blend after potentiodynamic polarization measurement ( $\times 100$ ).

있다. Figure 3(b)에 3 wt.% NaCl 용액에서의 분극 실험후의 표면의 상태를 나타내었다. 표면의 여러 부분에서 약 10 ~ 100  $\mu\text{m}$  정도 크기의 부분부식이 진행된 것을 볼 수 있다. (c), (d)에 코팅한 철의 부식실험 전후의 사진을 나타내었다. (c)는 코팅 후 24 시간동안 건조한 후의 철의 표면을 측정하는 것이다. 사진에서 보는 바와 같이 1:4 EB-DBSA/에폭시 블렌드를 코팅한 철에서는 분극 측정 이후(d)에도 부식실험 전(c)과 같이 균일하고 접착력 있는 코팅이 그대로 유지됨을 관찰하였고, 이는 1:4 EB-DBSA/에폭시 블렌드 코팅이 철의 부식방지에 효과적이며, 접착력과 내구성도 뛰어난 것을 나타낸다.

#### 4. 결 론

절연성 폴리아닐린에 기능성 도판트인 DBSA를 사용하여 유기용매에 가용성인 전도성 폴리아닐린을 제조하였다. 톨루엔에 녹인 2 wt.% 폴리아닐린 용액에 에폭시를 첨가하여 부식억제용 EB-DBSA/에폭시 블렌드 코팅용액을 제조하였고, 이를 철 표면에 코팅하여 이의 부식억제 특성을 조사하였다. 이로부터 다음의 결과를 얻었다.

1. 동일한 두께의 코팅에 대한 CV 결과에서 1:4의 경우가 1:2의 경우보다 상대적으로 전류의 크기가 약 1.75 배 정도 크게 나타나고 있다. 이는 1:4 블렌드 코팅에 포함된 PANI의 양이 1:2 코팅에서 보다 큰 것을 나타낸다. 이를 통하여 전도성 폴리아닐린의 유기용매에 대한 용해도가 증가됨을 코팅의 순환전압전류 곡선을 통하여 확인할 수 있었다.

2. EB-DBSA/에폭시 블렌드 코팅에 의해 철의 부식 전위가 코팅되지 않은 경우 보다 -0.631 V에서 -0.366 V로 크게 상승하였으며, 부식전류의 감소 및 그에 따른 분극저항의 증가를 나타내었다. 또한 동일한 양극 전압에서 전류밀도 값도 100 배 감소한 효과를 얻었다.

3. EB-DBSA/에폭시 블렌드 코팅이 철의 부식억제에 상당한 효과가 있음을 본 연구를 통하여 확인하였다.

그러나, 본 연구에서는 EB-DBSA/에폭시 블렌드

코팅에 대한 장기적인 부식 억제 특성 및 코팅의 내구성, 그리고 기타 다른 부식 환경 하에서의 특성 등을 실험적으로 조사하지 않았으며, 이는 차후의 계속적인 연구를 통하여 밝혀야 할 과제들이다. 또한, 이러한 EB-DBSA/에폭시 블렌드 코팅 용액이 다른 금속들의 부식 억제에 어떤 작용을 하는지 등에 관한 연구가 수행 중이다.

#### References

1. G. Mengoli, M. Munari, B. Bianco, and M. Musiani, *J. Appl. Polym. Sci.* **26**, 4247 (1981).
2. D.W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 995 (1999).
3. R. Racicot, R. Brown, and S.C. Yang, *Synth. Met.*, **85**, 1263 (1997).
4. B. Wessling and J. Posdorfer, *Electrochimica Acta*, **44**, 2139 (1999).
5. Y. Wei, J. Wang, X. Jia, J.-M. Yeh, and P. Spellane, *Polymer*, **36(23)**, 4535 (1995).
6. M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, S. Joiret, N.N. Dinh, and N.N. Toan, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 995, (1999).
7. T.P. McAndrew, *Trends in Polymer Science*, 5, 7-12 (1997).
8. A. Talo, O. Forsén, S. Ylasääri, *Synth. Met.*, **102**, 1394 (1999).
9. X.-H. Wang, J. Li, J.-Y. Zhang, Z.-C. Sun, L. Yu, X.-B. Jing, F.-S. Wang, Z.-X. Sun, and Z.-J. Ye, *Synth. Met.*, **102**, 1377 (1999).
10. M. Fahlman, S. Jasty, and A.J. Epstein, *Synth. Met.*, **85**, 1323 (1997).
11. D. Sazou, and C. Georgolios, *J. Electroanal. Chem.*, **429**, 81 (1997).
12. D. Sazou, *Synth. Met.*, **118**, 133-147 (2001).
13. V. Vivier, C. Cachet-Vivier, C.S. Cha, J.-Y. Nedelec, and L. T. Yu, *Electrochem. Comm.*, **2**, 180 (2000).
14. L. T. Sein Jr., Y. Yei, and S. A. Jansen, *Computational and Theoretical Polymer Science*, **11**, 83 (2001).

15. W.-K. Lu, R.L. Elsenbaumer, and B. Wessling, *Synth. Met.*, **71**, 2163 (1995).
16. E. M. Geniés, M. Lapkowski, and J. F. Penneau, *J. Electroanal. Chem.*, **249** 97 (1988).
17. J. Y. Lee, D. Y. Kim, and C. Y. Kim, *Synth. Met.*, **74**, 103 (1995).
18. Y. Cao, J. Qiu and P. Smith *Synth. Met.*, **69**, 187 (1995).
19. W. S. Huang, B. D. Humphrey, and A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82** 2385 (1986).
20. J. R. Santos, Jr., L. H. C. Mattoso, A. J. Motheo, *Electrochimica Acta.*, **43**, 309 (1998).