

카본 분산형 고분자막의 감습 성질

김대욱 · 심재준 · 이철원 · 공명선[†]

단국대학교 화학과

(1999년 2월 24일 접수)

Humidity-Sensitive Properties of Carbon-Dispersed Polymeric Membranes

Dae-Uk Kim, Jae-Joon Shim, Chil-Won Lee, and Myoung-Seon Gong[†]

Department of Chemistry, Dankook University, Cheonan 330-714, Chungnam, Korea

[†]e-mail : msgong@anseo.dankook.ac.kr

(Received January 24, 1999)

요약: 카본 블랙이 분산된 고분자 결로센서를 poly(1-vinylpyrrolidone-co-acrylic acid) (PVP-AA)와 hydroxypropyl cellulose (HPC)를 최종 열에 의한 가교를 통해 제조하였다. 감습막은 카본/알루미나 전극 기판 위에 마이크로 주사기로 도포하였다. 상대습도에 따른 전기적 성질을 측정하였을 때 카본 블랙의 농도와 감습막을 구성하는 고분자의 비율 그리고 도포량의 변화에 따라서 감습특성은 변화하였다. PVP-AA/HPC=1/1이고 카본의 농도가 85 wt%로 이루어진 감습막의 경우 80%RH 이하에서 임피던스는 ± 10 k Ω 부근에서 나타났으며 고습 범위인 85%RH 이상에서는 임피던스가 급격히 증가하여 결로점에서 스위칭 작용을 할 수 있는 결로센서의 제작이 가능하였다. 또한 히스테리시스, 온도 의존성 및 주파수 의존성 등의 전기적 성질을 측정하여 결로센서로써 응용성을 평가하였다.

ABSTRACT: Carbon-dispersed polymeric dew sensor was prepared from poly(1-vinylpyrrolidone-co-acrylic acid) and hydroxypropyl cellulose, followed by the thermal cross-linking reaction. The humidity-sensitive membranes were fabricated on the carbon/alumina electrode by microsyringe injection. It was found that the impedance of humidity-sensitive membrane changed with a concentration of carbon, ratio of PVP-AA to HPC, and thickness of humid membrane. In the case of polymeric membrane composed of PVP-AA/HPC=1/1 and 85 wt% of carbon black, the impedance showed ± 10 k Ω within 80%RH and increased sharply above 85%RH. From this results, the carbon-dispersed dew sensor might be used as an on/off switching system at dew point. In addition, the hysteresis, temperature dependence and frequency dependence were measured and estimated as a dew sensor.

Keywords: dew sensor, carbon-dispersed humid membrane, hydroxypropyl cellulose, poly(1-vinylpyrrolidone-co-acrylic acid).

서 론

습도센서란 일반적으로 습도의 변화를 전기적인 변화로 변환하는 것으로서 재료에 따라 염화리튬을 대표로 하는 무기염계, TiO₂-Nb₂O₅, Al₂O₃, MgFe₂O₄ 등의 금속 산화물을 이용한 세라믹계, 반도체 그리고

고분자 재료로 크게 나눌 수 있다.¹⁻⁵ 그러나 최근 제작의 용이성, 빠른 응답속도 그리고 넓은 상대습도 영역에서 사용할 수 있는 습도센서 재료로서 고분자 재료가 감습 물질로 다양하게 이용되고 있다.

고분자막 습도센서는 수분의 흡탈착시 그들의 전기적 성질의 변화에 따라 두 가지로 분류될 수 있다.

물이 흡착되면 물분자의 영구 쌍극자로 인하여 고분자 유전체의 정전용량이 증가하는 원리를 이용한 정전용량형 습도센서가 있으며 셀룰로오스 유도체, PMMA 유도체 및 폴리이미드계 고분자가 여기에 사용되고 있으며, 작은 히스테리시스와 선형성이 뛰어나 결로예지 등의 여러 가지 분야에 응용되고 있지만 제조 공정이 복잡하다.⁶⁻⁸ 저항형 습도센서는 염을 포함하는 전해질 고분자를 이용한 것과 고분자막의 팽윤성을 이용한 카본분산형 습도센서가 있다.⁹⁻¹⁴ 전해질 고분자를 감습막으로 사용한 습도센서는 대개 4차 암모늄염을 포함하는 전해질 고분자막 습도센서가 가장 일반적으로 사용되고 있으며 최근에는 포스포늄 등의 다른 음이온성 전해질 고분자가 개발되고 있다.¹⁵ 이러한 저항형 습도센서는 상대습도가 증가함에 따라 그 임피던스가 감소하는 것으로 저습에서는 높은 저항을 나타내며, 고습에서는 낮은 저항을 나타냄으로써 습도를 조절할 수 있게 된다.

카본 분산형 습도센서는 고분자막의 수증기 흡착으로 막이 팽윤되어 저항이 급격히 증가하므로 결로센서로서 응용이 가능하다. 흡습에 의한 팽윤성 재료로서 초기에는 셀룰로오스 유도체를 사용하여 빠른 응답속도를 보이는 결로센서를 제작할 수 있었으나 내수성과 습윤성 가소제 및 분산제 등의 여러 가지 첨가제가 경시변화의 원인이 되고 있다. 이러한 경시변화와 신뢰성 등의 문제를 해결하기 위해 본 연구에서는 흡습 팽윤성 고분자 재료로서 PVP-AA와 HPC를 사용하였다. PVP-AA의 carboxyl기는 HPC의 히드록실기와 탈수 축합에 의한 가교가 가능하므로 고분자막의 내수성을 증진시킬 수 있다.

본 연구에서는 PVP-AA와 HPC의 비율, 전도성 카본의 농도 그리고 도포량 등을 변화시켜 다양한 고분자막을 형성하였으며 감습특성, 히스테리시스, 주파수 의존성 그리고 온도 의존성 등을 조사함으로써 카본 분산형 결로센서로서의 응용성을 평가하였다.

실 험

기기 및 시약. 카본 블랙은 Printex-L6 (Dagussa)를 사용하였으며, 감습막을 구성하기 위한 친수성 재료로 사용한 poly(1-vinylpyrrolidone-co-acrylic acid)는 acrylic acid (Aldrich Chem. Co.)

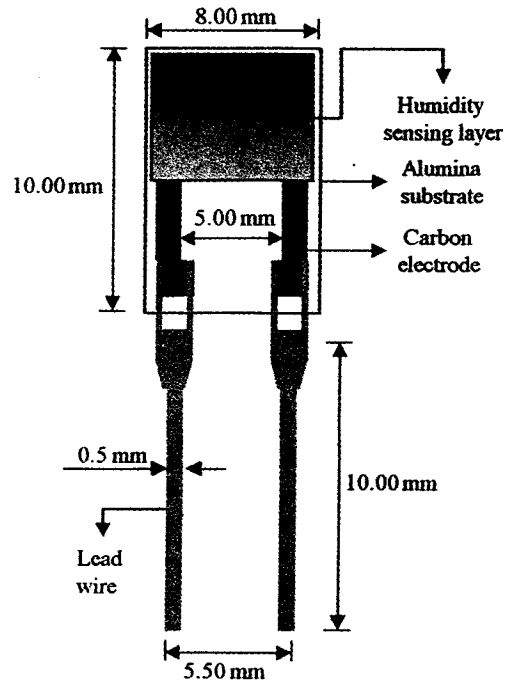


Figure 1. Schematic diagram of dew sensor.

함량이 75%인 시약급으로 사용하였으며, hydroxypropyl cellulose (Aldrich Chem. Co.)는 분자량이 370000인 것을 사용하였다. 용매로 사용된 물은 탈이온수를 사용하였다. 전극은 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 전도성 카본을 알루미늄 기판에 || 모양으로 실크 인쇄한 후 소성하여 사용하였다. 감습특성 측정에 사용된 항은 항습조는 Osaka Tabai ESPEC Corp. model PL-2G를 사용하였으며, KDK kc-594B LCR meter를 이용하여 임피던스를 측정하였다.

감습액의 제조. 비이커 (500 mL)에 poly(1-vinylpyrrolidone-co-acrylic acid) (1g)과 hydroxypropyl cellulose (1g)를 탈 이온수 (198g)에 용해하였다. 위 용액에 전도성 카본 (2g)을 첨가하여 교반한 후 homogenizer를 이용하여 5000 RPM에서 카본 입자를 균일하게 분산시킨 후 기포를 제거하여 최종 전도성 카본이 분산된 최종 감습용액을 얻었다. Table 1에서와 같이 감습막을 구성하는 두 고분자의 비와 전도성 카본의 양을 조절하여 여러 가지 비율의 감습용액을 유사한 방법으로 제조하였다.

Table 1. Various Composition of Humid Membranes for the Carbon-Dispersed Dew Sensor

sample	composition PVPAA:HPC	carbon black (wt%)	amount of fabrication(μ L)
1	1/1	70	4, 10
2	1/1	85	4, 10
3	1/1	100	4, 10
4	2/1	70	4, 10
5	2/1	85	4, 10
6	2/1	100	4, 10

* PVP-AA: poly(1-vinylpyrrolidone-co-acrylic acid), HPC: hydroxypropyl cellulose.

감습막의 도포. 깨끗하게 세척된 전극 위에 10 μ L 용량의 마이크로 시린지를 이용하여 감습용액 (4 μ L) 을 전극에 도포하였다. 상온에서 건조시킨 후, 가교 결합을 형성하기 위하여 130 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 가교 반응을 진행하여 최종 겔로센서를 제작하였다. 또한 감습용액의 도포량에 따른 감습특성의 변화를 보기 위해 전극에 각각 10 μ L을 도포한 시료도 제작하였다.

감습성질 측정. 상대습도 변화에 따른 임피던스 측정은 측정할 시료를 온도가 25 $^{\circ}$ C로 조절된 항온 항습기에 고정시킨 후 겔로센서에 교류 1 V, 1 kHz가 인가된 LCR meter에 연결하여 측정하였다. 이때 도선의 저항은 센서의 최저 저항에 비해 아주 작으므로 무시할 수 있으며, 온도와 습도가 평형이 되었을 때 임피던스를 측정하였다. 히스테리시스 35%RH \rightarrow 45%RH \rightarrow 55%RH \rightarrow 65%RH \rightarrow 75%RH \rightarrow 80%RH \rightarrow 90%RH \rightarrow 95%RH의 가습과정과 95%RH \rightarrow 90%RH \rightarrow 85%RH \rightarrow 70%RH \rightarrow 55%RH \rightarrow 40%RH의 제습과정 순으로 측정하였다. 교류 1 V, 1 kHz를 인가하여 15, 25, 35 $^{\circ}$ C에서 임피던스 변화를 측정하여 온도에 대한 의존성을 시험하였으며 주파수 의존성은 25 $^{\circ}$ C에서 각각 1 kHz와 120 Hz에서 측정하였다.

결과 및 고찰

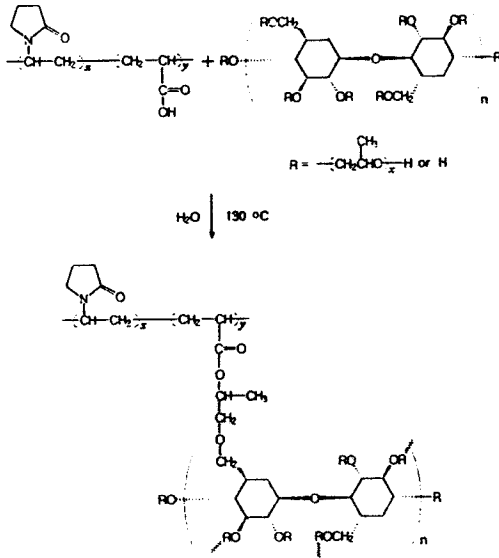
전도성 카본이 분산된 감습용액을 마이크로 시린지를 이용하여 전극 위에 도포한 후 직접 열 가교에 의한 방법으로 제조하였다. Fig. 1에서와 같이 전극은 가로 8 mm, 세로 10 mm인 알루미늄 기판을 사용하였으며 || 모양의 전극사이의 간격은 5 mm이다.

전극 기판으로 다공성 알루미늄을 사용하였으며 전극은 물에 대한 안정성과 감습막 및 기판과의 접착성을 고려하여 카본 전극을 사용하였는데 카본 페이스트를 실크 인쇄하여 550 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 소성하여 제작하였다. 제작된 카본/알루미나 전극에 lead 선을 부착하고 세척한 후 사용하였다.

여러 가지 첨가제로 인한 경시변화를 최소로 하기 위해 감습막 제조시 용매는 증류수를 사용하였으며 일정한 중량의 PVP-AA와 HPC 수용액에 전도성 카본 블랙을 첨가한 후 교반하여 제조하였다. 전도성 카본 블랙과 고분자 수용액 혼합물은 homogenizer를 이용하여 3분간 교반하였는데 이때 시료의 온도가 너무 상승하지 않도록 냉각하면서 시행하였다. 흡습 팽윤성 고분자막은 성분 함량의 변화에 따른 감습 특성 및 가교도의 변화를 주기 위하여 두 가지 비율로 제조하였으며, 전도성 카본의 양은 두 가지 비율 감습막에 각각 100, 85 그리고 70 wt%를 첨가하여 전도성 카본 블랙 양의 변화에 따른 감습특성의 변화를 측정하였다. 또한 전극 위에 일정량을 도포하기 위하여 마이크로 주사기를 이용하였으며, 여러 가지 비율로 제조된 시료에 대해 각각 4 μ L와 10 μ L를 도포하였으며 도포 면적은 일정하게 고정하였다. 최종 카본 분산 감습용액은 카본 블랙의 분산 상태가 매우 양호하였으며 전극에 도포 후, 건조한 후에도 균일한 도포상태를 유지하는 것으로 나타났다.

감습막의 균열을 방지하기 위하여 상온에서 1시간 동안 건조시킨 후 130 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 가열하여 축합에 의하여 가교반응을 진행하였다 (Scheme 1). 축합 반응은 acrylic acid의 carboxyl기와 셀룰로오스의 알콜기 사이에 일어나며 PVP-AA의 양에 따라 가교도를 조절할 수 있었다. 여러 가지 비율에 따라 제조한 감습막은 대부분 단단하고 질긴 막이 형성되었다. 가교결합이 형성된 감습막은 24시간 동안 증류수에 침적하였을 때 전혀 용해되지 않는 안정한 막이 형성되었다. 또한 카본 블랙의 유실 및 기판과의 탈리 현상도 없이 접착성도 유지하였다. 그러나 가교반응을 진행할 때 온도가 너무 높거나 장시간 동안 진행하였을 경우 감습막에 균열이 생기는 현상이 나타났다.

상대습도 변화에 따른 임피던스는 교류 1 V, 1 kHz를 인가하여 25 $^{\circ}$ C에서 항온 항습조의 온도와



Scheme 1. Preparation of humid membrane.

습도가 평형이 되었을 때 측정하였다. 카본 분산형 결로센서는 전도성 카본 블랙의 농도와 도포량에 따라 그 임피던스가 변화하였다. Table 2는 카본의 농도, 도포량 그리고 고분자의 비율에 따른 감습특성을 나타내었다. 전체적으로 상대습도가 증가할수록 임피던스가 증가하였으며 약 90%RH 이상에서 임피던스의 급격한 상승을 보였다. 이것은 상대습도에 따른 임피던스의 변화가 고분자의 팽윤성에 의존하고 있는 것을 보여주었다.

Fig. 2에 나타난 바와 같이 대표적인 예로서 중량

비로 PVP-AA/HPC=1/1, 전도성 카본 블랙의 농도가 85 wt% 그리고 도포량이 4 μ L일 때 저습도 범위인 35%RH에서는 6.62 k Ω 으로 나타났으며 결로가 시작되는 95%RH에서 799 k Ω 에서 나타나 우수한 감습특성을 보였다. 또한 Fig. 2는 카본 블랙의 농도 변화에 따른 임피던스 특성을 보여주고 있는데 그림에서 보여 주듯이 전도성 카본 블랙의 양이 증가할수록 임피던스가 감소는 경향을 나타내 주었으며 카본 블랙의 농도가 100 wt%일 때 95%RH에서의 임피던스가 73.6 k Ω 으로 더 이상 큰 증가를 보여주지 못했다. 이러한 특성은 도포량을 증가시켰을 때와 막을 구성하는 고분자 중 hydroxypropyl cellulose 비율을 감소시켰을 때에도 같은 현상이 나타났다. 그러나 전도성 카본 블랙의 양이 증가할수록 히스테리시스가 작아졌으며 이는 카본 블랙의 농도가 적을 때 감습막이 많은 양의 수분을 흡착하여 물분자가 안정한 클러스터를 형성하는 것에 기인한다. 따라서 초기 저항치와 히스테리시스를 고려하여 전도성 카본 블랙이 양을 조절할 필요가 있다.

감습막을 구성하는 고분자는 중량비로 PVP-AA/HPC=1/1. 그리고 2/1이며 도포량이 10 μ L일 때의 감습 특성의 그래프는 Fig. 3에 나타나 있다. 임피던스는 상대적으로 친수성 고분자인 PVP-AA의 비가 증가할수록 감소하였다. 이것은 acrylic acid의 함량 증가로 가교도가 증가했기 때문이며 이로 인하여 결로점에서 저항이 낮게 나타나는 현상을 보여 주었다.

Fig. 4에서는 도포량에 따른 감습특성의 변화를 볼

Table 2. The Results of Relative Humidity Dependence of Impedance for the Carbon-Dispersed Dew Sensors

sample amount (μ L)	1		2		3		4		5		6	
RH	4	10	4	10	4	10	4	10	4	10	4	10
35 %RH	18.22	3.41	6.62	1.72	4.83	0.87	8.7	2.12	8.88	0.98	3.59	0.76
45 %RH	18.6	3.46	6.77	1.73	4.94	0.89	8.88	2.16	9.10	0.99	3.68	0.74
55 %RH	19.6	3.67	7.15	1.83	5.17	0.93	9.30	2.26	9.62	1.04	3.85	0.76
65 %RH	21.2	3.98	7.75	1.98	5.55	1.00	10.1	2.46	10.59	1.11	4.14	0.815
75 %RH	24.8	4.71	8.04	2.35	6.29	1.15	11.7	2.92	12.4	1.29	4.71	0.91
80 %RH	28.4	5.36	10.4	2.69	7.03	1.31	13.3	3.39	14.4	1.49	5.19	1.02
85 %RH	39.8	7.25	13.9	3.58	8.63	1.65	17.1	4.38	18.9	1.93	6.15	1.23
90 %RH	83.5	14.5	28.7	7.15	13.7	2.79	28.5	7.5	32.1	3.21	8.64	1.79
95 %RH	1184	298	799	186	73.6	16.1	368	30.1	388	13.5	26.3	5.4

Carbon-dispersed dew sensors.

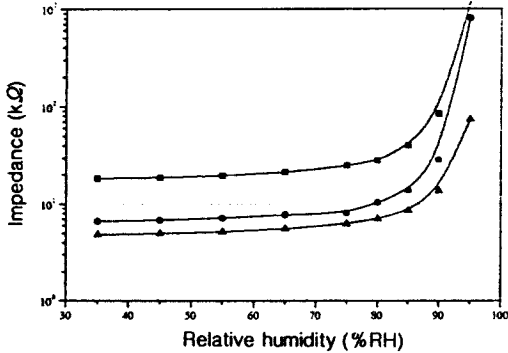


Figure 2. Dependence of impedance on the relative humidity for the dew sensors obtained from PVP-AA/HPC=1/1 at a concentration of (■) 70, (●) 85 and (▲) 100 wt% of carbon black (4 μ L) at 25 $^{\circ}$ C, 1 kHz and 1 V.

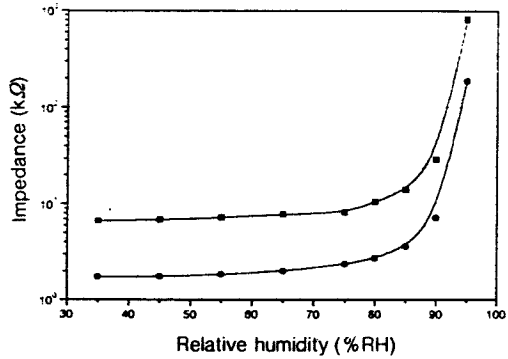


Figure 4. Dependence of impedance on the relative humidity for the dew sensors coated with (■) 4 μ L and (●) 10 μ L of carbon-dispersed solution on the electrode at 25 $^{\circ}$ C, 1 kHz and 1 V.

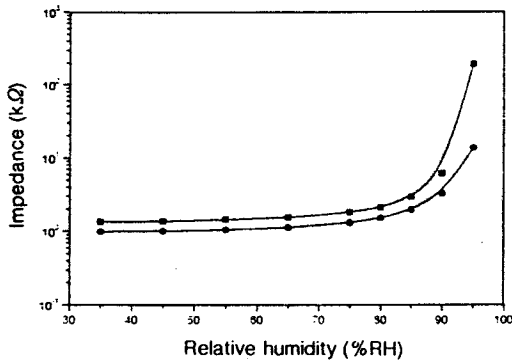


Figure 3. Dependence of impedance on the relative humidity for the dew sensors obtained from PVP-AA/HPC=(■) 1/1 and (●) 2/1 at 25 $^{\circ}$ C, 1 kHz and 1 V.

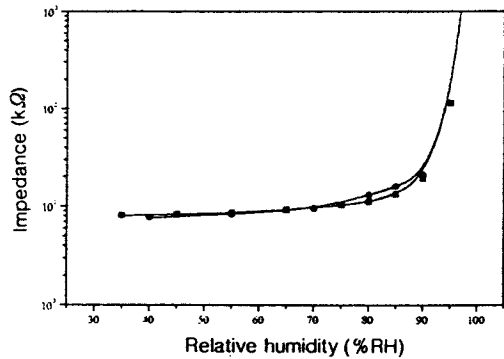


Figure 5. The hysteresis of impedance for the dew sensors prepared from PVP-AA/HPC=1/1 and coated with 4 μ L of 85 wt% of carbon-dispersed solution between (■) absorption and (●) desorption at 25 $^{\circ}$ C, 1 kHz and 1 V.

수 있는데, 도포량이 10 μ L일 때는 4 μ L일 때보다 초기 임피던스가 매우 낮았다. 이것은 막의 두께 증가로 인해 저항이 감소하는 것 때문에 일어나는 현상으로 설명할 수 있다. 따라서 도포량의 변화에 의해서도 초기 임피던스 및 결로시 임피던스를 조절할 수 있을 것으로 보인다.

전도성 카본 블랙의 농도가 85 wt%, 고분자 막의 구성비가 1/1 그리고 4 μ L를 도포했을 때의 히스테리시스는 Fig. 5에 나타내었다. 히스테리시스는 1 V, 1 kHz 그리고 25 $^{\circ}$ C에서 측정하였으며 흡습과정은 35%RH에서 측정을 시작하여 95%RH까지 그리고 탈습과정은 역으로 상대습도를 단계적으로 낮추면서

측정하였다. Fig. 5에서 히스테리시스 폐곡선은 $\pm 3\%$ RH 이내로 우수한 특성을 보여주었으며 또한 모든 시료에 대해 $\pm 5\%$ RH 이내로 비교적 양호하게 나타났으며 감습용액의 도포량 변화에 따른 특징적인 변화는 보이지 않았다. 그러나 전도성 카본의 농도가 증가할수록 히스테리시스는 감소하였으며 PVP-AA의 함량이 증가하였을 때도 히스테리시스는 감소하였다. 히스테리시스는 모든 습도센서에서 가장 기본이 되는 특성중의 하나로 본 연구에서 제조한 결로 센서에서는 팽윤과 수축과정의 속도차이, 물분자와의 수소결합 그리고 고습에서 물분자의 안정한 구조형성에 의한 탈습속도의 저하 때문에 발생된다. 즉 흡습에

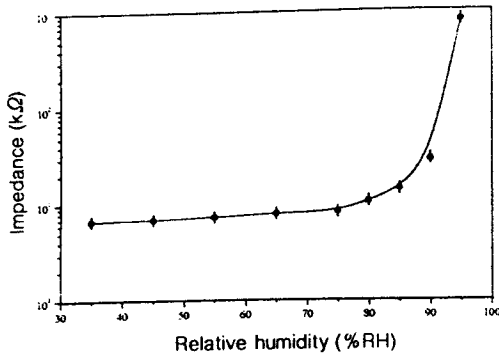


Figure 6. The impedance dependence of the applied frequency of (○) 1 kHz and (●) 120 Hz for the dew sensor prepared from PVP-AA/HPC=1/1 and coated with 4 μL of 85 wt% of carbon-dispersed solution at 25 °C and 1 V.

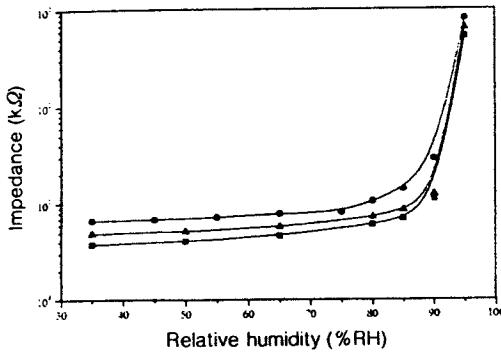


Figure 7. The impedance dependence of the temperature of (■) 15 °C, (●) 25 °C and (▲) 35 °C for the dew sensor prepared from PVP-AA/HPC=1/1 and coated with 4 μL of 85 wt% of carbon-dispersed solution at 25 °C and 1 V.

의한 팽윤과정이 고분자 네트워크의 확산이 지배적으로 작용하지만 탈습에 의한 수축과정은 고분자 네트워크의 구속으로서 팽윤과 수축과정의 속도차이가 있으며 에스테르화 반응에 참여하지 않은 히드록시기와 카르복시기에 의해서도 일어난다고 설명할 수 있다.

감습특성 중 주파수 특성 의존성은 Fig. 6에 각각 나타내었다. 주파수 의존성 측정은 25 °C에서 120 Hz와 1 kHz에서 측정하였다. 본 연구에서 제작한 결로센서의 경우 고습도 범위에서 큰 임피던스를 보여주므로 주파수 의존성은 고습도에서 크게 나타날 수 있다. 그러나 대부분의 시료에서 전체적으로 주파

수 변화에 따른 의존성이 거의 나타나지 않았다.

Fig. 7에서 온도 변화에 따른 임피던스 변화로서 15, 25 그리고 35 °C에서의 온도 의존성은 일관성을 보이지 않았다. 25 °C에서 15 °C로 떨어짐에 따라서 임피던스는 크게 감소하는 현상을 보여 주었으며 35 °C로 상승 시에도 역시 임피던스의 감소 현상이 나타났다. 이는 전해질 고분자를 이용한 저항형 습도센서에서 온도 상승에 따라서 임피던스가 연속적으로 감소하는 현상과 달리 감습막의 수축과 신장이 습도와 온도에 영향을 받아서 수분에 의한 신축과 온도에 의한 신축성의 차이에 의하여 나타나는 현상으로 볼 수 있다.

결 론

카본 분산형 고분자막 결로센서에서 흡습 팽윤성 고분자막으로 poly(1-vinylpyrrolidone)-*co*-acrylic acid와 hydroxypropyl cellulose를 혼합하여 감습막을 제조하였다. 전극은 카본/알루미나 전극을 사용하였으며 감습용액을 전극에 도포한 후 탈수 측합에 의한 가교반응을 통해 전도성 카본이 분산된 감습막을 제조하였다. 제작된 감습막은 고습에서도 안정한 막이 형성되었을 뿐 아니라 전극 및 기관과의 접착성도 양호하였다. 감습특성으로 상대습도 80%RH 이하에서는 임피던스가 ±10 kΩ 부근에서 나타났으며 고습 범위인 85%RH 이상에서는 임피던스가 급격히 증가하여 결로점에서 스위칭 작용을 할 수 있는 습도센서로서의 응용성을 보여주었다. 히스테리시스는 전도성 카본의 농도가 85 wt%, 고분자막의 구성비가 1/1 그리고 4 μL를 도포했을 때 ±3%RH이하로 가장 좋은 특성을 나타냈으며 대부분의 시료가 ±5%RH 이하로 비교적 양호한 특성을 보였다. 또한 주파수 의존성은 거의 나타나지 않음으로서 우수한 전기적 특성을 나타냈다. 그러나 온도변화에 따른 임피던스의 변화를 측정할 결과 저습도 범위에서 큰 의존성을 보임으로서 이에 대한 보상이 필요하다.

참 고 문 헌

1. "Handbook of Materials and Moisture", p. 151, Kyoritsu Publish, 1990.

카본 분산형 고분자막의 감습 성질

2. F. W. Dunmore, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, **20**, 723 (1938).
3. E. Traversa, *Sensors & Actuators B*, **23**, 135 (1995).
4. N. Ichinose, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1581 (1985).
5. N. Yamazoe and Y. Shimizu, *Sensors & Actuators*, **10**, 379 (1986).
6. M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, Y. Sakai, T. Kuroiwa, and A. Ito, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1862 (1991).
7. A. Schroth, K. Sager, G. Gerlach, A. Haberli, T. Boltshauser, and H. Baltes, *Sensors & Actuators B*, **34**, 301 (1996).
8. R. Anchisini, G. Faglia, M. C. Gallazzi, G. Sberveglieri, and G. Zerbi, *Sensors & Actuators B*, **35-36**, 99 (1996).
9. M. Hidikigawa, S. Miyoshi, T. Sugihara, and A. Jinda, *Sensors & Actuators*, **4**, 307 (1983).
10. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and M. Matsuguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 171 (1989).
11. J. S. Paek, R. Y. Lee, J. K. Park, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **18**, 842 (1994).
12. J. T. Kim, J. S. Paek, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **19**, 561(1995).
13. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and K. Ikeuchi, *Sensors & Actuators*, **9**, 125 (1986).
14. C. B. Pack, D. S. Ji, S. T. Kim, and H. O. Kim, *Kor. Phy. Soc.*, **3**, 324 (1990).
15. O. Y. Kim and M. S. Gong, *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.*, **9**, 554 (1998).