

4차 암모늄 염을 포함하는 폴리메타크릴레이트 습도센서

홍채환 · 김세훈* · 남병욱**,*†

현대자동차 연구개발본부 고분자재료연구팀, *K-Won 전자, **한국기술교육대학교 응용화학공학과
(2007년 3월 19일 접수, 2007년 4월 6일 채택)

Humidity Sensor of Polymethacrylate with 4th Ammonium Salt

Chae-Hwan Hong, Se-Hoon Kim*, and Byeong-Uk Nam**,*†

Hyundai-Kia Motors Co., Ltd.,

772-1, Jangduk-dong, Hwaseong-city, Gyeonggi-Do 445-855, Korea

*K-Won Electronic, Baesuk-dong,

Cheonan, Chungnam, Korea

**Department of Chemical Engineering,

Korea University of Technology Education, Cheonan 333-860, Korea

(Received March 19, 2007; accepted April 6, 2007)

초록 : 고분자 습도센서 막으로 사용하기 위한 두 가지 타입의 공중합체를 라디칼 중합방식에 의하여 제조하였다. 각각 공중합체는 세 가지의 단량체를 포함하여 제조하였는데, 각 단량체들은 습도 저항성, 막 안정성, 유연성, 임피던스 및 전극 부착력을 증대시키는 효과를 가지도록 하였다. 염 형태의 MDBAB는 제조된 습도 막의 임피던스를 감소시키는 효과를 보였으며 아민과 반응하여 가교 구조를 생성하였다. DAEMA, 4-VP, 및 2-EHA를 사용하여 습도 막 제조를 위하여 몇 가지 조성물을 제조하였다. 특정 조성 조건에서 성능 및 장기 내구성 측면에서 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

Abstract : In this work, two types of copolymers are manufactured by a radical polymerization to develop a material for humid membrane. Each copolymer contains three monomers that have functions to improve humid-resistance, membrane stability, flexibility, impedance, and adhesion to the electrode. MDBAB (*N,N*-dimethyl-2-methacryloxyethyl-3-bromopropyl ammonium bromide) having a salt form decreases the impedance of the humid membrane and reacts with amines to produce a cross-linking structure. HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate) has an important role which reduces the impedance and increases the adhesion strength to the electrode. The other monomers are DAEMA (*N,N*-dimethylamino ethyl methacrylate), 4-VP (4-vinyl pyridine), and 2-EHA (2-ethylhexyl acrylate) and all the monomers are formulated with several compositions to make a humid membrane. At specific composition, we could attain a satisfactory results having good performance and long term durability.

Keywords : humidity sensor, radical polymerization, membrane.

서 론

초보적인 환경제어는 주로 온도에 의하여 이루어지지만 고품질의 환경제어에서는 습도제어가 필수적이다. 최근 전자공업, 정밀기계산업, 섬유공업, 식품공업 등에 적용되고 있는 자동화 시스템에서는 자동제어 요소의 하나로서 습도제어가 제품의 고급화에 큰 변수로 작용하고 있다. 그것에 발맞추어 습도의 측정 범위도 수 ppm에서 포화 또는 결로상태까지 그 범위가 확대되고 있다.

이러한 습도제어에 필수적인 습도센서는 넓은 습도범위에 걸친

높은 감도, 빠른 응답속도, 우수한 재현성 및 낮은 히스테리시스, 여러 가지 환경에 대한 안정성 그리고 긴 수명성 등의 조건을 만족하여야 한다.

습도센서의 형태는 세라믹형, 후막형, 박막형, 및 MOS 공정을 사용한 캐패시터형 등이 있다.¹⁻⁴ 이중 세라믹형이나 후막형은 제조공정이 비교적 간단하나 재생산성이나 오염에 대한 저항성 등이 문제가 되고 있으며, 박막형이나 MOS 캐패시터형은 공정상의 복잡성이 나타나고 있다.

이에 따라 폴리머를 이용한 습도센서 제조 기술이 부각되고 있는데, 폴리머형 습도센서에서는 저항이나 캐패시턴스 변화치를 측정하여, 그 값으로 습도를 감지하고 있다. 이러한 폴리머형 습도센서에서 사용하고 있는 전해질 고분자 막은 보통 염을 포함하는 단량체

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bunam@kut.ac.kr

를 중합하여 얻어지는데 carboxylate, sulfonate, phosphate 등의 Na^+ , K^+ 이 포함된 양이온계와 $-\text{NR}_3\text{X}-$ 등이 포함된 음이온계가 대부분을 차지하고 있다. 특히 양이온계에서는 sulfonate 염들에 대한 많은 연구가 이루어지고 있으며, 음이온계에서는 4차 염화암모늄 이온이 포함된 중합체에 대한 연구가 주로 이루어지고 있다.⁵⁻⁸ 이러한 폴리머들이 널리 습도센서에 사용되고 있지만, 히스테리시스, 비선형성, 낮은 안정도 및 짧은 수명 등 아직까지 여러 가지 해결해야 할 많은 단점들을 가지고 있다. 특히 전극 위에 도포된 감습막인 중합된 고분자 전해질은 수분에 대하여 용해되기 쉽기 때문에 내수성을 부여하기 위하여 소수성 단량체와의 공중합, 소수성 중합체에 이온성 중합체의 그래프트화, 가교결합 등의 방법을 사용하고 있다.⁹⁻¹⁵

본 연구는 내구성을 가지며, 저습과 고습의 전 범위를 감지할 수 있는 광역형 감습성분을 개발하는 것으로, 히드록시기를 첨가한 폴리메타크릴산 알킬에스테르 공중합체를 α,ω -dihaloalkane과 혼합하거나 반대의 방법으로 알킬할라이드 또는 벤질할라이드를 포함하는 공중합체들을 디포스핀이나 N,N,N',N' -tetramethyl alkylene diamine으로 4차염을 형성시키면서 합성하는 방법이 응용 가능한 것으로 관찰하였다.

실 험

재료. 본 연구에 사용된 공중합체는 3차 아민기를 포함하는 단량체와 소수성 및 친수성 단량체를 공중합시킨 것과 alkylhalide와 4차 암모늄염을 한 분자 내에 모두 포함하는 단량체와 소수성 및 친수성 단량체를 공중합시킨 것이다. 전자를 제 1 중합체, 후자를 제 2 중합체로 명명하고 시약 및 기기는 다음과 같이 사용하여 실험하였다.

제 1 중합체의 단량체로는 4-vinyl pyridine(4-VP), N,N -dimethylamino ethyl methacrylate(DAEMA), 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA), 그리고 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)이고 모두 Aldrich 사의 시약급 제품을 그대로 사용하였다.

그리고 제 2 중합체에 제조에 사용된 단량체는 2-EHA, HEMA 그리고 N,N -dimethyl-2-methacryloxyethyl-3-bromopropyl ammonium bromide(MDBAB)를 들 수 있는데 이중 MDBAB는 합성하여 사용하였다. 습도 측정에 사용된 항온습습조는 ESPEC 사의 TH-NFM-L을 사용하였고 LCR-meter는 ED Lab. EDC-1630을 사용하여 임피던스를 측정하였다.

단량체의 제조. MDBAB 합성에 사용된 시약은 DAEMA와 1,3-dibromopropane(Aldrich사) 그리고 hydroquinone(Katayama Chem. 99%)은 정제 없이 사용하였다. 개시제인 α,α' -azobisisobutyronitrile(AIBN, Aldrich. Chem. Co.)은 methyl alcohol에 재결정하여 사용하였으며, 중합용매인 2-methoxy ethanol과 가교용매인 N,N -dimethyl formamide(DMF), 재결정 용매인 ethyl acetate는 calcium hydride로 건조한 후 증류하여 사용하였다. 재침전 용매인 hexane 및 ethyl ether도 더 이상의 정제 과정 없이 시약용 약품을 그대로 사용하였다.

MDBAB(Figure 1)의 제조는 acetonitrile(1 L)에 1,3-dibromopropane(5.0 mol)과 중합억제제인 hydroquinone(0.01 mol)을 3 L의 둥근바닥 플라스크에 넣은 후 ice bath에 담근 다음 반응

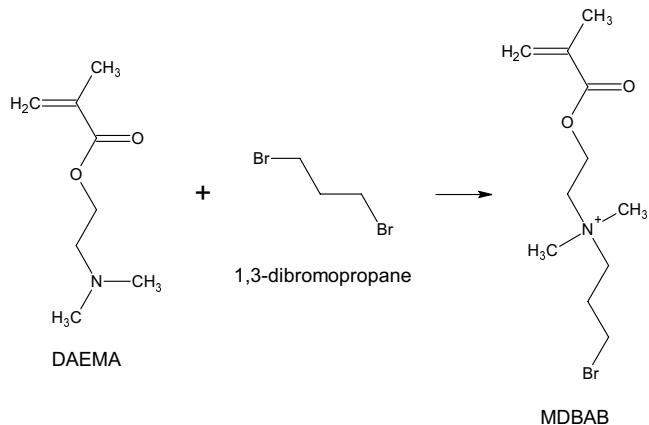


Figure 1. Synthesis of MDBAB.

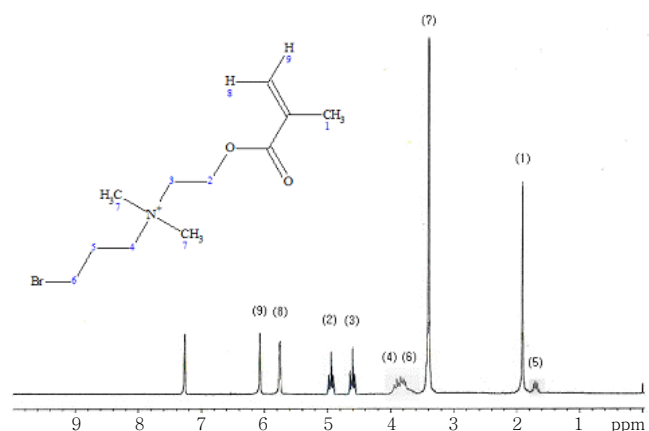
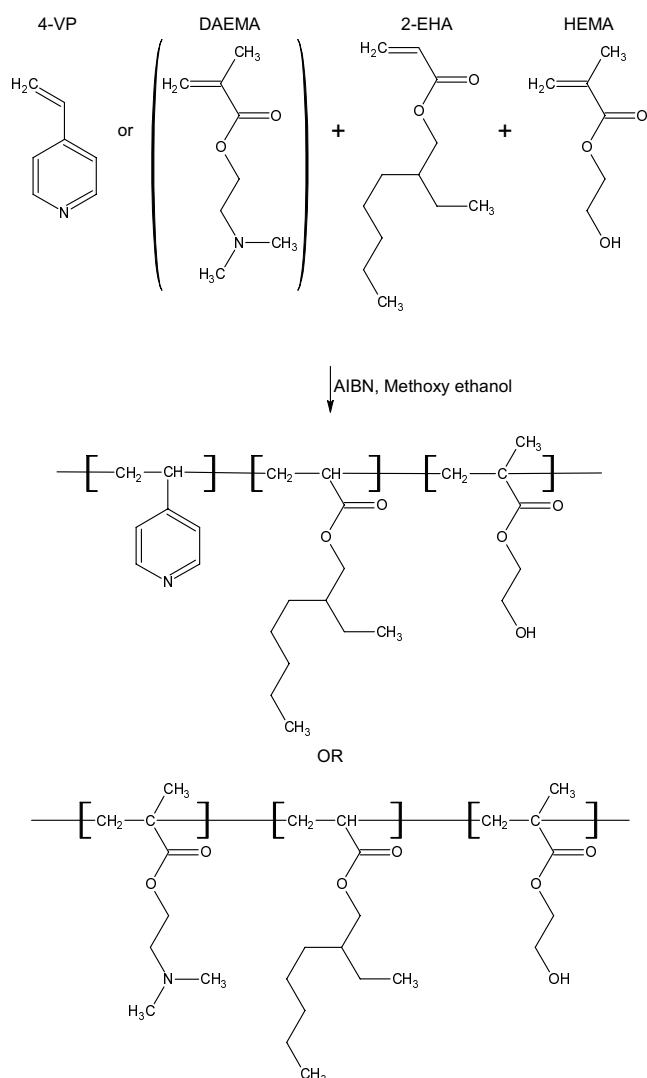


Figure 2. ^1H -NMR analysis of MDBAB.

용액의 온도를 5°C 이하로 낮춘다. 반응 용액이 충분히 냉각된 후 DAEMA 1 mol을 500 mL의 acetonitrile에 녹인 후 dropping funnel을 사용하여 약 한 시간 동안 dropping한 후 이 온도에서 30분간 강하게 교반한다. 온도를 상온(25°C)으로 상승시키고 약 12시간 동안 교반시키면서 반응시킨다. 반응이 완료되면 회전증발기를 사용하여 용매를 제거하고 얻어진 고체 생성물을 수 차례 ethyl ether로 씻어낸다. 최종적으로 acetonitrile/ether(v/v=1/1)로 재결정한 후 걸러내어 상온에서 24시간 동안 진공 건조시켜 감습성 단량체를 얻었다. ^1H -NMR(Figure 2)로 분석한 결과 99% 이상의 순도를 얻었다. 얻어진 단량체는 흰색의 고체로 얻어졌으며 공기 중에 노출시 흡습성을 보였다. 따라서 진공 건조 후 테시케이터에 보관하여 사용하였으며 화학구조 중의 이중결합이 빛과 온도에 민감하므로 냉암소에 보관하여 사용하였다. 단량체는 물 또는 알코올 등의 극성용매에 좋은 용해도를 나타내었다.

감습성 중합체의 제조.

제 1 중합체 : 제 1 중합체의 제조(Figure 3)는 4-VP(또는 DAEMA), 2-EHA, 그리고 HEMA를 각각 7/2.5/0.5의 몰 비율로 2 L 반응조에 첨가하고 중합용매로써 methoxy ethanol을 단량체 무게의 2배를 첨가하여 희석하였다. 준비된 중합용액에 개시제인 AIBN은 단량체 몰수의 1%로 첨가하고 질소를 bubbling 시키면

Figure 3. Synthesis of 1st polymerization.

서 용해시켜 주었다. 질소 bubbling은 개시제를 첨가하고 약 1시간 정도 시행해 주었다. 개시제가 완전히 용해되면 온도를 서서히 상승시키면서 60 °C까지 올린 다음 mechanical stirrer을 약 200~250 rpm으로 조절하였다. 반응은 약 24시간 동안 진행하고 중합이 종료된 후 중합 용액을 2-methoxy ethanol 또는 아세톤으로 희석시킨 다음 ethyl ether에 재침전시켰다. 침전물을 걸러낸 후 상온에서 24시간 동안 진공건조시켜 흰색 분말상의 중합체를 얻었다.

제 2 중합체 제조 : 제 2 중합체의 제조(Figure 4)는 질소 주입 장치가 설치된 2 kg 반응조에 alkylhalide와 4차 암모늄염을 한 분자 내에 모두 포함하는 단량체인 MDBAB과 소수성 단량체 2-EHA 그리고 HEMA를 각각 7/2.5/0.5의 몰 비율로 첨가하고, 이하 제 1 중합체와 같은 방법으로 제조하였다. 중합체는 흰색의 파우더 형태로 흡습성을 가지고 있었다. 또한 물에 대한 용해도가 좋고 기타 극성용매에도 대부분 잘 녹는 특성을 보였다.

한편, 개시제인 AIBN의 함량은 제 1 중합체와 2 중합체 모두 0.5

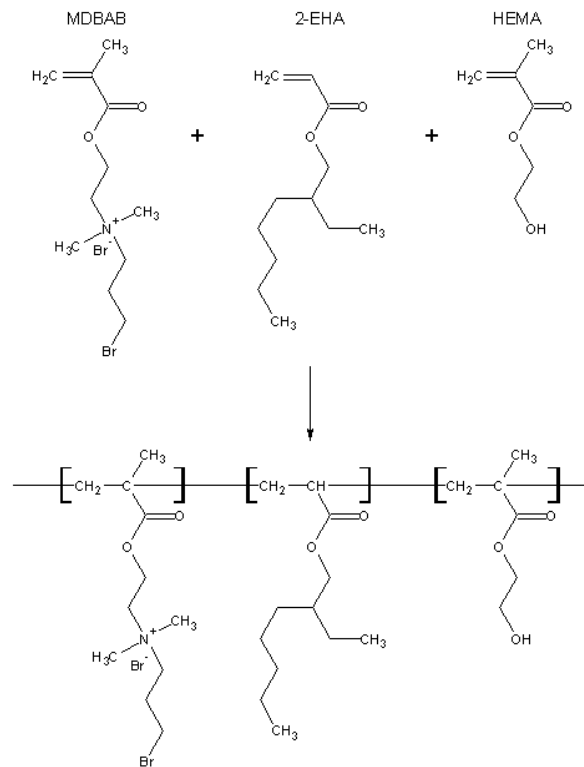
Figure 4. Synthesis of 2nd polymerization.

Table 1. Compositions of the 1st and 2nd Polymerization

Code	1 st Polym'n(mol%)				2 nd Polym'n(mol %)		
	DMEMA	4-VP	2-EHA	HEMA	MDBAB	2-EHA	HEMA
Ex1	7	—	2.5	0.5	7	2.5	0.5
Ex2	6	—	3.5	0.5	6	3.5	0.5
Ex3	5	—	4.5	0.5	5	4.5	0.5
Ex4	4	—	5.5	0.5	4	5.5	0.5
Ex5	3	—	6.5	0.5	3	6.5	0.5
Ex6	—	7	2.5	0.5	7	2.5	0.5
Ex7	—	6	3.5	0.5	6	3.5	0.5
Ex8	—	5	4.5	0.5	5	4.5	0.5
Ex9	—	4	5.5	0.5	4	5.5	0.5
Ex10	—	3	6.5	0.5	3	6.5	0.5

mol%와 1 mol%의 두 가지로 실험하였으며, 그 결과 개시제를 0.5 mol% 첨가한 경우가 고분자로서의 분자량 확보 측면에서 보다 적당한 것으로 평가되었다. 이 경우 중합이 개시되고 약 3시간 정도 경과되면 점도 증가가 관찰되기 시작하고 약 12시간이 경과되면 중합용액의 점도의 변화가 거의 없는 것으로 관찰되었다. 따라서 중합은 약 12시간 정도가 소요되나 소량의 미반응 단량체를 완전히 반응시키기 위하여 부수적으로 12시간 정도 더 중합을 실시하였다. 중합이 완료된 후 재침전시 중합용액의 점도가 커 재침전이 수월하지 않으므로 중합용매 혹은 끓는점이 낮은 극성용매(아세톤, 에탄올 등)를 이용하여 희석하였다. 희석은 사용된 용매 부피의 2배 정도 사용하는 것이 적당하였다. 희석된 중합용매는 *n*-hexane 등의 무극성 용매를 사용하여 재침전시켰다. 건조된 최종 중합체는

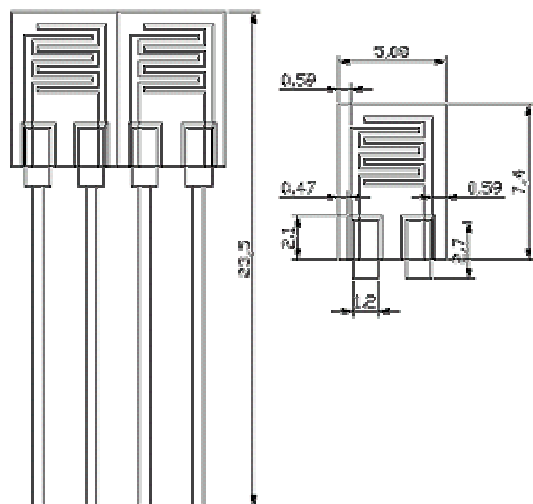


Figure 5. Schematic drawing of the humidity sensor.

습기가 없는 곳에 보관하여 사용하였다. 중합한 단량체의 비율과 최종 확정된 중합체의 제조 조건을 Table 1에 나타내었다.

습도센서의 제작과 가교반응 : 5 °C, 60%RH(상대습도)의 일정한 조건에서 상기 제 1 중합체 용액과 제 2 중합체 용액을 신속하게 혼합한 후, 침적 용기에 옮겨 100개의 습도센서 전극(Figure 5)을 지그(jig)에 수직으로 꽂아 침적하여 전극에 감습막을 도포하였다. 감습막이 도포된 상기 전극은 곧바로 수평을 유지하면서 상온에서 정치시켜 10분 동안 자연 건조시킨 후, 점차로 온도를 올려 60 °C에서 3시간 동안 가열을 하여 가교화 반응을 더 수행하였다. 가교화가 진행된 후, 진공 건조시켜 가교화된 공중합체 감습막이 도포된 전극을 형성시켰다. 잔류 미반응물을 제거하기 위하여 ethyl ether에 30분간 침적시킨 후, 다시 진공 건조시켜 습도센서를 완성했다.

결과 및 토론

제조 조건 변화에 따르는 감습특성.

DAEMA의 변화에 따른 감습특성의 변화 : Figure 6은 DAEMA : 2-EHA : HEMA로 이루어진 삼원 공중합체에서 DAEMA의 증가에 따라 저항값이 상승함을 보여주고 있다. 이것은 가교도의 증가로 인한 이온의 활동도가 감소해서 나타나는 현상으로 가교도의 조절을 통하여 감습특성을 변화시켜 줄 수 있는 것을 보여준다. Ex4에서 DAEMA : 2-EHA : HEMA=4 : 5.5 : 0.5인 제 1 중합체와 MDBAB : 2-EHA : HEMA=4 : 5.5 : 0.5인 제 2 중합체와 1 : 1의 비율로 반응시킨 감습막에서 회로적 적용이 용이한 저항값을 나타내었다.

4-VP의 변화에 따른 감습특성의 변화 : 4-VP를 사용한 중합체는 이론적으로 반응속도가 DAEMA에 비해 빠른 시간에 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다. 따라서 DAEMA와 똑같은 비율로 첨가하여 중합체를 제조하였다. 이 중합체를 이용한 습도센서 역시 4-VP가 증가할수록 저항치가 증가하는 특성을 Table 2에서 볼 수 있었다. 그러나 Figure 7에서 보는 바와 같이 감습특성의 직선성이

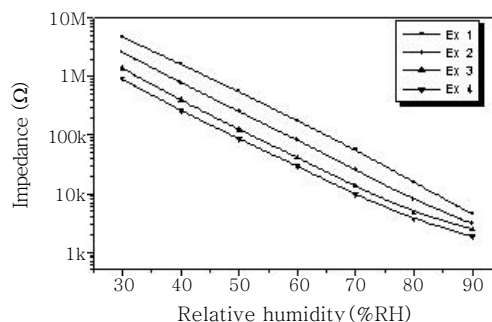


Figure 6. Humidity sensing of 1st polym'n containing DMEMA.

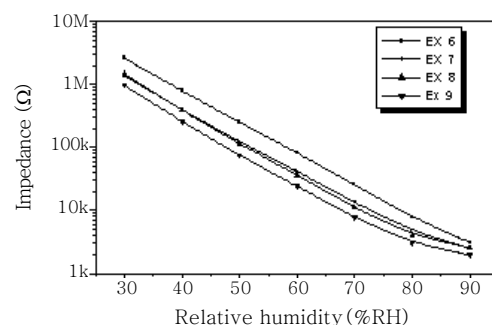


Figure 7. Humidity sensing of 1st polym'n containing 4-VP.

Table 2. Effect of 4-VP on Humidity Sensing (25 °C, 60%RH)

4-VP Content (mol %)	7	6	5	4
Resistance (Ω)	82800	42100	36500	24400

DAEMA를 포함하는 중합체 시료에 비하여 떨어지는 단점을 가지고 있다. 이는 4-VP의 구조적 특성에 기인한 막의 경직성 증가로 인해 고습부근에서의 이온전도도의 한계로 생기는 현상으로 판단된다.

DAEMA를 포함하는 중합체를 이용한 감습막의 히스테리시스. 히스테리시스는 고분자 막의 염의 형태와 가교 구조, 두께, 소수성 고분자의 함량에 따라 다르게 나타나며 고분자 사슬구조에서 수산기와 같은 수소결합을 할 수 있는 기를 포함하고 있으면 히스테리시스가 증가한다. 모든 시료에서 히스테리시스가 관찰되었으며 DAEMA를 포함하는 제 1 중합체를 이용한 습도센서의 히스테리시스를 Figure 8에 나타내었다.

히스테리시스 특성은 대부분 감습막이 흡습과정에 비해 탈습과정의 임피던스가 낮게 나타나고 있으며 수분의 흡습 속도가 탈습 속도보다 빠르기 때문에 나타나는 현상으로 설명할 수 있다. Figure 8은 시료의 최대 히스테리시스를 Δ%RH로 나타낸 것으로 DAEMA의 함량이 30 mol%일 때 약 2.9 %RH 정도의 차이를 보이고 있다.

DAEMA의 함량이 증가할수록 점점 히스테리시스가 작아지는 것을 예견할 수 있는데 이는 고도로 가교된 고분자막은 경직성이 크므로 팽윤 특성이 작아 수분의 흡, 탈착이 용이하며, 소수성 단량체의 발수 특성으로 인하여 탈습이 용이하게 되기 때문에 히스테리시스가 작아진다. DAEMA를 포함하는 제 1 중합체로 제조한 시료는

히스테리시스가 거의 모두 $\pm 3.0\%$ RH 범위 안에 있음을 확인하였다.

주파수의존성 및 온도의존성. 25 °C, 1 V 하에서 주파수 0.1, 1, 10 kHz에서 각각 측정하였으며, 주파수가 높을수록 낮은 임피던스 특성을 보였다. 대체적으로 높은 임피던스를 가지는 고분자막 습도센서에서는 저습에서 큰 차이를 보이며 낮은 임피던스를 가지는 습도센서에서는 고습에서 큰 의존성을 보였다. Ex2와 Ex4로 제조된 습도센서의 주파수 의존성을 Figure 9와 Figure 10에 나타내었다. 두 시료는 모두 1 kHz에서 좋은 직선성을 보였으며 10 kHz를 인가하였을 때와 0.1 kHz에서는 약간 휘는 현상을 보였다. 즉 습도센서의 사용인가 주파수인 1 kHz에서 우수한 직선성을 보이므로 습도센서 제조에 문제가 없을 것으로 판단된다.

온도의존성은 온도가 상승할수록 임피던스가 낮아지는 경향을 보이고 있으며 본 연구에서 제작한 습도센서에서도 이와 같은 경향성

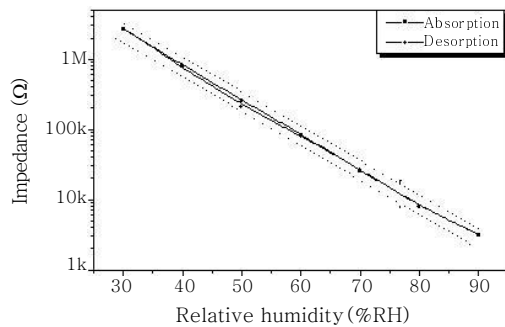


Figure 8. Hysteresis of the code Ex5 with different RH.

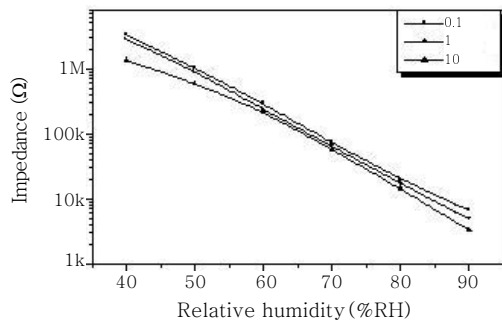


Figure 9. Impedence of the code Ex2 with different frequency.

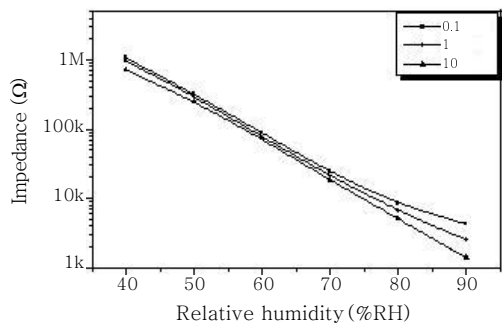


Figure 10. Impedence of the code Ex4 with different frequency.

을 보였다. 대부분의 시료에서 약 1 %RH/°C 이하의 비율로 저온에서 고온으로 임피던스가 감소하는 경향을 보였지만 고습에서의 변화율이 작게 나타났다. Figures 11과 12에 대표적인 시료의 온도 의존 특성을 나타내었으며 모든 시료에서 이와 유사한 특성을 보이는 것으로 측정되었다.

습도센서의 응답속도. 응답속도는 고분자의 흡습성 및 감습막의 두께에 좌우하며 박막의 습도센서의 경우 아주 빠른 응답속도를 보인다. 그러나 빠른 응답속도는 작은 온도 및 습도변화에 민감하게 변화하여 습도센서 제작 후 제품의 검사 또는 보정에 많은 어려움이 있어 적당한 응답속도를 가지는 습도센서의 개발이 요구된다. 응답속도 측정은 25 °C에서 K₂SO₄ 포화용액과 MgCl₂ · 6H₂O의 포화수용액은 25 °C에서 각각 98%RH와 33%RH를 나타내므로 이를 이용하여 측정하였다. Figure 13은 Ex4 시료로 제작한 습도센서의 응답속도이며 탈습의 경우 약 3분 정도가 소요되었다. 흡습 속도의 경우 1분 이내의 빠른 속도를 보였으며, 흡착 속도가 탈착

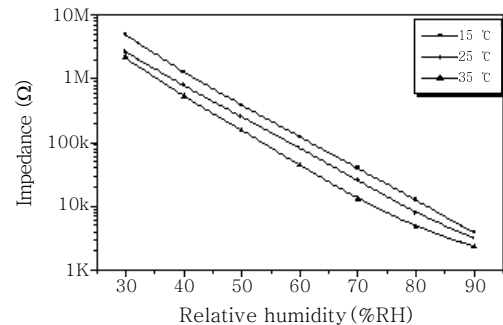


Figure 11. Effect of the temperature on the impedance of code Ex1.

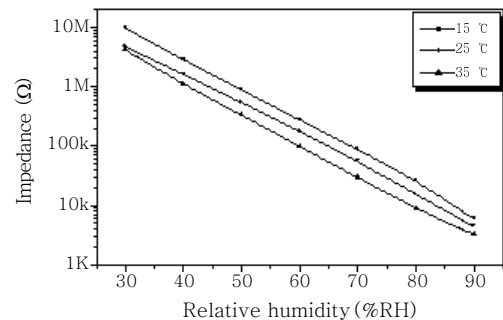


Figure 12. Effect of the temperature on the impedance of code Ex3.

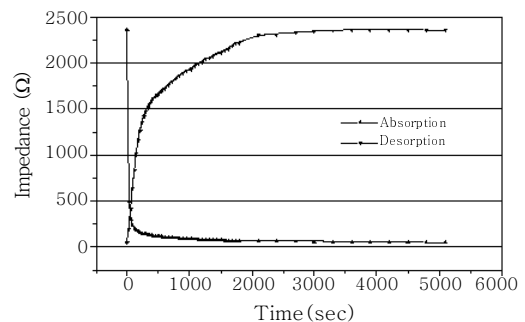
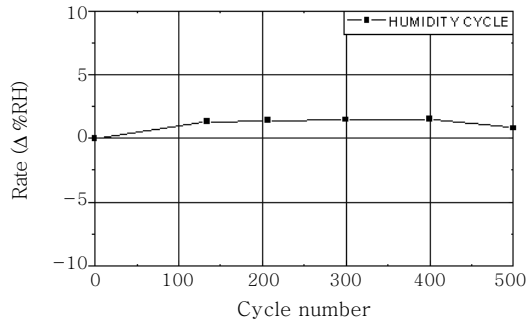


Figure 13. Response speed of the code Ex 4.

Table 3. Reliability Testing Conditions

Items	Condition
Humidity Cycle	25 °C, 30%RH(30 min) ↔ 90%RH(1 cycle)
Temperature Cycle	-30 °C(30 min) ↔ 85 °C(30 min) (1 cycle)
Cold Resistance	-30 °C letting
Heat Resistance	80 °C, 30%RH letting
Heat, Humidity Resistance	60 °C, 90~95%RH letting
Heat, Load Resistance	85 °C, AC 1V, 1kHz letting
Humidity, Load Resistance	20 °C, 90~95%RH, AC 1 V, 1 kHz letting
Long Term Humidity	25 °C, 70% RH letting

**Figure 14.** Result of humidity cycle testing.

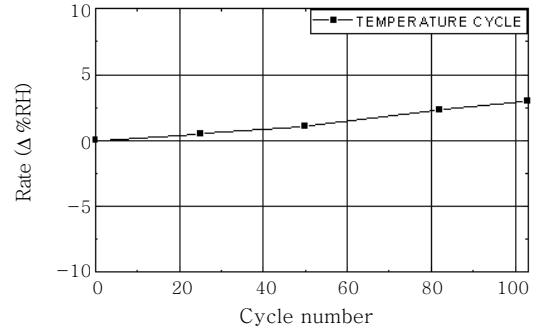
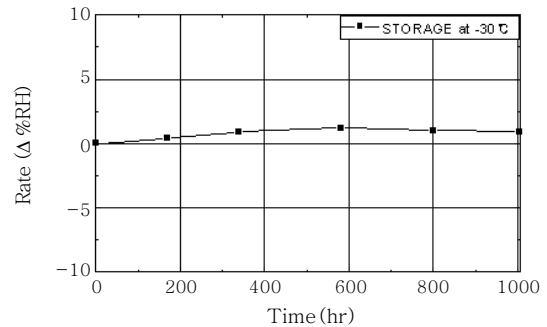
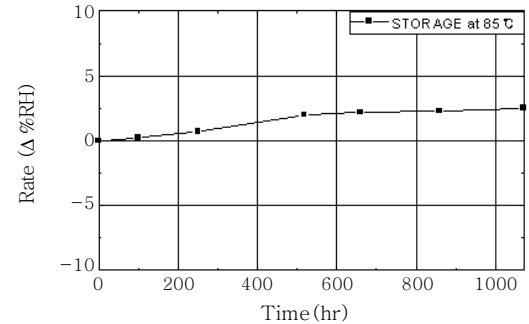
속도보다 빠른 현상을 보였다. 이러한 현상은 고분자 구조에 친수 성기를 포함하고 있어 고분자막에서 물분자의 탈착이 어려워 나타나는 현상으로 설명할 수 있다.

습도센서의 신뢰성. 신뢰성 시험은 습도센서가 온도습도 등의 환경에서 요구하는 기능을 수행할 수 있는 능력을 평가하는 것으로 습도 사이클, 온도 사이클, 내한성, 내열성, 고온 고습, 고온 부하, 고 습 부하, 그리고 장기 방치 등의 실험을 시행하여 기본 특성의 변화율을 측정하였다. 또한 신뢰성 평가는 60%RH에서 임피던스를 기준으로 하여 변화율을 비교, 평가하였다. 고분자막 습도센서에서 경시 변화 폭은 $\pm 3\%RH$ 이내의 것이 양호한 특성이라 할 수 있다.¹¹ Table 3은 이러한 신뢰성 실험의 조건을 요약한 것이다.

신뢰성 실험 중 습도 사이클과 온도 사이클은 각각 저습(30%RH)과 고습(90%RH), 저온($-30^{\circ}C$)과 고온($85^{\circ}C$)의 환경적 변화를 통하여 감습막에 수축과 팽창을 반복 부가시킴으로써 전극과 감습막 사이의 접촉성을 약화시키고, 이러한 수축과 팽창이 얼마나 감습특성에 영향을 주는가를 측정하는 것이다.

습도 사이클 시험은 $25^{\circ}C$ 에서 30~90%RH의 상대습도를 반복적으로 적용시키는데, 습도 변화시 감습막에는 연속적인 수축과 팽창 스트레스가 발생하게 되는데 이것이 감습특성에 주는 영향을 시험하는 것이다. Figure 14에서 습도 사이클 시험은 134회, 207회, 300회, 400회, 500회에서 측정하였으며, 임피던스의 변화폭은 0~1.5%RH 이내인 것을 알 수 있다.

온도 사이클 시험은 $-30\sim 85^{\circ}C$ 에서 일정한 시간을 반복 방치하는 것으로 온도변화에 따라 감습막의 수축과 팽창이 반복되어 전극과 감습막의 접촉성 약화를 시험하는 것이다. 또한 저온에서 감습막의 취약성이 증가하여, 진동 등 기계적 충격에 의하여 감습막의 파열 정도를 측정하는 시험이다. Figure 15에서 보는 것과 같이 24회, 49회, 82회, 105회에서 측정하였으며, 임피던스 변화는

**Figure 15.** Result of temperature cycle testing.**Figure 16.** Result of cold resistance testing.**Figure 17.** Result of heat resistance testing.

0~2.8%RH로서 양호하다. 상기 시험에서 임피던스의 변화율이 증가하는 방향으로 진행되는 것은 감습막이 저온에서 수축하고, 고온에서 팽창하여 전극과의 접촉이 불완전하여 접촉 면적이 감소하기 때문에 나타나는 현상으로 추정된다.

내한성은 습도센서를 건조제와 함께 $-30^{\circ}C$ 에서 장시간 방치하였을 때의 특성 변화를 나타내 준다. 170, 340, 581, 800, 1005 시간에 특성값을 측정하였으며, 0~1%RH의 변화율을 보여준다. Figure 16에서 1000시간 후에도 변화율이 극히 적음을 알 수 있고, 저온 상태의 환경이 본 실험으로 제조된 습도센서에는 큰 영향을 미치지 못하는 것을 보여주고 있다.

Figure 17은 $80^{\circ}C$ 의 고온에 장시간 방치하여 특성 변화를 측정하는 내열성 시험으로 감습막이 고온에서 안정한 상태로 유지되는 것을 보여주고 있다. 방치 시간이 지남에 따라 상대 습도의 변화율은 증가하는 것을 알 수 있으며, 각각 105, 250, 510, 660, 860, 1080시간 측정결과 변화율은 0~2.5%RH 정도로 양호한 값을 보

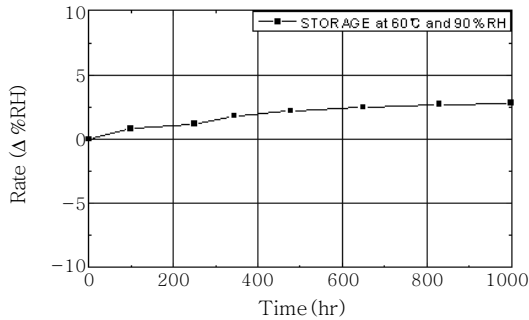


Figure 18. Result of testing in high temperature and humidity conditions.

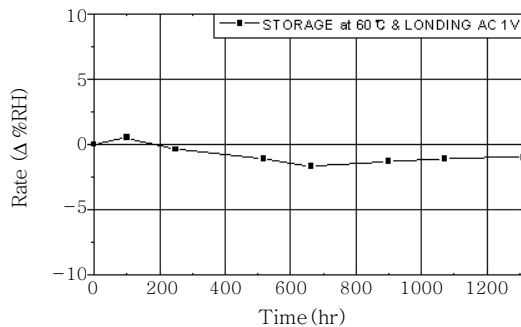


Figure 19. Result of testing in high temperature and load condition.

여주고 있다.

Figure 18은 습도센서 내구성 지표가 되는 고온, 고습 조건하에서의 경시 변화 특성 결과이다. 100, 250, 340, 480, 650, 830, 1000시간에서 특성을 측정하였으며, 0~2.8%RH의 변화율을 보이고 있다. 이는 감습막에 가교 결합을 형성시켜줌으로써 고온에서 흡착된 수분이 전해질 공중합체를 용해하면서 발생할 수 있는 염의 소실을 막아주어 임피던스의 증가를 방지하는 것이다. 이는 가교화를 통하여 수분에 대한 용해를 방지하는 방법 중 한가지라고 할 수 있다.

Figure 19는 60 °C에서 교류전원 AC 1 V의 정현파를 인가하는 고온 부하 시험 결과이다. 100, 250, 520, 660, 900, 1070, 1310시간에 측정하였으며, +0.5~-1.7%RH의 변화율을 보이고 있다. 전체적으로 임피던스가 감소하는 경향을 보이고 있으나 그 변화폭이 크지 않으며, 1310시간이 지난 후에도 경시 변화가 작은 것으로 보아 매우 안정한 상태라는 것을 알 수 있다.

지금까지 실시하였던 신뢰성 시험 결과들은 본 연구에서 개발한 고분자막 습도센서의 수명을 예측할 수 있는 자료이다. 본 연구에서 제조한 습도센서의 기본 물질인 MDBAB를 포함하는 고분자는 물에 용해되는 성질을 가지고 있다. 이를 보완하기 위하여 가교가 가능한 단량체인 DAEMA와 소수성 단량체인 2-EHA를 도입하였다. 가교반응을 시킨 습도센서의 경우 가교도가 증가할수록 막 자체의 내수성은 증가하였으나, 물에 침적시 감습막과 전극이 분리되는 현상을 보였다. 이는 막과 전극 사이의 접착력의 약화가 일어나 수분이 쉽게 침투하여 일어나는 현상으로 설명할 수 있다. 따라서 유연하고 접착성이 좋은 단량체인 2-EHA의 함량을 늘리고 가

교도를 안정적으로 조절하면, 여러 가지 환경에서도 그 경시 변화율이 $\pm 3\%RH$ 이내에 들어오는 안정한 습도센서를 제작할 수 있을 것으로 판단된다.

결론

본 연구를 통하여 얻어진 습도센서 감습막은 고습에서 경시변화가 적은 고분자막으로써 습도변화에 따라 임피던스가 변화하는 전기저항식 유기 고분자 습도센서의 재료로 사용이 가능하다는 것을 확인하였다.

다양한 실험 결과를 얻기 위하여 여러 가지 비율의 중합체를 합성하였으며, 합성에 사용된 단량체와 특징은 다음과 같다.

4-VP는 방향족 3차 아민기를 가지고 있어서 염 형성에 의한 가교가 가능하고 DAEMA는 지방족 아민기를 가지며 역시 할라이드 유도체와 반응하여 4차 암모늄염을 형성한다. 실험결과 4-VP보다는 반응성이 떨어지나 안정적인 감습막이 제조되므로 이 단량체를 선택하여 습도센서를 제조하였다. 2-EHA는 감습막의 유연성 및 내수성 부여를 위하여 첨가하는 물질로 전극과의 접착성을 향상시켜 준다. HEMA는 감습막의 저항을 낮춰주고 전극과의 접착성 증대 그리고 새로운 가교 형성이 가능한 단량체이다.

제 1 중합체의 구성은 DAEMA, 2-EHA, 그리고 HEMA를 적당한 비율로 혼합하여 사용하며 제 2 중합체는 MDBAB, 2-EHA, HEMA를 적당한 비율로 중합을 시도하였다.

이중에서 선택된 중합체는 DAEMA : 2-EHA : HEMA = 4 : 5.5 : 0.5인 제 1 중합체와 MDBAB : 2-EHA : HEMA = 4 : 5.5 : 0.5인 제 2 중합체이며 이 두가지 중합체를 1 : 1의 비율로 반응시킨 감습막으로 최종 습도센서를 제작하였다. 이 중합체들로 제조된 습도센서의 감습특성은 저습도인 30%RH에서 1~1.5 MΩ, 고습도인 90%RH에서 2~3 Ω을 나타내었으며, 히스테리시스는 $\pm 3.0\%RH$ 이하로 나타났다. 주파수 특성은 1 kHz에서 좋은 직선성을 보였으며 온도의존성은 1%RH/°C로 측정되어 저습과 고습을 동시에 측정할 수 있는 범용 습도센서로서의 응용 가능성을 보였다. 응답속도는 3분 이내의 범위에서 형성되었으며, 여러 가지 환경에서도 그 경시 변화율이 $\pm 3\%RH$ 이내에 들어오는 안정한 특성을 보여주었다.

참고 문헌

1. T. Seiyama, N. Yamazoe, and H. Arai, *Sensor Actuat. B-Chem.*, **4**, 85 (1983).
2. K. Katayama, K. Hasegawa, Y. Takahashi, and T. Akiba, *Sensor Actuat. B-Chem.*, **24**, 55 (1990).
3. Y. Shimizu, H. Arai, and T. Seiyama, *Sensor Actuat. B-Chem.*, **7**, 11 (1985).
4. Y. Yokomizo, S. Uno, M. Harata, and H. Hirak, *Sensor Actuat. B-Chem.*, **4**, 599 (1983).
5. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and K. Ikeuchi, *Sensor Actuat. B-Chem.*, **9**, 125 (1986).
6. M. Hijikigawa, S. Miyosh, T. Sugihara, and A. Jinda, *Sensor Actuat. B-Chem.*, **4**, 307 (1983).

7. J. S. Jo, M. S. Gong, H. M. Lee, Kim, and I. Y. Lee, *Polymer*, **16**, 16 (1992).
8. S. Otsuki and Y. Dozen, *Jpn. J. Polym. Sci. Tech.*, **45**, 549 (1988).
9. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and K. Ikeuchi, *Sensor Actuat. B-Chem.*, **16**, 359 (1989).
10. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and Ilukumoto, *Sensor Actuat. B-Chem.*, **13**, 243 (1988).
11. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and M. Matsuguchi, *Handbook of Materials and Moisture*, Measurements in Polymer Science, Kyoritsu Publish, p.151 (1990).
12. C. Zilig, R. Mulhaupt, and J. Finter, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 661 (1999).
13. S. H. Hsiao, G. S. Liou, and L. M. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2067 (2001).
14. T. Agag, T. Koga, and T. Takeichi, *Polymer*, **42**, 3399 (2001).
15. J. Wang, J. Do, J. Zhu, and C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stabil.*, **77**, 249 (2002).