

4차 염화 가교화된 Vinylbenzyl chloride 공중합체를 감습막으로 이용한 습도센서의 감습 특성

이 성 수 · 공 명 선*

단국대학교 화학과

Humidity Sensitive Properties of Humidity Sensor using Quaternized Cross-linked Copolymers of Vinylbenzyl chloride

Sung-Soo Lee and Myoung-Seon Gong*

*Dept. of Chemistry, Dankook University, Cheonan, Chungnam 330-714, Korea

(2000년 6월 19일 받음, 2000년 10월 23일 최종수정본 받음)

초 록 고분자막 습도센서의 감습재료로 사용하기 위하여 vinylbenzyl chloride (VBC), methyl methacrylate (MMA) 그리고 2-hydroxyethyl methacrylate (HPMA)의 여러 가지 조성의 공중합체를 합성하여, 이를 전극에 도포하고 *N,N,N',N'*-tetraethylene diamine으로 4차 염화 시켜 최종 습도센서를 제조하였다. 상대습도에 따른 저항 변화를 측정된 결과, 공중합체에서 MMA의 조성이 증가하면 저항이 증가하였으며, HEMA의 도입은 친수성기의 작용으로 저항의 증가는 크지 않았으며 감습막의 기판과의 접착성은 크게 향상되었다. 또한 VBC/MMA/HEMA = 80/10/10의 경우 히스테리시스는 $\pm 2\%RH$ 안에서 나타났으며, 온도의존성 계수는 $-0.42 \sim -0.46\%RH/^\circ C$ 이었다. 30%RH, 60%RH 그리고 90% RH에서의 저항 값은 각각 3.0M Ω , 200k Ω 그리고 9k Ω 이었다.

Abstract The copolymers with various composition of vinylbenzyl chloride (VBC), methyl methacrylate (MMA), and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) were synthesized as a humidity sensitive material and quaternized with *N,N,N',N'*-tetraethylene diamine. Resistance versus relative humidity decreased with increase in the content of MMA in the copolymer. The introduction of HPMA increased the resistance of the humidity sensor as well as enhanced the adherence to the alumina substrate. In the case of VBC/MMA/HEMA = 80/10/10, the hysteresis and temperature dependency coefficient were $\pm 2\%RH$ and $-0.46 \sim -0.42\%RH/^\circ C$. The average resistance at 30%RH, 60%RH and 90%RH were 3.0M Ω , 200k Ω and 9k Ω , respectively.

Key words : Humidity sensor, copolymer, poly(vinylbenzyl chloride), quaternization

1. 서 론

습도는 온도와 함께 우리의 일상 생활과 밀접한 관계가 있으며, 최근 산업의 발전 및 다변화에 따라 습도의 측정범위도 수 ppm에서 100%RH의 극한적인 상태까지 측정을 필요로 하고 있다. 전기·전자, 반도체, 식품, 섬유, 자동화 기계, 계측기 그리고 기상관측 등의 산업에 품질관리 및 향상 그리고 제어를 위하여 습도센서의 응용이 필수적이 되고 있다. 특히 전자제품에 직접적인 용도로서 가습기, VTR, 공조기기, 건조기, 결로 방지, 식물재배, 항온 항습조 그리고 습도계 등이 있다.¹⁾

습도 검출을 위한 감습 재료는 반도체계, 금속 산화물, 세라믹 그리고 고분자 등이 있는데 이 중에서 고분자계는 전해질 고분자 막의 전기적 특성이 수분의 흡착 및 탈착에 따라 변화함을 이용하는 것으로 센서의 소형화, 빠른 응답 속도, 넓은 습도 영역에서 측정 가능, 센서 특성의 재현성, 대량 생산화 및 가격이 저렴하여 현재, 습도 센서로서 많은

응용이 되고 있다.¹⁾

고분자 감습막은 보통 염을 포함하는 비닐 단량체의 중합에 의하여 얻어지는 전해질 고분자로 이루어지며, 이들은 모두 물에 잘 용해하는 단점을 극복하여야 한다. 이를 위하여 소수성 단량체와 공중합²⁾, 소수성 중합체에 전해질 단량체의 그라프트화³⁾, 가교제를 사용한 가교화⁴⁾, 감습막을 전극 기판과의 화학반응을 통한 접착⁵⁾, 그리고 IPN 형성에 의한 내수성 개선 등 여러 가지 방법이 응용되고 있다.⁶⁾ 그러나 습도센서의 제조 공정을 고려하여 내수성의 부여는 상기 방법들 중에서 극히 일부로 제한되어 있다.

최근 4-vinylpyridine을 응용한 고분자막은 α,ω -dihaloalkane으로 고도의 가교화에 의하여 얻어진 감습막이 매우 좋은 내수성을 보여주며, 감습 특성이 좋아 습도 센서로서의 응용 가능성을 보여준 바 있다.⁷⁾ 이와 비슷하게 vinylbenzyl chloride의 중합체는 디아민으로 가교가 쉽게 진행되며 습도센서의 감습막으로서 응용 가능성을 보여주었다.⁸⁾ 이렇게 가교가 될 수 있는 고분자와 가교제를 혼합

하여 감습막 도포 후 가교를 진행하는 경우 고도의 가교화로 인하여 내수성을 크게 증진시킬 수 있다. 그러나 감습막과 전극의 기판과의 접착성의 저하로 고습 조건에서 경시변화가 크게 일어나고 기판에서부터 막의 탈리가 진행되어 문제를 야기하고 있다.

본 연구에서는 이러한 접착성을 고려하여 vinylbenzyl chloride와 공단량체들로서 methyl methacrylate (MMA) 그리고 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) 의 조성을 변화시킨 공중 합체를 합성하고, *N,N,N',N'*-tetraethylene diamine으로 4차 암모늄화 시켜, 감습막을 제조하였으며 습도 변화에 따른 센서로서의 전기적 특성을 조사하여 습도센서로서의 응용성을 검토하였다.

2. 실험 방법

시약 및 기기

Vinylbenzyl chloride (Aldrich Chem. Co.)는 inhibitor removal column (Aldrich Chem. Co.)을 통과시킨 후 진공 증류 (0.1 torr)하여 사용하였으며, methyl methacrylate (MMA)와 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)는 calcium hydride로 수분을 제거하고, 진공 증류하여 사용하였다. *N,N,N',N'*-tetraethylene diamine (Sigma Chem. Co.)은 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 중합에 사용된 용매인 benzene은 진한 황산, 1N-NaOH, 증류수로 세척하고, calcium chloride로 부터 단순 증류하여 사용하였다. Dimethylsulfoxide는 벤젠을 첨가하여 azeotrope를 형성하여 물을 제거한 후 60~70°C에서 감압

증류에 의하여 정제하였다.

공중합체 분석에 NMR 스펙트럼은 Varian Gemini-2000을 사용하였으며 IR 스펙트럼은 Midac 2000 분광기를 사용하였다. 사용한 습도 측정에 사용한 항온 함습조는 Tabai Espec. Model PL-2G (30~98%RH, -40°C~+150°C)를 사용하였고, LCR meter (0.1Ω~20MΩ)는 Bonton Model 5110을 사용하였다.

전 극

다공성 알루미나 기판 (96%, 10×5.08×0.635mm) 위에 그림 1과 같이 0.15mm 간격으로 bite수가 5개인 빗살 모양의 전극을 실크스크린 인쇄한 것을 사용하였다. 이때 사용된 전극 재료로서 전극은 Au, soldering pad 부분은 Ag-Pd합금을 사용하였다.

Vinylbenzyl chloride, methyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate의 공중합체 합성

Vinylbenzyl chloride (VBC, 12.20 g, 80 mmol), methyl methacrylate (MMA, 1.00 g, 10 mmol), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA, 1.30 g, 10 mmol), 개시제 인 *α,α'*-azobisisobutyronitrile (0.064 g, 0.4 mmol)을 20 mL의 benzene에 용해하여 중합 앰플에 넣고, Freeze-Thaw 방법에 의하여 탈 가스를 여러 번 반복한 후, 밀봉하여 60°C에서 12시간 중합하여 합성하였다. 중합이 완료된 후, 15 mL의 methylene chloride를 첨가한 후, 용액을 석유 에테르에 재침전하여 중합체를 얻었다. 이 재침전 과정을 한번 더 반복하여 50°C의 진공 오븐에서 건조하여, 흰색 분말상태의 공중합체를 얻었다. VBC와 MMA 및 HEMA와의 다른 조성의 공중합체도 비슷한 방법을 사용하여 합성하였다.

2: Yield 96%. FT-IR (KBr) 3261 (aromatic C-H), 2910 (aliphatic C-H), 1735 (C=O), 1564 (C=C), 1260-1110 (C-O) cm^{-1} . $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6) δ 7.2 (m, -Ph-), 4.5-4.3 (m, -CH₂-Ph-), 4.1-3.6 (m, -O-CH₃ and -O-CH₂CH₂OH), 3.4 (br, -CH₂OH), 2.6-2.3 (m, -CH₂-CH(Ph)-), 1.3-1.1 (m, -CH₂-CH(Ph)- and -CH₂-C(CH₃)-COO-).

공중합체의 도포 및 4차 암모늄화

VBC/MMA/HEMA=80/10/10 공중합체 (0.1 g)를 dimethylsulfoxide (DMSO, 1.9 g)에 균일하게 용해하여, 전극 기판위에 micro-syringe를 사용하여 5μl의 용액을 도포하였다. 수평이 유지된 상태에서 1시간 동안 자연 건조시킨 후, 점차로 온도를 올려 60°C에서 용매를 증발시킨 후 진공 건조하여 VBC/MMA/HEMA 공중합체 막을 형성하였다.

습도센서의 4차 암모늄화는 플라스크에 *N,N,N',N'*-tetraethylene diamine을 넣고 습도센서 시료를 공중에 띄우고 감압 상태에서 60°C를 유지하며 *N,N,N',N'*-tetraethylene diamine을 증기상태로 반응을 진행하였으며, 감습막 부분은 에탄올에 침적하여 세척하고, 다시 진공 건조하여 최종 습도센서를 제조하였으며 전기적 성질을 조사하였다.

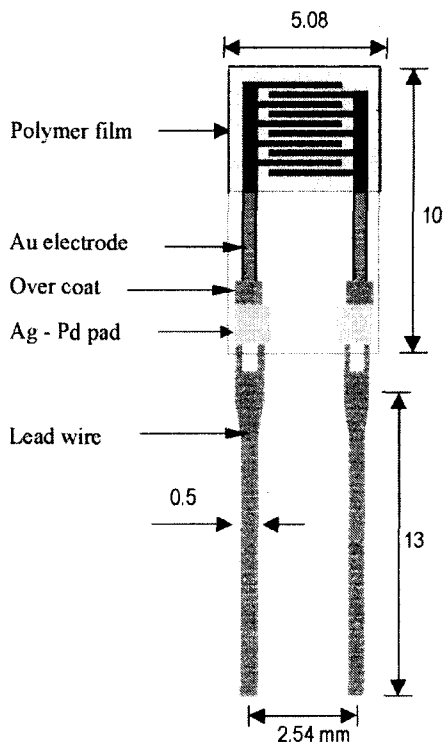


Fig. 1. Schematic view of gold electrode on the alumina substrate.

Table 1. Results of Radical Copolymerizations of VBC, MMA and HEMA with AIBN at 60°C for 12 hr.

Copolymer (Entry No)	VBCP	MMA	HEMA	VBC/MMA/HEMA ^a	η_{inh}^b	Yield(%)
1	80	10	10	81/10/9	0.58	95
2	80	20	0	77/23/0	0.51	93
3	70	20	10	68/22/10	0.47	89
4	70	10	20	66/12/12	0.82	96

^aThe components of the terpolymers were determined by the integration of the NMR spectrum.

^bInherent viscosities were measured in chloroform in 1 g/dL at 25°C.

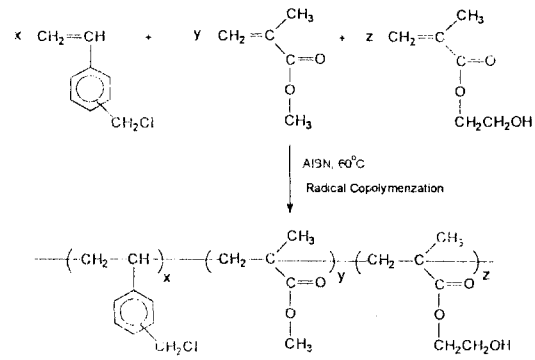
습도 센서의 저항 측정

항온 항습조의 온도가 25°C, 상대습도 30%RH로 평형이 되었을때, LCR meter의 출력을 1 kHz, 1 V에서 습도를 조절하여 저항 값을 측정하였다. 30%RH→40%RH→50%RH→60%RH→70%RH→80%RH→90%RH의 가습과정과 90%RH→80%RH→70%RH→60%RH→50%RH→40%RH→30%RH의 제습과정의 순으로 히스테리시스를 측정하였다. 그 밖의 온도 의존성 계수는 항온·항습조의 온도를 15°C, 25°C, 40°C로 변화시켜 상기 순서에 의하여 측정하였으며, 주파수 변화에 따른 저항의 의존성은 출력을 100 Hz, 1 kHz 그리고 10 kHz로 변화시켜 측정하였다. 저습과 고습 사이의 응답속도는 20°C에서 MgCl₂·6H₂O의 포화 용액과 KCl의 포화 용액의 상대습도인 33%RH 그리고 85%RH 범위에서 측정하였다.

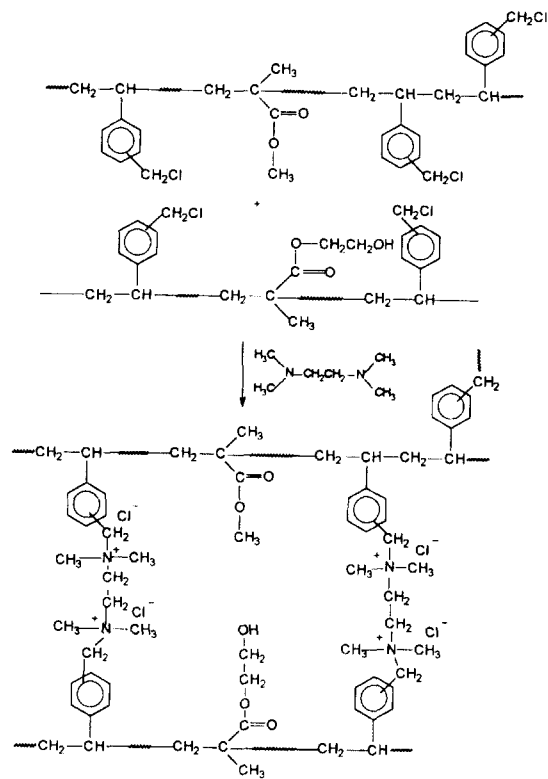
3. 결과 및 고찰

감습막은 vinylbenzyl chloride, MMA 그리고 HEMA와의 여러 가지 조성의 공중합체로 구성되며, 중합은 Scheme 1에 나타난 바와 같이 전형적인 라디칼 중합 방법에 의하여 합성하였다. 얻어진 공중합체의 화학적 구조는 H-NMR 및 IR 분석에 의해서 확인하였다. 얻어진 공중합체의 수율은 모두 89% 이상 되었으며, 공중합체에서 각 단량체들의 조성은 원래 투입된 단량체들의 몰비와 큰 차이가 없음을 NMR 스펙트럼의 분석에 의하여 확인하였다. 적분값에 의한 각 공중합체의 조성이 표 1에 나타나 있다. 공중합체 들은 흰색 분말 상으로 얻어졌으며 일반적인 유기 용매에 잘 용해되었으며 고유점도는 0.47~0.82 dL/g을 보여주었다.

감습막은 전극위에 micro-syringe로 도포하였으며, 수평상태에서 용매 건조후 4차 암모늄화 반응을 진행하였다. 가교제로 Scheme 2에 나타난 바와 같이 N,N,N',N'-tetraethylene diamine을 사용하였으며, 4차 암모늄화의 염도의 정도는 시간에 따른 감습막의 저항 변화가 더 이상 나타나지 않을 때까지 진행하였다. 4차 염화 진행 중, 초기 수분간에는 저항이 크게 나타났으나 반응이 진행됨에 따라 저항이 크게 감소하는 현상을 보여주었다. 4차 염화는 vinylbenzyl chloride에 benzyl chloride기가 존재하기 때문에 60°C에서 비교적 빠르게 진행되어 4시간 이 후에는 저항의 변화가 더 이상은 나타나지 않았으며 완전한 4차 염화 반응 시간으로 고정하였다.



Scheme 1.



Scheme 2.

여러 가지 조성의 감습막은 고도의 경화에 의하여 초기에는 기관과의 접촉성이 양호하였다. 그러나 고습에서 작동할 때나 결로시에 막의 팽윤 현상에 의하여 알루미늄 기관과의

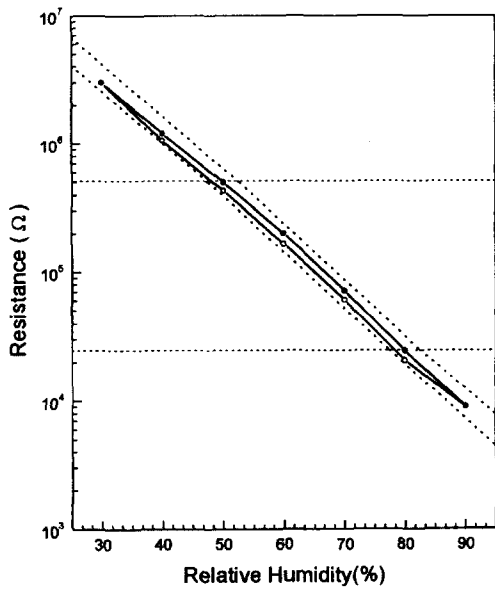


Fig. 2. Dependence of resistance on the relative humidity and hysteresis for the cross-linked quaternized humidity sensor (VBC/MMA/HEMA=80/10/10) for (●) absorption and (○) desorption at 25°C, 1 kHz and 1 V.

접착성이 저하되어 고습시 분리현상이 일어나기 때문에 이를 방지하기 위하여 친수성 단량체인 HEMA를 첨가하였다. HEMA의 첨가는 히드록시기 존재에 의하여 수소 결합을 형성할 수 있기 때문에 기관과의 접착성은 크게 개선되었다. 첨가된 HEMA의 양은 공중합체 중합시 몰비로 10 그리고 20 mol%가 사용되었는데, HEMA의 양이 증가함에 따라 저항이 증가함을 보여주었지만 같은 비율로 MMA가 증가할 때보다 그 증가율은 작게 나타남을 알 수 있었다. 지속적인 HEMA의 비율 증가는 가교에 의한 겔화 현상이 야기되었으며 본 실험에서 적정 함량으로 10 mol%에서 좋은 성질을 보여주었다.

대표적인 감습 특성으로 VBC/MMA/HEMA=80/10/10인 경우 가습과정으로서 30%RH, 60%RH 그리고 90%RH에서 저항치는 각각 3.0MΩ, 200kΩ 그리고 9kΩ을 보여주었다. 저습과 고습 영역에서 비교적 좋은 직선성을 보여주었다. 제습 과정과의 차이인 히스테리시스는 그림 2에서 ±2%RH의 영역에서 나타남을 보여주었다. 제습 과정이 가습 과정보다 아래에 나타나는 것은 일반적으로 다른 고분자 감습막과 유사한 특성으로 감습막에 흡착된 수분이 흡착되는 속도보다 탈착되는 속도가 느려서 나타나는 현상으로 추정된다.³⁾

그림 3에서 VBC의 비율이 같은 VBC/MMA/HEMA=80/20/0인 감습막은 더 높은 저항치를 보여주었다. 이것은 VBC의 조성은 같더라도 친수성이 큰 HEMA 단위가 수분의 흡착에 어느 정도 영향을 주는 것으로 생각된다. 또한 여러 가지 조성을 가진 감습막에서 VBC의 조성이 감소한 VBC/MMA/HEMA=7/20/10의 경우 저항이 크게 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 소수성 단량체인 MMA가 증가한 만큼 VBC의 양이 감소하여 암모늄염의 밀도도

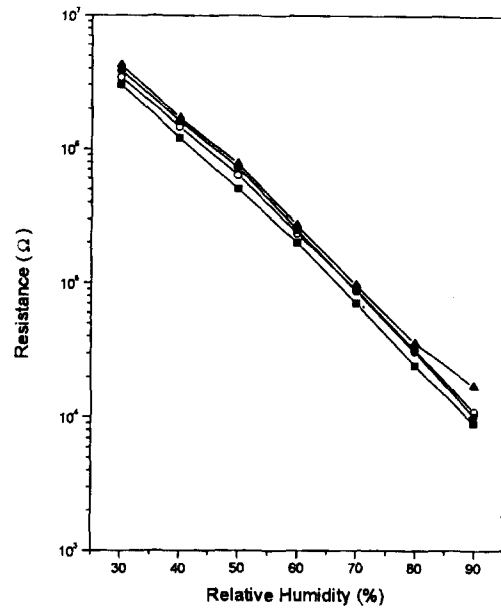


Fig. 3. Dependence of resistance on the relative humidity for the humidity sensor obtained from VBC/MMA/HEMA = (■) 80/10/10, (▲) 80/20/0 (○) 70/20/10 and (●) 70/20/10 at 25°C, 1 kHz and 1 V.

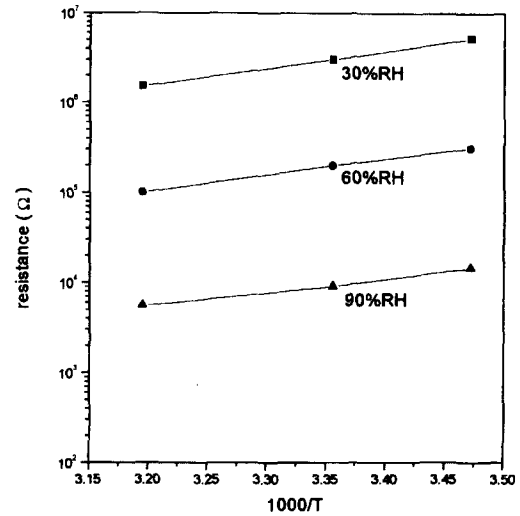


Fig. 4. Arrhenius plot of resistance at various humidities.

감소하여 나타나는 현상으로 보여진다. 도입된 MMA는 감습 특성의 조절에 사용되어 첨가에 의한 저항 변화를 유도할 수 있으며 안정한 막의 형성 능력이 크게 향상된다.

그림 4에는 15, 25 그리고 45°C에서 30, 60, 90%RH에 해당되는 Arrhenius plot이 나타나 있다. 그림 4로부터 각 상대 습도에서 활성화 에너지를 계산할 수 있으며 각 상대 습도에서 플롯해보면 비슷한 기울기를 보여주고 있다. 감습막에 의하여 흡착된 물은 4차 암모늄염을 해리하여 이온이 이동되는데, 온도가 증가하면 이온의 이동도가 증가하여 저항이 감소함을 보여 주었다. 그림 5에서 15, 25 그리고 45°C 사이의 온도 의존성 계수를 구할 수 있으며 이는 -0.42~-0.46%RH/°C로 습도센서로의 응용 시 온도 보상이 필요함을 알 수 있었다. 온도 의존성은 다음과

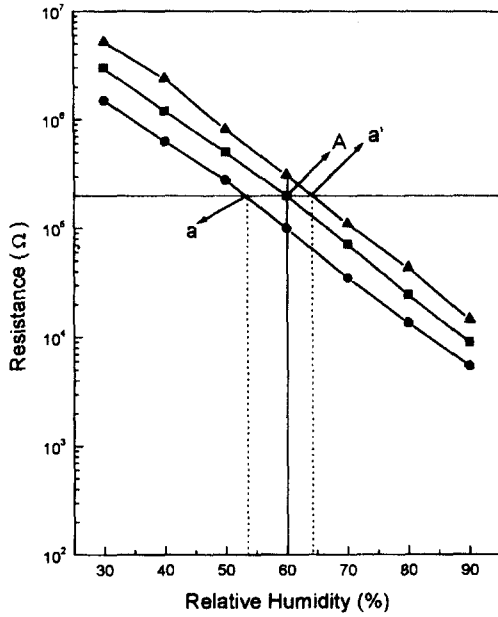


Fig. 5. The resistance dependence on relative humidity of humidity sensor obtained from VBC/MMA/HEMA=80/10/10 at (●) 15°C, (■) 25°C and (▲) 40°C at 1 kHz and 1 V.

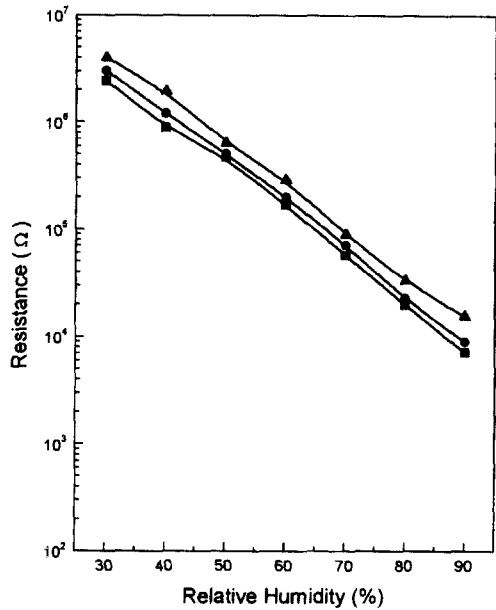


Fig. 6. The resistance dependence on the applied frequency of (■) 10 kHz, (●) 1 kHz and (▲) 100 Hz for humidity sensor obtained from VBC/MMA/HEMA = 80/10/10 at 25°C and 1 V.

같은 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$\%RH/^{\circ}C = [\%RH(a) - \%RH(A)] / 15^{\circ}C$$

$$\text{or } [\%RH(A) - \%RH(a')] / 10^{\circ}C$$

그림 6에서 LCR meter의 주파수를 각각 100Hz, 1kHz 그리고 10kHz, 1 V에서 측정된 결과 주파수가 낮은 100Hz에서 저항 값이 크게 나타나는 경향을 보여 주었으며 습도 전 영역에 있어서 그 증가율은 일정하게 나타나지 않

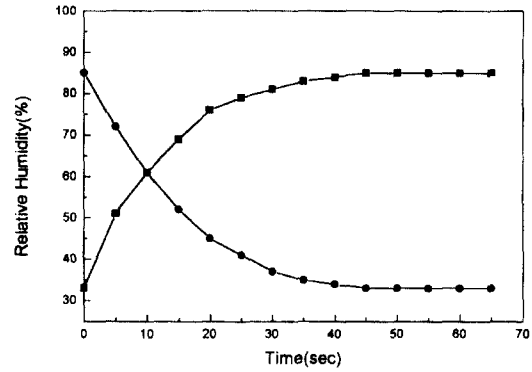


Fig. 7. Response time of the humidity sensor obtained from VBC/MMA/HEMA=80/10/10; (■) absorption and (●) desorption process at 25°C.

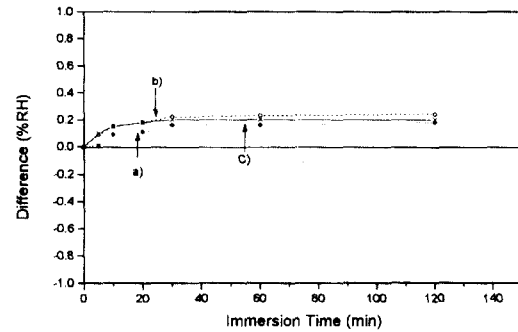


Fig. 8. Durability test of humidity sensor VBC/MMA/HEMA = 80/10/10 measured at a) 40%RH, b) 60%RH and c) 80%RH after soaking in water at 25°C.

았다. 반대로 10kHz에서 저항은 감소하였으며 안정된 저항 값을 보여주었다. 주파수 의존성은 습도센서의 응용시 특히 저습 및 고습에서 안정한 선형 특성의 평가에 좋은 자료를 제공하여 준다.

감습센서로서 응용시 상대습도에 대한 변화가 민감하게 작동하여야한다. 일반적으로 습도센서의 응답속도는 도포된 감습막의 두께에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 이는 막의 두께가 두꺼워 질수록 수분의 흡착 및 탈착의 속도가 늦어지기 때문이다. 그림 7에서 33%RH에서 85%RH로 변화시 약 40초 정도에서 평형을 이루어 일정한 저항을 보여 주었다. 이것은 습도센서의 감습막을 보호하기 위하여 보호막이 없기 때문에 매우 빠른 특성을 보여 주었으며 일반 습도센서로서 응용 가능성을 보여주었다.

4차 염화로 가교된 감습막으로 제조된 VBC/MMA/HEMA=80/10/10 습도센서의 내수성은 직접 물속에 침적하여 진행하였다. 그림 8에서 각 센서들을 1분, 5분 그리고 10분 등으로 물속에 침적하여 꺼낸 후 건조하여 40, 60 그리고 80%RH에서 경시 변화율을 측정하였다. 각 센서들은 초기에는 약간의 이온이 용해하여 저항이 조금 증가하지만 30분 침적 이후에는 변화율이 없이 일정한 저항 값을 보여주었다. 초기 저항치에 대하여 그 변화율은 +0.2% RH 이내에 존재하여 내수성이 좋은 특성을 보여주었다.

4. 결 론

VBC, MMA 그리고 HEMA 의 3원 공중합체를 합성하고 이를 전극위에 도포한 후 *N,N,N',N'*-tetraethylene diamine으로 4차 암모늄화 가교화를 진행하여 고분자막 습도 센서를 제조하였다. HEMA 의 첨가는 10 mol%가 적당하여 감습막의 전극에 대한 접착성을 향상시키며 그 양이 증가함에 따라 저항이 증가하였다.

VBC/MMA/HEMA=80/10/10인 경우 1kHz, 25°C, 1 V 조건에서 30%RH, 60%RH 그리고 90%RH에서 저항치는 각각 3.0MΩ, 200kΩ 그리고 9kΩ이었으며 온도 의존성 계수는 -0.42~-0.46%RH/°C이고 hysteresis는 ±2%RH 이내에서 나타났다. 또한 침적에 의한 내수성 실험에서 2시간 침적시 경시변화는 +0.2%RH를 보여주어 매우 좋은 특성을 보여주었으며 고분자막 습도 센서로서 응용 가능성을 보여 주었다.

참 고 문 헌

1. Handbook of Materials and Moisture, p 151-167, Kyoritsu Publish Co. (Japan), 1991.
2. N. Kinjo, S. Ohara, T. Sugawara and S. Tsuchitani, Polym. J., **15**, 621 (1983). M. Hijikigawa, S. Miyoshi, T. Sugihara and A. Jinda, Sensors and Actuators, **4**, 307 (1983). Y. Sakai, Y. Sadaoka, S. Okumura and K. Ikeuchi, Kobunshi Ronbunshu, **41**, 209 (1984).
3. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Kanakura and M. Tamura, J. Electrochem. Soc., **138**, 2474-2478 (1991). Y. Sakai, Y. Sadaoka and K. Ikeuchi, Sensors and Actuators, **9**, 125 (1986).
4. Y. Sakai, Y. Sadaoka, H. Omura and N. Watanabe, Kobunshi Ronbunshu, **41**, 205 (1984).
5. Y. Sakai, Y. Sadaoka and M. Shimada, Sensors and Actuators **16**, 359 (1989). M.S. Gong and H.G. Cho, Material Research Journal (Dankook University), **1**, 9 (1989).
6. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Sensors and Actuators B **35**, 85 (1996). C.W. Lee, H.W. Rhee and M.S. Gong, Humidity sensitive properties of copolymers containing phosphonium salts, Syn. Met., **106**, 177 (1999). J.S. Paek and M.S. Gong, Korean J. Mater. Res., **5**, 715 (1995).
7. Y. Sakai, Y. Sadaoka and M. Matsuguchi, J. Electrochem. Soc., **136**, 171 (1989). Y. Sakai, Y. Sadaoka and H. Hukamoto, Sensors and Actuators, **13**, (1988) 243.
8. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi and H. Sakai, Sensors and Actuators B, **25**, 689 (1995).