

## 반응성 공중합체들을 이용한 습도센서의 감습 특성

김진석\* · 배장순\*\* · 공명선<sup>1</sup>

\*해운 케텍

\*\*단국대학교 공업화학부  
단국대학교 화학부

### Humidity Sensitive Properties of Humidity Sensor Using Reactive Copolymers

Jin-Seok Kim\*, Jang-Soon Bae\*\* and Myoung-Seon Gong

\*Haeun Chemtec Co., Ltd. 1124, Shingil-dong, Ansan, Kyungki-do, 425-120, Korea

\*\*Dept. of Chemical Technology, Dankook University, Cheonan, Chungnam 330-714, Korea

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

(2000년 11월 15일 받음, 2000년 12월 29일 최종수정본 받음)

초 록 4 차 암모늄염을 형성할 수 있는 공중합체들 poly[(vinylbenzyl chloride)-co-(n-butyl acrylate)-co-(2-hydroxyethyl methacrylate)]와 poly[(4-vinylpyridine)-co-(n-butyl acrylate)-co-(2-hydroxyethyl methacrylate)]를 고분자막 습도센서의 감습재료로 사용하기 위하여 합성하였다. 습도센서는 30%RH, 60%RH 그리고 90%RH에서 평균 저항 값은 각각 8.6 MΩ, 310 kΩ 그리고 12 kΩ을 보여 주었다. 또한 히스테리시스는 ±3%RH 안에서 나타났으며, 온도 의존성 계수는 -0.37~-0.40%RH/°C이었다. 감습막의 조성에서 공중합체 중 n-BA와 HEMA의 도입은 저항을 증가시키는 요인이 되나 기판과의 접착성은 크게 향상되었다. 33%RH에서 85%RH로 또는 역으로 변화할 때의 응답속도는 54초이며 수중에 2시간 침적 후 저항의 변화는 +0.2%RH 이내에서 존재하였다.

**Abstract** The mutually reactive copolymers poly[(vinylbenzyl chloride)-co-(n-butyl acrylate)-co-(2-hydroxyethyl methacrylate)] and poly[(4-vinylpyridine)-co-(n-butyl acrylate)-co-(2-hydroxyethyl methacrylate)] were synthesized for the humidity sensitive material by forming simultaneous quaternization. The humidity sensor showed an average resistance of 8.6 MΩ, 310 kΩ and 12 kΩ at 30%RH, 60%RH and 90%RH, respectively. The hysteresis and temperature coefficient were ±3%RH and -0.37~-0.40%RH/°C. The introduction of n-BA and HEMA increased the resistance of the humidity sensor however it enhanced the adherence to the alumina substrate. The response time was 54 seconds changing from 33%RH to 85%RH and the difference of resistance was +0.2%RH after soaking in water for 2 hr.

**Key words** : vinylbenzyl chloride, 4-vinyl pyridine, humidity sensor, mutually reactive copolymers

### 1. 서 론

습도 검출을 위한 고분자 감습막은 보통 염을 포함하는 비닐 단량체들의 중합에 의하여 얻어지는 전해질 고분자를 이용하고 있다. 그러나 대부분의 전해질 고분자는 물에 용해성이 크기 때문에 고습에서 용해되어 경시 변화가 생기는 단점을 극복하여야 한다. 이를 위하여 여러 가지 소수성 단량체들과 공중합을 진행하거나<sup>1)</sup>, 소수성 중합체에 그래프트화하여 전해질을 도입하는 방법<sup>2)</sup>, 다 관능성 단량체를 사용한 가교화<sup>3)</sup>, 그리고 전해질 겔을 알루미늄이나 유리 같은 전극 기판에 결합시키는 방법 등이 시도되었다.<sup>4)</sup> 또한 4차 염화가 진행될 수 있는 기능기를 고분자에 도입하고 경화제와 혼합하여 전극에 도포한 후 열 가교에 의하여 고도의 가교를 부여하는 방법이 응용되고 있다.<sup>5)</sup> 그리고 최근에는 전해질 고분자와 소수성 고분자의 IPN 형성에 의하여 내수성

개선 등 여러 가지 방법이 응용되고 있다.<sup>6)</sup> 그러나 습도센서의 제조 공정을 고려하여 내수성의 부여는 상기 방법들 중에서 극히 일부만이 제한되어 사용되고 있다.

4-Vinylpyridine을 포함하는 공중합체는 전극에 도포되기 전에 α,ω-dihaloalkane의 혼합으로 가열 후 가교화에 의하여 얻어진 감습막이 매우 좋은 내수성을 보여주며, 감습 특성이 좋아 습도 센서로서의 응용 가능성을 보여준 바 있다.<sup>7)</sup> 반대로 vinylbenzyl chloride를 포함하는 공중합체는 N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine으로 4차 암모늄염을 형성하면서 가교화되어 고도의 가교화로 인하여 내수성을 크게 증진시킬 수 있다.<sup>8)</sup> 그러나 감습막과 전극의 기판과의 접착성의 저하로 고습 조건에서 경시변화가 크게 일어나고 기판에서부터 막의 탈리가 진행되어 문제를 야기하고 있다. 이렇게 4차 암모늄화를 이용한 가교화는 내수성을 향상시키는데 가장 편리한 방법 중에 하나인 것이다.

<sup>1</sup> : 주저자, e-mail : msgong@anseo.dankook.ac.kr

벤질클로리드와 피리딘은 서로 반응하여 4차 암모늄염을 쉽게 형성할 수 있음으로 vinylbenzyl chloride와 4-vinylpyridine을 포함하는 공중합체들은 서로 고분자로서 반응성을 보여줄 것이다. 이러한 고분자들끼리 반응하여 생성된 가교체는 세미-IPN 형태를 가지며 고도의 가교를 형성하면서 4차 암모늄화가 진행되어 감습 막으로 사용할 수 있다.

본 연구에서는 vinylbenzyl chloride 그리고 4-vinylpyridine과 *n*-butyl acrylate 그리고 2-hydroxyethyl methacrylate의 3원 공중합체들을 각각 제조하였으며 이들을 감습막으로 이용한 습도센서를 제조하고 상대 습도 변화에 따른 전기적 특성을 조사하여 습도센서로서의 응용성을 검토하였다. 습도센서의 평가에는 감습 특성, 히스테리시스, 온도의존성, 주파수 의존성, 응답속도 등의 기본특성과 내수성, 내약품성 그리고 고온, 고습, 저온, 고온·고습, 고온·저온, 고습·저습, 오염환경 등에서 사이클, 방치, 전기 부하 그리고 진동 등의 신뢰성 시험이 있다. 습도센서를 위한 감습막의 평가에는 기본특성을 평가하고 이 특성이 우수할 경우 응용을 위하여 신뢰성 시험을 거치게된다. 본 연구에서는 습도센서의 새로운 감습막으로서의 평가를 위하여 기본특성에 대하여 보고하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시약 및 기기

4-Vinylpyridine(4-VP)은 calcium hydride에서 수분을 제거한 후 진공 증류하여 사용하였다. Vinylbenzyl chloride(VBC), *n*-butyl acrylate(*n*-BA, Aldrich Chem. Co.) 그리고 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)는 금지제 제거 컬럼(Aldrich Chem. Co.)을 통과시킨 후 molecular sieve(4Å)에 담가 놓은 후 사용하였다. 중합에 사용된 용매인 벤젠은 진한 황산, 1N-NaOH, 증류수로 세척하고, calcium hydride로 부터 단순 증류하여 사용하였다. Dimethylsulfoxide(DMSO)는 벤젠을 첨가하여 물을 제거한 후 60~70°C에서 감압 증류에 의하여 정제하였다.

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

### 2.2. 전극

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

### 2.3. Vinylbenzyl chloride, *n*-butyl acrylate 그리고 2-hydroxyethyl methacrylate의 공중합체 합성

Vinylbenzyl chloride(VBC, 12.20 g, 80 mmol), *n*-

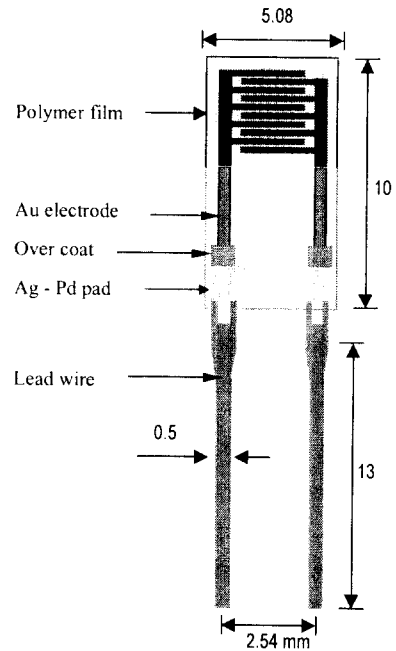


Fig. 1. Schematic view of gold electrode on the alumina substrate.

butyl acrylate(*n*-BA, 1.28 g, 10 mmol), 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA, 1.30 g, 10 mmol) 그리고 개시제  $\alpha,\alpha'$ -azobisisobutyronitrile(0.064 g, 0.4 mmol)을 벤젠(20 mL)에 용해하여 중합 앰플에 넣고, freeze-thaw 방법을 여러번 반복하여 앰플에 존재하는 기체를 제거한 후, 밀봉하여 60°C에서 12시간 중합하여 합성하였다. 중합이 완료된 후, 15 mL의 메틸렌클로리드를 첨가한 후, 석유 에테르에 재침전하여 공중합체를 얻었다. 이 재침전 과정을 한번 더 반복하여 50°C의 진공 오븐에서 건조하여, 흰색 분말상태의 공중합체 1을 얻었다.

1: Yield 96%. FT-IR (KBr) 3380-3550 (O-H), 3258 (aromatic C-H), 2920 (aliphatic C-H), 1742-1735 (C=O), 1562 (C=C), 1252-1115 (C-O)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.2 (m, -Ph-), 4.1-3.6 (m, -O- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  and -O- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.4 (br, - $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.5-2.3 (m, - $\text{CH}_2$ -Ph- and - $\text{CH}_2$ -CH-COO-), 1.3-1.1 (m, - $\text{CH}_2$ -CH(Ph)-, - $\text{CH}_2$ -C( $\text{CH}_3$ )-COO-, - $\text{CH}_2$ -CH-COO- and - $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

### 2.4. 4-Vinylpyridine, *n*-butyl acrylate 그리고 2-hydroxyethyl methacrylate의 공중합체 합성

중합 앰플에 4-vinylpyridine(4-VP, 8.93 g, 80 mmol), *n*-butyl acrylate(*n*-BA, 1.28 g, 10 mmol), 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA, 1.30 g, 10 mmol) 그리고 개시제  $\alpha,\alpha'$ -azobisisobutyronitrile(0.064 g, 0.4 mmol)을 벤젠(20 mL)에 용해하여 넣고, freeze-thaw 방법에 의하여 가스를 제거한 후, 밀봉하여 60°C에서 24시간 라디칼 중합을 진행하여 합성하였다. 중합이 완료된 후, 메틸렌클로리드(20 mL)를 첨가하고, 용액을 *n*-헥산에 재침전하여 중합체를 얻었다. 재침전 과정을 한번

더 반복한 후 진공 건조하여, 흰색 분말 상태의 공중합체를 얻었다.

2: Yield 93%. FT-IR (KBr) 3380-3550 (O-H), 3240 (aromatic C-H), 2920 (aliphatic C-H), 1732 (C=C), 1610, 1563 (C=C), 1235-1100 (C-O)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.4-7.1 (m, -Py), 4.1-3.6 (m, -O- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  and -O- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.4 (br, - $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.6-2.3 (s, - $\text{CH}_2\text{-CH(Py)}$ - and - $\text{CH}_2\text{-CH(COO-)}$ -), 1.5-1.1 (m, - $\text{CH}_2\text{-CH(Py)}$ -, - $\text{CH}_2\text{-CH(COO-)}$ - - $\text{CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)-COO-}$  and - $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

## 2.5. 공중합체의 도포 및 4차 암모늄화

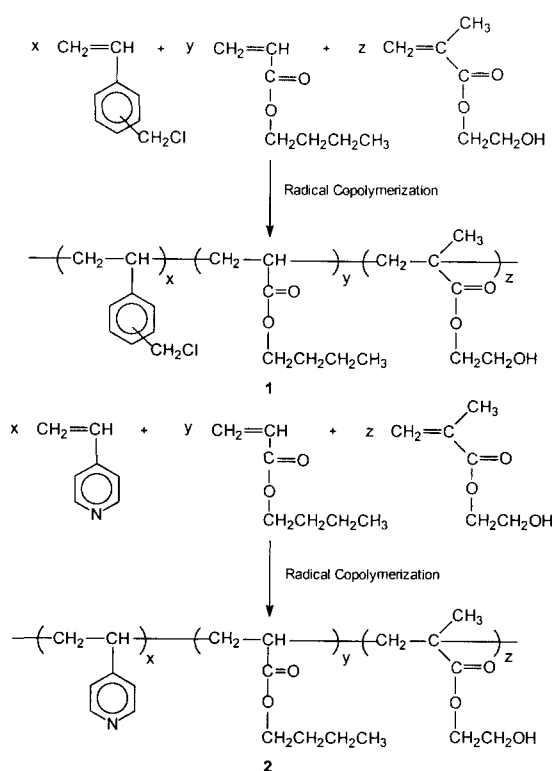
VBC/*n*-BA/HEMA = 80/10/10 공중합체 (0.2 g)를 DMSO (3.8 g)에 균일하게 용해하여 준비하고 또 다른 바이알에 4-VP/*n*-BA/HEMA = 80/10/10 공중합체 (0.2 g)를 DMSO (3.8 g)에 균일하게 용해하여 준비하였다. 일정한 온·습도 (5°C, 60 %RH) 조건에서 액체를 신속하게 혼합한 후 소형의 용기에 옮겨 20개의 습도 센서 전극을 지그(jig)에 수직으로 꽂아 침적하여 전극에 도포하였다. 도포된 전극은 곧바로 수평을 유지하고 상온에 정치하여 10분 동안 자연 건조시킨 후, 집차로 온도를 올려 60°C에서 1시간 반응을 진행하였으며 가교가 진행된 후 진공 건조하여 가교화 공중합체 감습막을 형성하였다. 과량의 피리딜기 또는 벤질기의 존재에 의한 경시변화 방지를 위하여 진공을 조절하여 반응할 수 있는 플라스크에 *n*-butyl chloride 또는 triethylamine를 넣어 감압 상태에서 증기 상으로 60°C를 유지하며 2시간을 정치하고 잔류 미반응물을 제거하기 위하여 끓는 에탄올에 30분 침적한 후 다시 진공 건조하여 최종 습도센서를 제조하였으며 전기적 성질을 조사하였다.

## 2.6. 습도 센서의 저항 측정

항온 항습조의 온도가 25°C, 상대습도 30%RH로 평형이 되었을 때, LCR meter의 출력을 1 kHz, 1 V에서 습도를 조절하여 저항 값을 측정하였다. 30%RH→90%RH의 가습과정과 90%RH→30%RH의 제습과정의 순서로 히스테리시스를 측정하였다. 그 밖의 온도 의존성 계수는 항온·항습조의 온도를 15°C, 25°C, 35°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  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 포화 용액과 KCl의 포화 용액의 상대습도인 33%RH 그리고 85%RH 범위에서 측정하였다.<sup>9)</sup>

## 3. 결과 및 고찰

감습막은 vinylbenzyl chloride, *n*-BA 그리고 HEMA



Scheme 1.

의 3원 공중합체와 4-VP, *n*-BA 그리고 HEMA의 3원 공중합체의 4차 염화 반응에 의하여 제조하였다. 각 공중합체는 전형적인 라디칼 중합 방법에 의하여 합성하였으며 합성과정을 Scheme 1에 나타내었다. 공중합체들의 화학구조는  $^1\text{H}$ -NMR 및 IR 분석에 의해서 확인하였으며 공중합체에서 각 단량체들의 조성은 공단량체들의 투입된 몰 비와 큰 차이가 없음을 NMR 스펙트럼의 적분 값으로 확인하였으며 그 결과가 표 1에 나타나 있다. 공중합체들은 모두 흰색의 분말 상으로 얻어졌으며 일반적인 유기 용매에 잘 용해되었으며 고유점도는 0.62와 0.53 dL/g을 보여주었다.

감습막의 도포는 20개의 전극을 지그에 고정하고 하강시켜 감습액에 담구었다 상승시켜 수평상태를 유지한 후 4차 암모늄화 반응을 통하여 진행하였다. 이러한 침적법에 의한 막의 도포는 상승속도를 조절하여 시행하였다.

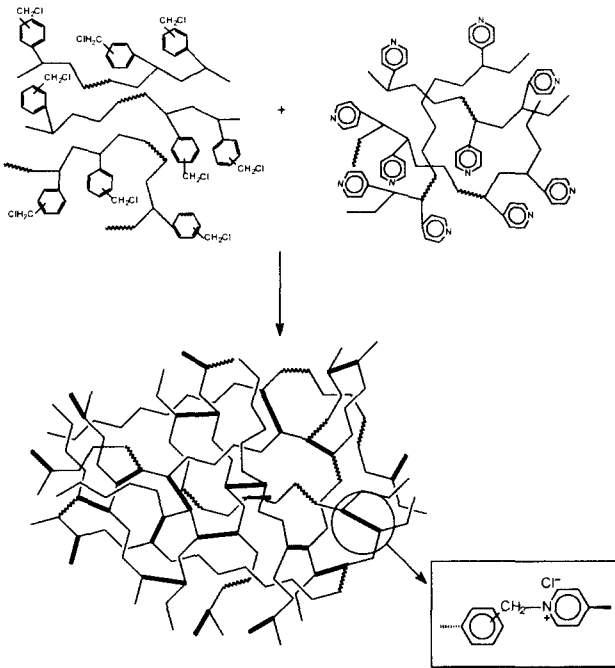
Scheme 2에 나타낸 바와 같이 두 공중합체는 서로 반응할 수 있는 피리딜기와 염화벤질기를 가지고 있기 때문에 빠르게 4차 암모늄화 반응이 진행되어 가교체를 형성하였다. 두 공중합체 용액은 혼합할 때 4차 암모늄화 반응이 초기에 진행되는 것을 억제하기 위하여 5°C 이하에서 신속히 진행하였으며 공중합체들의 혼합에서 전극들의 침적은 3분

Table 1. Results of Radical Copolymerizations of VBC or 4-VP with *n*-BA and HEMA with AIBN at 60°C for 12 hr.

| Copolymer | VBC | 4-VP | <i>n</i> -BA | HEMA | VBC or 4-VP/ <i>n</i> -BA/HEMA <sup>a</sup> | $\eta_{inh}^b$ | Yield (%) |
|-----------|-----|------|--------------|------|---|----------------|-----------|
| 1         | 80  | 0    | 10           | 10   | 78/12/10                                    | 0.62           | 96        |
| 2         | 0   | 80   | 10           | 10   | 76/13/11                                    | 0.53           | 93        |

<sup>a</sup>The components of the terpolymers were determined by the integration of the NMR spectrum.

<sup>b</sup>Inherent viscosities were measured in chloroform in 1 g/dL at 25°C.



Scheme 2.

이내에 진행하였다. 침적 후 4차 암모늄염화 반응의 정도는 시간에 따른 감습막의 저항 변화가 더 이상 나타나지 않을 때까지 진행하였다. 4차 암모늄염화 반응은 상온에서 초기 수분간에 급격히 진행되어 가교가 되었으며 60°C에서 1시간 이 후에는 저항의 변화가 더 이상은 나타나지 않았다. 각 공중합체들 중 피리딜기와 염화벤질기는 혼합 후 반응에 참여하지 않은 특히 피리딜기나 염화벤질기를 제거하기 위하여 *n*-butyl chloride와 triethylamine의 증기와 반응하여 피리딘 및 염화벤질 잔기를 모두 제거하였다.

본 실험에서와 같이 가교도가 큰 감습막은 막의 취성이 크고, 고습에서 장시간 작동시 막이 팽윤이되는 현상이 일어나 알루미늄 기관과의 접착성이 저하되며 분리되는 현상이 일어난다. 이러한 현상은 고습에서 장시간 또는 결로시 저항이 시간에 따라 점차적으로 증가하는 것으로 알 수 있다. 이를 방지하기 위하여 유연성을 부여할 수 있는 *n*-butyl acrylate와 친수성 단량체인 HEMA를 첨가하였다.<sup>7,8)</sup> *n*-BA의 도입은 고분자 사슬 내에서 내부 가소화 작용에 의하여 막에 유연성을 부여하고 HEMA의 첨가는 히드록시기 존재에 의하여 수소결합을 형성할 수 있기 때문에 기관과의 접착성은 크게 향상되었다. 첨가된 HEMA의 양은 공중합체 중합시 물 비로 10 mol%를 사용하였으며 HEMA의 도입은 저항이 증가하는 현상을 보여주었다. 그러나 이러한 친수성기의 도입은 흡착된 수분과 수소결합과 같은 물리적 결합력에 의하여 수분의 흡착 능력을 향상시켜 다른 소수성 중합체 도입의 경우보다 저항의 증가율이 크지 않았다. 본 실험에서는 적정 함량으로 10 mol%에서 좋은 성질을 보여 주고 있었다.<sup>7,8)</sup>

대표적인 감습 특성은 가습 과정으로서 30%RH, 60%RH 그리고 90%RH에서 저항치는 각각 8 MΩ, 360 kΩ

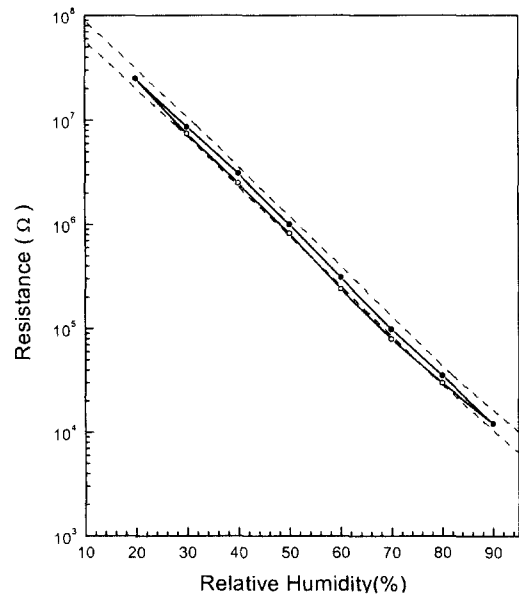


Fig. 2. Dependence of impedance on the relative humidity and hysteresis for the quaternized polymeric humidity sensor for (●) absorption and (○) desorption at 25°C, 1 kHz and 1 V.

그리고 12 kΩ을 보여주었다. 20~90%RH 영역에서 비교적 좋은 직선성을 보여주었으며 일반적으로 상용화되어 있는 고분자막 습도센서의 감습특성의 범위를 보여주고 있다. 본 연구에서 실시한 침적법으로 20개의 시료를 측정할 결과 모든 시료의 감습특성이 서로 근접하여 ±1%RH의 범위에 모두 존재함을 알 수 있었다. 그림 2에서 점선의 영역은 ±2%RH의 영역을 나타내며 수분이 감습막으로 흡수되는 가습 과정과 반대로 제습 과정과의 차이인 히스테리시스는 이 범위를 벗어나고 있으며 ±3%RH의 영역에서 보여주었다. 이는 제습 과정에서 히스테리시스가 고습에서 60%RH까지 ±2%RH 영역을 벗어나고 있으며 50%RH 이하 영역에서는 ±2%RH 안에 존재한다. 이것은 가교화 공중합체 감습막이 탈습과정의 고습 영역에서 수분의 탈착 속도가 가습과정의 수분의 탈착 속도보다 더욱느리게 일어나는 것으로 볼 수 있다. 또한 탈습과정의 흡·탈착속도는 가습과정의 흡·탈착속도보다 작은 것을 알 수 있는데 이는 탈습 과정이 가습 과정의 루프에서 밑에 나타나는 것으로 알 수 있으며 일반적으로 다른 고분자막 습도센서에서 감습막과 유사한 특성을 보여주었다.<sup>9)</sup>

그림 3에서 15, 25 그리고 35°C에서의 상대습도 대 저항의 관계가 나타나 있다. 감습막에 흡착된 물에 의하여 4차 암모늄염의 해리가 일어나고 온도가 증가하면 이온의 이동도가 온도가 증가하여 저항이 감소함을 보여 주었다. 그림 3에서 15, 25 그리고 35°C 사이에서의 온도 의존성 계수를 구할 수 있으며 이는 -0.37~-0.40%RH/°C로 습도센서로서 응용할 때에 온도 보상이 필요함을 알 수 있었다. 온도 의존성 계수는 다음과 같은 식을 이용하여 구할 수 있다.

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

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

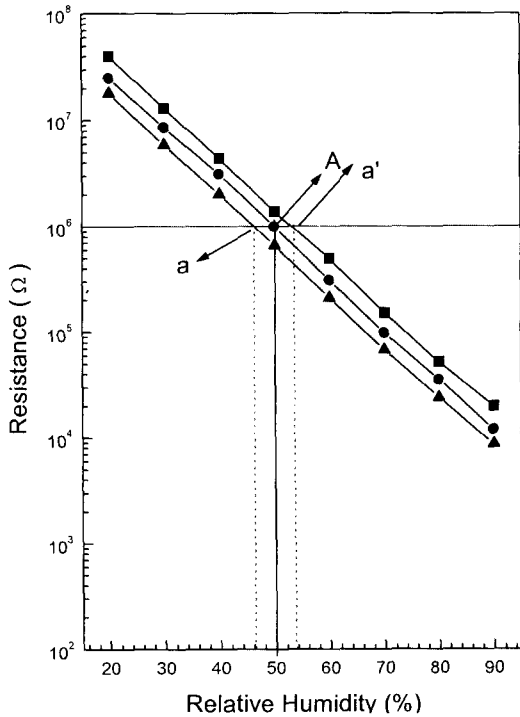


Fig. 3. Resistance dependence on relative humidity of humidity sensor obtained from VBC/n-BA/HEMA=80/10/10 and 4-VP/n-BA/HEMA=80/10/10 at (■) 15°C, (●) 25°C and (▲) 35°C at 1 kHz and 1 V.

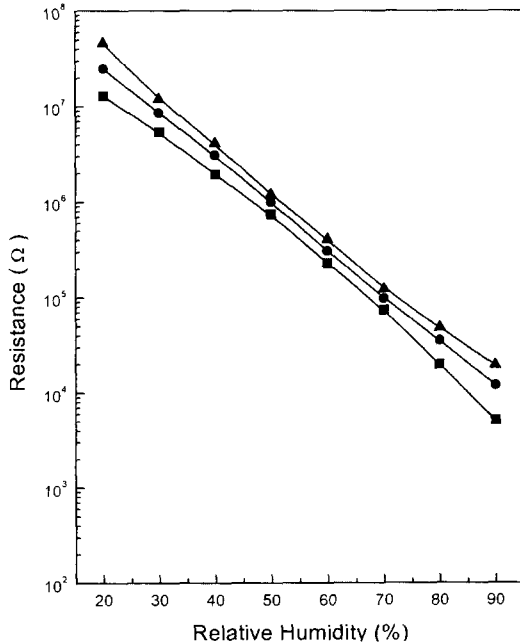


Fig. 4. Resistance dependence on the applied frequency of (■) 10 kHz, (●) 1 kHz and (▲) 100 Hz for humidity sensor obtained from VBC/n-BA/HEMA=80/10/10 and 4-VP/n-BA/HEMA=80/10/10 at 25°C and 1 V.

그림 4에서 주파수를 각각 100 Hz, 1 kHz 그리고 10 kHz로 변화시키고 전압 1 V에서 측정된 결과를 보여주고 있다. 주파수가 낮아지면 저항값이 약간씩 증가하는 경향을 보여주고 있다. 100 Hz에서 저항 값은 증가하는 경향을 보여 주고 있으나 그 증가율은 습도 전 영역에서 일정하게 나

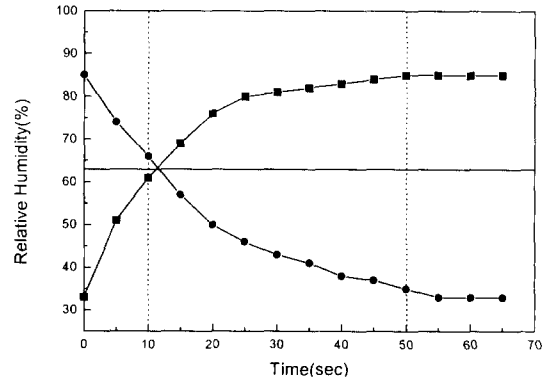


Fig. 5. Response time of the humidity sensor obtained from VBC/n-BA/HEMA=80/10/10 and 4-VP/n-BA/HEMA=80/10/10 at 20°C; (■) absorption process, (●) desorption process.

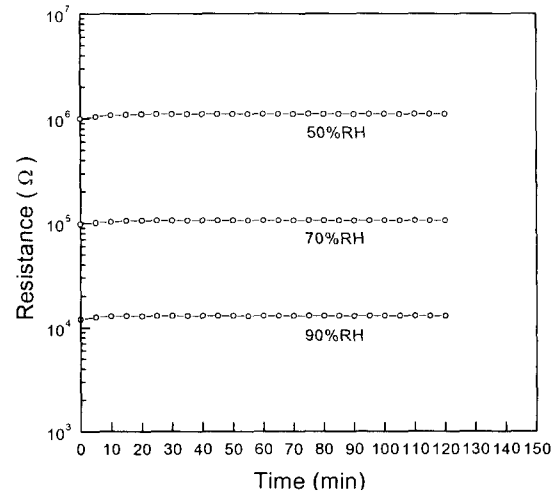


Fig. 6. Durability of semi-IPN type polymeric humidity sensor obtained from VBC/n-BA/HEMA=80/10/10 and 4-VP/n-BA/HEMA=80/10/10 in water at 20°C.

타나지 않음을 보여주고 있다. 반대로 10 kHz에서 저항은 감소함을 보여주고 있으며 역시 감소 폭은 전 습도연역에서 일정하지 않으나 안정된 저항 값을 보여주었다. 특히 주파수 의존성은 습도센서로서 응용할 때 저습 및 고습 영역에서 감습 특성의 선형성 평가에 좋은 자료를 제공하여 준다. 이는 세미로그 그래프에서 고습영역에서 선형성이 크게 벗어나는 경향이 있는데 이는 주파수 변환을 시키면 선형성을 유지할 수 있는 것이다.

감습센서로서 응용시 상대습도에 대하여 저항의 변화가 민감하게 작동하여야 한다. 일반적으로 습도센서의 응답속도는 도포된 감습막의 두께나 감습막 구조 중 물과 수소결합을 강하게 할 수 있는 관능기의 존재에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 이는 막의 두께가 두꺼워 질수록 수분의 흡착 및 탈착의 속도가 늦어지기 때문이다. 그림 5에서 33%RH에서 85%RH로 변화시 약 54초 내외에서 평형을 이루어 일정한 저항을 보여 주었다. 이 경우 제습 과정이 평형을 이루는데 더 많은 시간이 요하는 것은 상기 히스테리시스에서 제습 과정이 밀로 루프를 이루는 것과 관련이 있는 것으로 보인다. 이러한 응답속도는 고분자막

습도센서로서 매우 빠른 응답특성이며 일반 습도센서로서 응용 가능성을 보여주었다.

4차 염화로 가교된 감습막으로 제조된 습도센서의 내수성 측정은 직접 물에 침적하여 진행하였다. 그림 6에서 각 센서들을 5분, 10분 그리고 15분 등으로 물 속에 침적하여 꺼낸 후 건조하여 50 그리고 80%RH에서 저항의 경시 변화율을 측정하였다. 각 센서들은 초기에 일부 이온이 용해하여 저항이 조금 증가하는 현상을 보여주었다. 그렇지만 이러한 이온이 모두 제거된 후에는 변화하지 않고 일정한 저항 값을 보여주었다. 초기 저항 값에 대하여 그 변화율은 +0.2%RH 이내에 존재하여 내수성이 좋은 특성을 보여주었다. 초기의 저항치 변화는 가교에 참여하지 않은 이온이나 저분자량 염이 용해되는 현상으로 습도센서로 사용하기 전 물에 어느 정도 침적 후 사용하면 고습시 염의 소실에 의하여 일어나는 경시변화를 방지할 수 있다.

#### 4. 결 론

새로운 형태의 서로 가교화할 수 있는 공중합체들, 즉 VBC, *n*-BA, HEMA의 3원 공중합체 그리고 4-VP, *n*-BA, HEMA의 3원 공중합체를 합성하고 이를 전극 위에 도포한 4차 암모늄화 가교화를 진행하여 고분자막 습도 센서를 제조하였다. 이들 두개의 공중합체가 서로 반응하여 4차 암모늄염화된 가교화 감습막으로 얻어진 습도센서의 경우 1 kHz, 25°C, 1 V 조건에서 30%RH, 60%RH 그리고 90%RH에서 저항치는 각각 8.6 MΩ, 310 kΩ 그리고 12 kΩ이었으며 이는 고습센서로서 이용이 적합한 특성을 보여주었다. 온도의존성 계수는 -0.37~-0.40%RH/°C이며 히스테리시스는 ±3%RH 이내에서 나타났다. 또한 침적에 의한 내수성 실험에서 2시간 침적하였을 때 경시변화는 +0.2%RH를 보여주어 매우 좋은 특성을 보여주었으며 고분자막 습도 센서로서 응용 가능성을 보여 주었다.

#### 참 고 문 헌

1. N. Kinjo, S. Ohara, T. Sugawara and S. Tsuchitani,

- Polym. J., **15**, 621 (1983). Y. Sakai, Y. Sadaoka, S. Okumura and K. Ikeuchi, *Kobunshi Ronbunshu*, **41**, 209 (1984). J.S. Jo, I.-Y. Lee, H.-M. Lee, K.-H. Kim and M.S. Gong, *Polymer (Korea)*, **16**, 266 (1992). J.S. Paek and M.S. Gong, *Korean J. Mater. Res.*, **5**, 715 (1995).
2. 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).
3. M. Hijikigawa, S. Miyoshi, T. Sugihara and A. Jinda, *Sensors and Actuators*, **4**, 307 (1983).
4. Y. Sakai, Y. Sadaoka and M. Shimada, *Sensors and Actuators* **16**, 359 (1989).
5. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, *Sensors and Actuators B* **35**, 85 (1996). C.W. Lee, H.W. Rhee and M.S. Gong, *Syn. Met.*, **106**, 177 (1999).
6. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi and K. Hirayama, H. Sakai, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 432 (1993).
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**, 243 (1988). M.S. Gong, J.S. Jo, H.-M. Lee and K.-H. Kim, *Proceedins of Sensor Technology*, **2**(1), 367 (1991).
8. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi and H. Sakai, *Sensors and Actuators B*, **25**, 689 (1995). M.S. Gong and H.G. Cho, *Material Research Journal (Dankook University)*, **1**, 9 (1989). S.S. Lee and M. S. Gong, *Korean J. Mat. Res.* **10**, 825 (2000).
9. *Handbook of Materials and Moisture*, p 151-167, Kyoritsu Publish Co. (Japan), 1991.