

4차 염화 가교화된 4-vinylpyridine 공중합체들을 사용한 습도센서의 감습 특성

Humidity Sensitive Properties of Humidity Sensor Using Quaternized Cross-linked Copolymers of 4-Vinylpyridine

공명선*, 이성수*, 이임렬**

(Myoung-Seon Gong*, Sung-Soo Lee*, Rhim-Yeol Lee**)

Abstract

The copolymers with various composition of 4-vinylpyridine (4-VP) with n-butyl acrylate (n-BA) and 2-hydroxypropyl methacrylate (HPMA) were synthesized as a humidity sensitive material and quaternized with 1,5-dibromopentane. Resistance versus relative humidity decreased with increase in the content of n-BA 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 4-VP/n-BA/HPMA=80/10.10, the hysteresis and temperature coefficient were $\pm 2\%RH$ and $-0.42 \sim -0.46\%RH/^{\circ}C$. The average resistance at 30%RH, 60%RH and 90%RH are 3.1 M Ω , 155 k Ω and 7.9 k Ω , respectively.

Key Words : 4-Vinylpyridine, Terpolymer, Humidity-sensitive material, Quaternary ammonium salt

1. 서 론

습도 검출을 위한 감습 재료는 반도체, 금속 산화물, 세라믹 그리고 고분자 등이 있는데 이 중에서 고분자계는 전해질 고분자 막의 전기적 특성이 수분의 흡착 및 탈착에 따라 변화함을 이용하는 것이며 센서의 소형화, 빠른 응답속도, 넓은 습도 영역에서 측정 가능, 센서 특성의 재현성, 대량 생산화 및 가

격이 저렴하여 현재, 습도 센서로서 많은 응용이 되고 있다.[1-4] 고분자 감습막은 보통 염을 포함하는 비닐 단량체의 중합에 의하여 얻어지는 전해질 고분자로 이루어지며, 수용성이라는 단점을 보완하여야 한다. 이를 위하여 소수성 단량체와 공중합,[4-7] 소수성 중합체에 전해질 단량체의 그래프트화,[8,9] 가교제를 사용한 가교화,[10] 감습막의전극 기판과의 결합,[11,12] 그리고 IPN 형성에 의한 내수성 개선 등 여러 가지 방법이 응용되고 있다.[13-16] 그러나 습도센서의 제조 공정을 고려하여 내수성의 부여는 상기 방법들 중에서 극히 일부로 제한되어 있다. Vinylbenzyl chloride의 중합체는 디아민으로 가교가 쉽게 진행되어 습도센서의 감습막으로 사용하였으며 [16,17] 4-vinylpyridine 중합체는 α, ω -dihaloalkane으로 가교가 가능하므로 얻어진 감습막이 매우 좋은 내수성을 보여주며, 감습 특성이 좋아 습도 센서로

* : 단국대학교 화학과

(충청남도 천안시 안서동 산-29

Fax: 041-550-3431

E-mail: msgong@anseo.dankook.ac.kr)

** : 단국대학교 재료공학과

2000년 11월 15일 접수, 2001년 2월 21일 1차심사완료

2001년 3월 12일 2차심사완료

서의 응용 가능성을 보여준 바 있다.[18-20] 이렇게 가교가될 수 있는 고분자와 가교제를 혼합하는 경우 감습막의 도포가 용이하고 도포 후 가교를 진행하여 고도의 가교화로 인하여 내수성을 크게 증진시킬 수 있다. 그러나 연속적인 고습 조건에서 감습막과 전극 기관과의 접착성이 저하되어 시간에 따라서 특성의 변화가 일어나고 기관에서부터 막의 탈리가 진행되어 문제를 야기하고 있다. 본 연구에서는 이러한 접착성을 고려하여 4-vinylpyridine과 공단량체들로서 *n*-butyl acrylate (*n*-BA) 그리고 2-hydroxypropyl methacrylate의 조성을 변화시킨 공중 합체를 합성하고, 이를 1,5-dibromopropane으로 4차 암모늄화 시켜, 감습막을 제조하였으며 습도 변화에 따른 센서로서의 전기적 특성을 조사하여 습도센서로서의 응용성을 검토하였다. 습도센서의 평가에는 감습특성, 히스테리시스, 온도 의존성, 주파수 의존성, 응답속도 등의 기본특성과 내수성, 내약품성 그리고 고온, 고습, 저온, 고온·고습, 고온·저온, 고습·저습, 오염환경 등에서 사이클, 방치, 전기 부하, 진동 등의 신뢰성 시험이 있다. 습도센서를 위한 감습막의 평가에는 기본특성을 평가하고 이 특성이 우수할 경우 응용을 위하여 신뢰성 시험을 거치게 된다. 본 논문에서는 습도센서로서의 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 사용하였으며 *n*-butyl acrylate (*n*-BA, Aldrich Chem. Co.), 2-hydroxypropyl methacrylate (HPMA)는 중합 금지제 제거 컬럼 (Aldrich Chem. Co.)을 통과시킨 후 molecular sieve (4 Å)에 담가 놓은 후 사용하였다. 중합에 사용한 용매인 벤젠은 진한 황산, 1N-NaOH, 증류수로 세척하고, calcium chloride로 1 차로 수분을 제거하고 calcium hydride로 2 차로 제거한 후 단순 증류하여 사용하였다. 1,5-dibromopentane (Aldrich Chem. Co.)은 더 이상 정제하지 않고 시약용 제품을 그대로 사용하였다. Dimethylsulfoxide (DMSO)는 벤젠을 첨가하여 azeotrope를 형성하여 물을 제거한 후 60~70 °C 에서 감압 증류에 의하여 정제하였다. NMR 스펙트럼은 Varian Gemini-2000 을 사용하였으며 IR 스펙트럼은 Midac 2000 분광기

를 사용하였다. 고유점도는 클로로포름 용매에 중합체를 1 g/dL 농도 그리고 25°C에서 Cannon-Fenske 점도계를 사용하여 측정하였다. 습도 측정에 사용한 항온 항습조는 Tabai Espec. Model PL-2G (30~98 %RH, -40 °C~+150 °C)를 사용하였고, LCR meter (0.1 Ω~20 MΩ)는 Boonton Model 5110을 사용하였다.

2.2 전극

습도센서의 전극은 다공성 알루미나 기관 (96%, 10×5.08×0.635 mm) 위에 Figure 1과 같이 bite수가 5 개인 0.15 mm 간격의 빗살 모양의 전극을 실크스 크린 인쇄한 것을 사용하였다. 전극 재료로서 주 전극은 Au, soldering pad 부분은 Ag-Pd합금을 사용하였다. 전극은 3-bromopropyl trimethoxysilane으로 표면처리하여 사용하였다.[13]

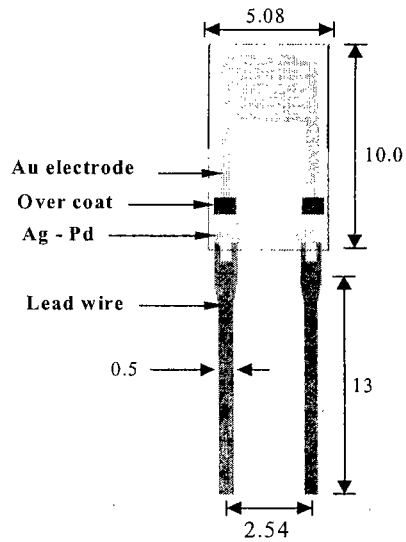


그림 1. 알루미나 기관위의 금전극의 모식도.

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

2.3 4-Vinylpyridine, *n*-butyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate의 공중합체 합성

4-Vinylpyridine (4-VP, 8.93 g, 80 mmol), *n*-butyl acrylate (*n*-BA, 1.24 g, 10 mmol), 2-hydroxypropyl methacrylate (HPMA, 1.44 g, 10 mmol), 개시제인 α, α' -azobisisobutyronitrile (0.064 g, 0.4 mmol)을 benzene (20 mL)에 용해하여 중합 앰플에 넣고, Freeze-Thaw 방법에 의하여 가

스를 제거한 후, 밀봉하여 60 °C에서 24 시간 라디칼 중합을 진행하여 합성하였다. 중합이 완료된 후, methylene chloride (20 mL)를 첨가하고, 용액을 *n*-hexane에 재침전하여 중합체를 얻었다. 재침전 과정을 한번 더 반복한 후 진공 건조하여, 흰색 분말 상태의 공중합체를 얻었다. 4-VP와 *n*-BA 및 HPMA와의 다른 조성의 공중합체들도 비슷한 방법을 사용하여 합성하였다.

2.4 공중합체의 도포 및 4차 암모늄화

4-VP/*n*-BA/HPMA=80/10/10 공중합체 (1.0 g)를 DMSO (19 g)에 균일하게 용해한 후 1,5-dibromopentane (2.2 g)을 혼합하였다. 알루미늄 기판위에 micro-syringe를 사용하여 제조한 감습용액 (5 μl)을 도포하였다. 수평이 유지된 상태에서 30 분 동안 상온에서 방치한 후, 오븐 안에서 온도를 60 °C로 유지하면서 6시간 반응을 진행하여 4차 암모늄화하여 감습막을 형성하였다. 미 반응 물질을 제거하기 위하여 에탄올에 10 분간 침적하여 용해되는 부분을 제거하고, 최종 80 °C에서 4 시간 진공 건조하여 습도센서를 제조하였다.

2.5 습도 센서의 저항 측정

저항의 측정은 항온 항습조의 온도가 25 °C, 상대습도 30%RH로 평형이 되었을때, LCR meter의 출력을 1 kHz, 1 V에서 상대습도를 변화시키면서 진행하였다. 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 제습과정을 측정하여 hysteresis를 정하였다. 그 밖의 온도 의존성 계수는 항온·항습조의 온도를 15 °C, 25 °C 그리고 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 MgCl₂·6H₂O의 포화 용액과 KCl의 포화 용액의 상대습도인 33%RH 그리고 85%RH 범위에서 측정하였다. 감습막의 전극과의 접촉성의 저하로 생기는 막의 탈리 현상은 고습에서 저항의 증가하는 변화량을 측정하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

감습막은 4-vinylpyridine (4-VP), *n*-BA 그리고 HPMA와의 여러 가지 조성의 공중합체로 구성되었

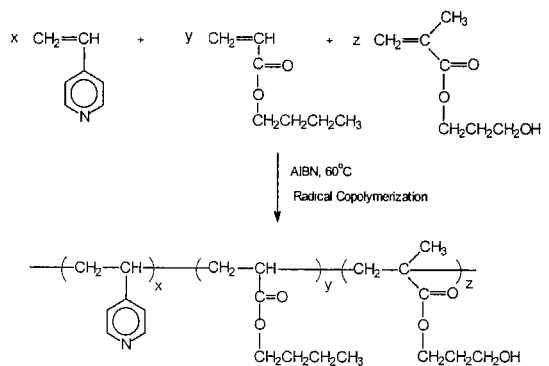
으며, Scheme 1에 나타난 바와 같이 전형적인 라디칼 중합 방법에 의하여 합성하였다. 공중합체의 화학구조는 ¹H-NMR 및 IR 분석에 의하여 확인하였으며 해당된 중합체의 구조와 일치하였다. 얻어진 공중합체의 수율은 모두 91%이상으로 얻어졌으며 각 단량체의 반응성비의 차이가 크지 않기 때문에 공중합체에서 각 단량체들의 조성은 원래 투입된 단량체들의 몰비와 큰 차이가 없음을 NMR 분석에 의하여 확인하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

감습막은 전극위에 micro-syringe를 이용하여 도포하였으며 4차 암모늄화 반응에 사용하는 1,5-dibromopentane의 양은 피리딜기의 당량에 2.4 배를 사용하였다. 가교제의 양은 감습 특성과 가교율을 고려하여 결정하였다.[14,17]

표 1. 4-VP, *n*-BA 그리고 HPMA의 AIBN에 의한 라디칼 중합의 결과 (60 °C, 12 시간)

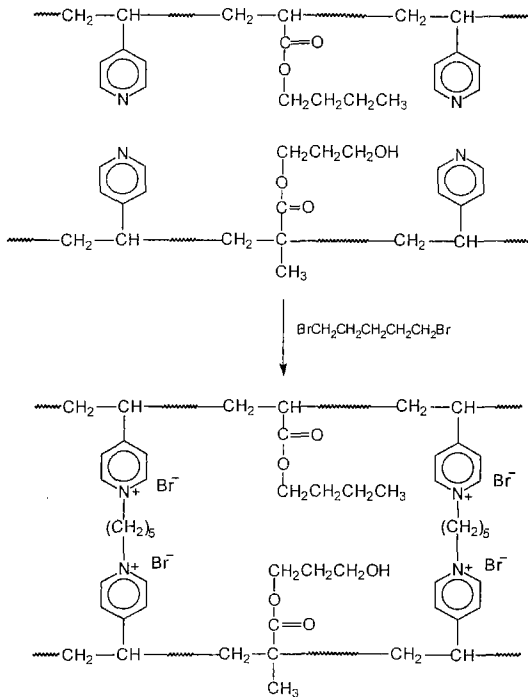
Table 1. Results of Radical Copolymerizations of 4-VP, *n*-BA and HPMA with AIBN at 60°C for 12 hr

Copolymer	4-VP	<i>n</i> -BA	HPMA	η _{inh}	Yield (%)
1	80	10	10	0.61	96
2	80	20	0	0.47	92
3	70	20	10	0.52	91



Scheme 1

Scheme 2에 4차 암모늄화의 과정을 보여주고 있다. 4차 염화반응은 6 시간 동안 진행하였으며 그 이상의 반응시간이 지난 후에도 감습막의 저항 변화



Scheme 2

는 더 이상 나타나지 않았다. 4차 염화반응은 반응의 초기에는 저항이 크게 나타났으나 반응이 진행됨에 따라 감소한 후 일정하게됨을 보여주었다.

Poly(4-VP)의 호모 중합체를 포함하여 가교도가 큰 중합체로 얻어진 감습막은 4차 염화반응 후 고습 조건에서 오랜 시간 작동하거나 감습막 표면에 이슬이 생길 때 감습막이 팽윤하여 전극과 접촉성이 저하되어 분리현상이 일어나기 때문이다. 이러한 현상은 시간에 따라 저항이 크게 증가하는 특성의 변화를 관찰하므로써 알 수 있었다. 이러한 감습막의 전극으로부터 탈리 현상을 방지하기 위하여 감습막에 유연성과 접착성을 부여하여야 한다. 일반적으로 *n*-butyl기는 고분자의 내부 가소화 효과를 줄 수 있으며 또한 친수성 단량체인 HPMA의 첨가는 히드록시기 존재에 의하여 수소 결합으로 인하여 기판과의 접착성이 크게 향상되었다. 또한 감습막은 전극에 처리된 3-bromopropyl trimethoxysilane을 통하여 알루미늄 기판과 anchoring이 되어있어 접착력이 크게 향상되었다. 대표적인 감습특성으로 4-VP/*n*-BA/HPMA=80/10/10인 경우 가습과정일 때 30%RH, 60%RH 그리고 90%RH에서 저항치는 각각

3.1 MΩ, 155 kΩ 그리고 7.9 kΩ을 보여주었다. 습도센서의 가습과정과 제습과정에서의 수분의 흡착과 탈착의 속도 차이인 히스테리시스(●, 흡습; ○, 제습)는 Figure 2와 같은 루프를 이루고 있다. 점선은 ±2%RH의 영역을 나타내고 있으며 히스테리시스는 이 영역안에서 나타남을 보여주었다. 제습과정이 가습과정보다 아래에 나타나는것은 일반적으로 다른 고분자 감습막과 유사한 특성으로 감습막에 흡착된 수분이 흡착되는 속도보다 탈착되는 속도가 느려서 나타나는 현상으로 추정된다. Figure 3에서 4-VP의 비율이 같은 4-VP/*n*-BA/HPMA=80/20/0 (4)인 감습막은 3보다 더 높은 저항치를 보여주었다. HPMA의 도입은 저항의 증가를 초래하지만 같은 비로 *n*-BA가 증가할 때보다 그 증가율은 작게 나타남을 알 수 있었다. 이것은 4-VP의 조성은 같더라도 친수성이 큰 HPMA의 수산기에 의하여 수분의 흡착에 크게 영향을 주는 것으로 생각된다.

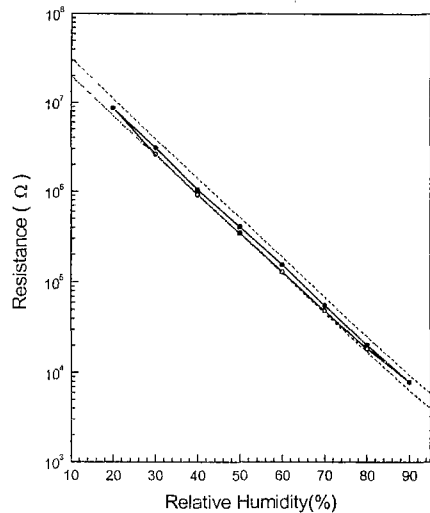


그림 2. 4차염화로 가교화된 4-VP/*n*-BA/HPMA=80/10/10로 이루어진 습도센서의 25 °C, 1 kHz 그리고 1 V에서의 상대 습도의 저항 의존성과 히스테리시스 (●, 흡습; ○, 제습).

Fig. 2. Dependence of resistance on the relative humidity and hysteresis for the cross-linked quaternized humidity sensor (4-VP/*n*-BA/HPMA= 80/10/10) for (●) absorption and (○) desorption at 25 °C, 1 kHz and 1 V.

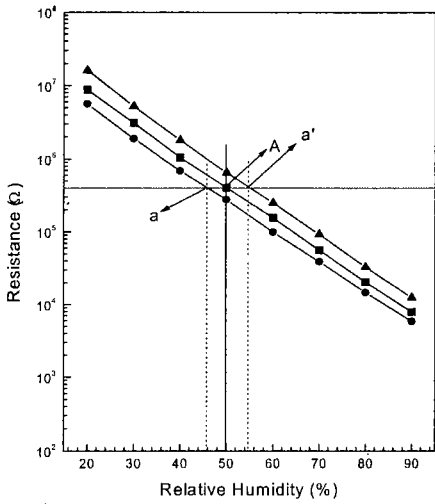


그림 3. 4-VP/n-BA/HPMA=(■) 80/10/10, (▲) 80/20/0 그리고 (●) 70/20/10의 감습막으로 이루어진 센서의 상대습도에 대한 저항의 의존성.

Fig. 3. Dependence of impedance on the relative humidity for the sensor: 4-VP/n-BA/HPMA=(■) 80/10/10, (▲) 80/20/0 and (●) 70/20/10.

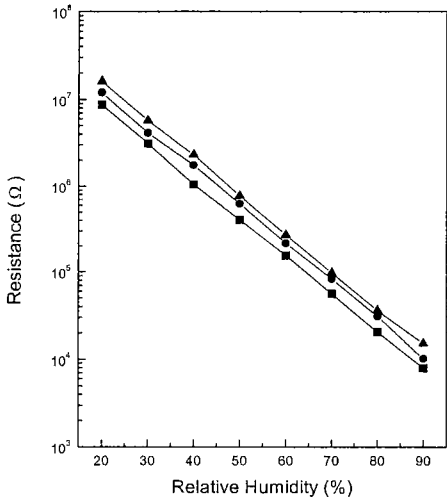


그림 4. 4-VP/n-BA/HPMA=80/10/10 습도센서의 온도 의존성: (●) 15 °C, (■) 25 °C, (▲) 35 °C.

Fig. 4. Temperature dependence of 4-VP/n-BA/HPMA=80/10/10 at (●) 15 °C, (■) 25 °C and (▲) 35 °C.

4-VP/n-BA/HPMA=80/20/10의 감습막의 경우 저항이 크게 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 소수성 단량체인 n-BA의 증가한 만큼 4-VP의 양이 감소하여 암모늄염의 밀도도 감소하여 나타나는 현상이다. 이와 같이 유연성을 부여하는 n-BA의 도입은 상기 접착성의 향상과 더불어 감습 특성의 변화를 줄 수 있다.

고분자 감습막에 흡착된 수분은 4차 암모늄염을 해리시키고 이때 해리된 이온이 전도도를 나타내게 되는데 이것은 일반적인 전해질 염에서 나타나는 현상이다. Figure 4에서 온도가 증가하면 이온의 이동도가 증가하여 저항이 감소함을 보여주었다. 15, 25 그리고 35 °C 사이에서의 상대습도 대 저항의 그래프는 일정한 간격을 두고 평행하게 나타나는 현상을 보여주고 있다. 온도 의존성 계수는 $\%RH/^{\circ}C = [\%RH(a) - \%RH(A)]/10^{\circ}C$ 또는 $[\%RH(A) - \%RH(a')]/10^{\circ}C$ 의 식으로부터 구할 수 있으며 $-0.40 \sim -0.42\%RH/^{\circ}C$ 로 습도센서로의 응용 시 온도 보상의 필요성을 보여주었다.

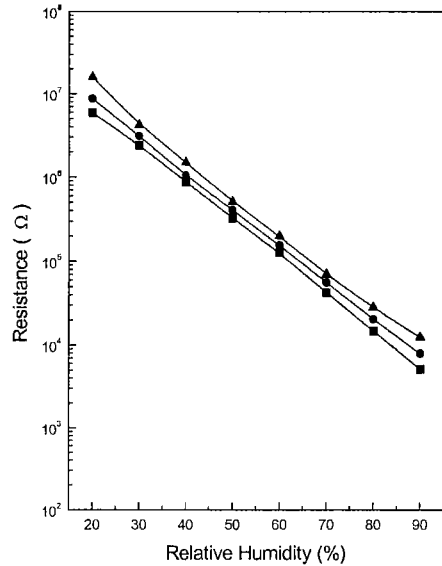


그림 5. 4-VP/n-BA/HPMA = 80/10/10로 얻어진 습도센서의 (■) 10 kHz, (●) 1 kHz 그리고 (▲) 100 Hz (25 °C, 1 V)에서의 주파수 의존성

Fig. 5. The resistance dependence on the applied frequency of (■) 10 kHz, (●) 1 kHz and (▲) 100 Hz for humidity sensor obtained from 4-VP/n-BA/HPMA = 80/10/10 at 25 °C and 1 V.

Figure 5에서 주파수를 각각 100 Hz, 1 kHz 그리고 10 kHz, 1 V에서 측정된 결과를 보여주고 있다. 주파수 100 Hz의 저항 값은 크게 증가하는 경향을 보여주고 있으나 그 증가율은 습도 전 영역에서 일정하게 나타나지 않음을 보여주었다. 반대로 10 kHz에서 저항이 감소함을 보여주었으며 감소 폭이 일정하지 않으나 비교적 안정된 저항 값을 보여주었다.

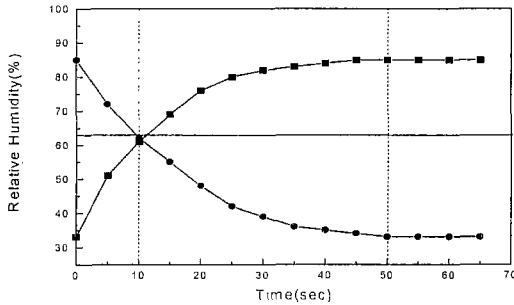


그림 6. 4-VP/n-BA/HEMA=80/10/10 감습막으로부터 얻은 습도센서의 20 °C에서의 응답속도.
 Fig. 6. Response time of the humidity sensor obtained from 4-VP/n-BA/HEMA = 80/10/10 at 20 °C.

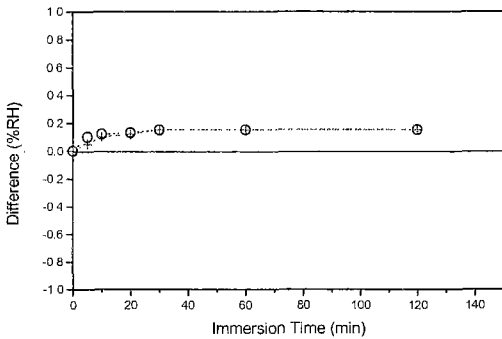


그림 7. 4-VP/n-BA/HPMA = 80/10/10로 얻어진 습도센서의 25 °C에서 물에 침적 후의 내수성 (+, 50%RH; ○, 70%RH).
 Fig. 7. Durability test of humidity sensor 4-VP/n-BA/HPMA = 80/10/10 measured at (+) 50%RH and (○) 70%RH after soaking in water at 25 °C.

특히 주파수 의존성은 습도센서의 응용시 특히 저

습 및 고습 영역에서 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.

Fig. 6에서 33%RH에서 85%RH로 변화시 약 45 초 정도에서 평형을 이루어 일정한 저항을 보여 주었다. 이것은 습도센서로서 빠른 응답특성이며 일반 습도센서로서 응용 가능성을 보여주었다.

4차 염화로 가교된 감습막으로 제조된 습도센서 중 에서 4-VP/n-BA/HPMA=80/10/10의 내수성은 직접 물속에 침적하여 진행하였다.

Figure 7에서 각 센서들을 1 분, 5분 그리고 10분 등으로 물속에 침적하여 꺼낸 후 건조하여 50%RH 그리고 70%RH에서 경시 변화율을 측정하였다. 각 센서들은 초기에는 가교에 참여하지 약간의 이온이 용해하여 저항이 조금 증가하지만 30 분 침적 이후에는 변화율이 없이 일정한 저항 값을 보여주었다. 초기 저항치에 대하여 그 변화율은 +0.15%RH 이내에 존재하여 내수성이 좋은 특성을 보여주었다.

4. 결 론

4-VP, n-BA 그리고 HPMA의 3원 공중합체를 합성하고 1,5-dibromopentane으로 4차 암모늄화하여 가교를 진행하여 이를 전극 위에 도포한 후 고분자막 습도 센서를 제조하였다. n-BA와 HPMA를 각각 10 mol%가 첨가될 때 습도센서는 좋은 감습특성을 보여주었으며 감습막의 전극에 대한 집착성을 향상 시킬 수 있었다. 4-VP/n-BA/HPMA=80/10/10인 경우 1 kHz, 25°C, 1 V 조건에서 30%RH, 60%RH 그리고 90%RH에서 저항치는 각각 3.1 MΩ, 155 kΩ 그리고 7.9 kΩ이었으며 온도 의존성 계수는 -0.40 ~ -0.42%RH/°C이며 히스테리시스는 ±2%RH 이내에서 나타났다. 또한 침적에 의한 내수성은 2 시간 침적시 경시변화는 +0.15%RH이내로 관측되어 좋은 특성을 나타내므로 고분자막 습도 센서로서 활용 가능성이 매우 높다.

참고 문헌

[1] G. B. Park, T. H. Shin, C. B. Park, S. H. Park and D. C. Lee, "A study on humidity sensing

- properties of plasma polymerized organic thin films", 전기전자재료학회지, Vol.6, pp. 330-346, 1993.
- [2] J. Y. So and C. Y. Park, "Sensor characteristics of $MgFe_2O_4$ - $LiMgVO_4$ humidity sensing ceramics", 전기전자재료학회지, Vol.4, pp. 31-37, 1991.
- [3] C. B. Park and M. J. Song, Phenomena and trend of ceramic sensor, centrally gas and humidity sensor), 전기전자재료학회지, Vol.7, pp. 437-445, 1994.
- [4] Handbook of Materials and Moisture, Kyoritsu Publish Co.(Japan), pp. 151-167, 1991.
- [5] N. Kinjo, S. Ohara, T. Sugawara and S. Tsuchitani, "Changes in electrical resistance of ionic copolymers caused by moisture sorption and desorption", Polym. J., Vol.15, pp. 621-623, 1983.
- [6] Y. Sakai, Y. Sadaoka, S. Okumura and K. Ikeuchi, "A humidity sensor composed of porous polymer film impregnated with a hydrophilic polymer", Kobunshi Ronbunshu, Vol.41, pp. 209-214, 1984.
- [7] S. Jo, I-. Y. Lee, H-. M. Lee, K-. H. Kim and M. S. Gong, "Humidity-sensitive properties of polymers containing viologen moiety", Polymer(Korea), Vol.11, pp. 126-231, 2001.
- [8] Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Kankura and M. Tamura, "A humidity sensor using polytetrafluoroethylene - graft-quaternized polyvinylpyridine", J. Electrochem. Soc., Vol.138, pp. 2474-2478, 1991.
- [9] Y. Sakai, Y. Sadaoka and K. Ikeuchi, "Humidity sensor composed of grafted copolymers", Sensors and Actuators, Vol.9, pp. 125-132, 1986.
- [10] Y. Sakai, Y. Sadaoka, H. Omura and N. Watanabe, "Humidity dependence of the conductivity of alumina containing poly(styrene sulfonate) sodium salt", Kobunshi Ronbunshu, Vol.41, pp. 205-209, 1984.
- [11] Y. Sakai, Y. Sadaoka and M. Shimada, "Humidity sensors based on organo-polysiloxanes having hydrophilic groups", Sensors and Actuators, Vol.16, pp. 359-367 1989.
- [12] M. S. Gong and H. G. Cho, "Preparation and Humidity Sensitive Properties of Polymeric Humid Membrane", Material Research Journal (Dankook University), Vol.1, pp. 9-15, 1989.
- [13] Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, "Humidity sensors based on polymer thin films", Sensors and Actuators B, Vol.35, pp. 85-91, 1996.
- [14] C. W. Lee, H. W. Rhee and M. S. Gong, "Humidity sensitive properties of copolymers containing phosphonium salts", Syn. Met., Vol.106, pp. 177-181, 1999.
- [15] J. S. Paek and M. S. Gong, "Humidity Sensitive Properties of Copolymers of Polystyrene Containing Phosphonium Salts", Korean J. Mater. Res., Vol.5, pp. 715-722, 1995.
- [16] Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi and H. Sakai, "Humidity sensor durable at high humidity using simultaneously cross-linked and quaternized poly(chloromethyl styrene)", Sensors and Actuators B, Vol.25, pp.689-691, 1995.
- [17] S. S. Lee and M. S. Gong, "Humidity Sensitive Properties of Humidity Sensor using Quaternized Cross-linked Copolymers of Vinylbenzyl chloride with MMA", Korean J.Mater. Res. Vol.16, pp. 266-271, 1992 in press.
- [18] Y. Sakai, Y. Sadaoka and M. Matguguchi, "A humidity sensor using cross-linked quaternized polyvinylpyridine", J. Electrochem. Soc., Vol. 136, pp.171, 1989.
- [19] Y. Sakai, Y. Sadaoka and H. Hukumoto, "Humidity-sensitive and water-resistive polymeric materials", Sensors and Actuators, Vol.13, pp. 243-250, 1988.
- [20] M. S. Gong, J. S. Jo, H-. M. Lee and K-. H. Kim, "Synthesis and Properties of Polymer Electrolytic Humid Membrane", Proceedins of Sensor Technology, Vol.2(1), pp. 367-370, 1991.