

공정 안전용 결로센서에 대한 연구

강영구, 조명호\*

호서대학교 안전공학부 교수, 호서대학교 대학원 산업안전공학과\*

I. 서론

습도가 안전의 요소로서 비중이 증가하고 습도의 이상검출을 필요로 하는 위험물의 저장, 식품, 섬유, 전자 등의 산업이 발달함에 따라 인간의 안락함과 정상상태의 습도를 안전하게 유지하고 이상발생에 대해 검출할 수 있는 환경적인 안전에 사용될 수 있는 습도센서의 연구가 진행되고 있으며 습도센서의 영역에서 결로센서의 중요성은 급수성 위험 물질의 저장 및 관리, 화학 plant 공정제어 등 안전분야에서 필수적으로 요구되고 있다.

현재 습도센서에 대해 carbon, 세라믹, 고분자 등의 광범위한 재료가 이용되고 있으며 이러한 재료에 의해 제작되는 습도센서는 수분의 흡착에 의한 전기저항의 변화 및 정전용량의 변화를 이용한 것이 있으며 습도센서로 사용하기 위한 감습제로 다종의 물질들이 연구개발 되고 있다.

이에 따라 화학센서 분야에서 polyacetylene, polyaromatic, polyheterocyclic 등의 전기전도성 고분자를 활용한 센서의 연구가 활발히 진행되어 gas sensor, ion sensor, electrochemical biosensor 등에 활용되고 있으며 본 연구에서는 전기전도성 고분자인 poly(aniline-thiophene) copolymer를 합성하고 disk상의 결로센서로 성형하여 습도증가에 따른 전기적 저항변화특성 연구하였다.

II. 합성방법 및 센서제작

2.1. Poly(aniline-thiophene) copolymer의 합성

Copolymer는 starting material로 aniline과 thiophene을 사용하였다. Catalyst로 anhydrous iron(III) chloride( $FeCl_3$ )와 용매로 chloroform( $CHCl_3$ )를 사용하여 aniline과 thiophene을 공중합시켜 poly(aniline-thiophene) copolymer를 합성하였다. Copolymerization의 합성 반응 scheme은 Fig. 1에 나타내었다.

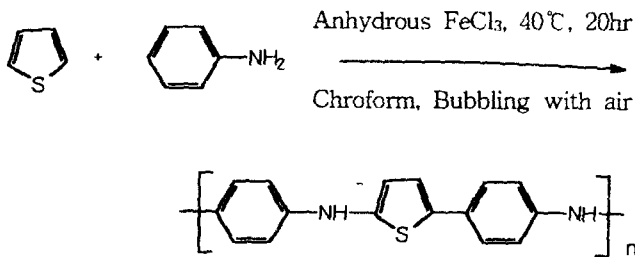


Fig 1. Synthetic scheme of poly(aniline-thiophene) copolymer

Polyaniline과 polythiophene도 각각 전기전도성을 보이는 고분자이며 semiconductor 영역의 전기적 특성을 보여주는 물질로 현재 많은 연구가 진행중인 전도성 고분자이나 안정성이 다소 결여되어 있다.

따라서 본 연구에서는 aniline과 thiophene을 copolymerization에 의해 보다 안정된 새로운 형태의 poly(aniline-thiophene) copolymer를 합성하여 결로센서의 감습물질로 이용하였다.

합성 방법은 정제된 931mg(0.91ml, 10mmol)의 aniline과 421mg(0.275ml, 5mmol)의 thiophene을 reflux condenser가 연결된 50ml 용량의 three-neck flask에 주입한다. 사용되는 용매는 30ml의 chloroform이며 catalyst는 2.433g(15mmol)의 anhydrous iron(III) chloride이다. Flask의 한쪽 neck에는 air pump와 연결된 혼합물에 적절한 위치의 glass tube를 통해 강하게 bubbling 하여준다.

Oil bath(Si oil) 상에서 magnetic stirrer로 40℃에서 가열 및 교반한다. 반응 혼합물은 어두운 자주색을 띄며 반응 시간은 20시간 유지시킨다. 반응시간의 경과에 따라 air pump에 의한 bubbling에 의해 chloroform이 상당량 동반 증발된다. 반응 시간이 지난 후 30ml의 증류수를 flask에 가하여 온도를 100℃까지 증가시키며 30분 가열 후 어두운 흑갈색의 잔류물을 여과한다. 잔류물을 30ml의 Conc.-NH<sub>4</sub>OH에 넣고 한 시간동안 stirring해 준다.

Filter funnel(G3, Duran)을 사용하여 filtering한 후 증류수로 세척한다. Soxhlet extractor를 사용하여 acetone으로 추출액이 무색으로 될 때까지 추출한다. 추출물을 24시간 동안 drying시킨 후 Fe 성분 및 기타 불순물을 제거하기 위해 2N-HCl에 30분간 끓여준다.

HCl의 boiling 과정에서 poly(aniline-thiophene) copolymer는 self-doping되어지며 electroconductivity의 향상을 가져온다. 또한 추출물에 catalyst로 사용되어 extraction 후에 남아있는 iron 등의 불순물이 제거되어진다. 계속하여 filter funnel로 여과시켜 다시 한 번 추출한다.

최종공정으로 drying tube안에서 40℃, 10<sup>-2</sup> torr로 감압시켜 vacuum pump로 drying 한다. Vacuum drying은 product의 산화 방지 및 분석시 spectrum에 의한 특성측정의 정확성을 위해 표면에 부착되어 있는 H<sub>2</sub>O 등의 휘발성분을 제거하기 위해 실시하였다.

## 2.2. 결로센서제작

합성된 poly(aniline-thiophene) copolymer를 vacuum drying 후 powder 상의 copolymer를 13Ø 금형내에 약 0.3g 투입하여 hydraulic press에서 10t의 가압력으로 두께 1t의 disk로 성형하였다. 성형된 copolymer를 methyl alcohol로 세척한 후 성형된 disk에 Au선을 원형으로 electroconductive adhesives로 접착하여 전극을 형성하여 결로센서를 제작하였다.

## 2.3. Poly(aniline-thiophene) copolymer의 분석

합성된 poly(aniline-thiophene) copolymer의 Product는 319mg의 black powder

의 형태로 24%의 수율을 나타내었다. 합성된 물질을 characterization하기 위해 FT-IR spectrometer에 의한 분석을 수행하였다. FT-IR spectrometer(BIO-RAD)에 의해 KBr-pellet 형태의 transmittance mode로 측정되었다.

Poly(aniline-thiophene) copolymer를 KBr의 약 3wt(%)정도로 agate mortar에서 sample을 미분상으로 한 후 hydraulic press에서 약 10분간 10ton의 압력을 주어 13Ø disk상으로 성형가공하였다. 이것을 600~4000cm<sup>-1</sup>의 wavenumber 범위에서 측정하여 Fig. 2.에 나타내었다.

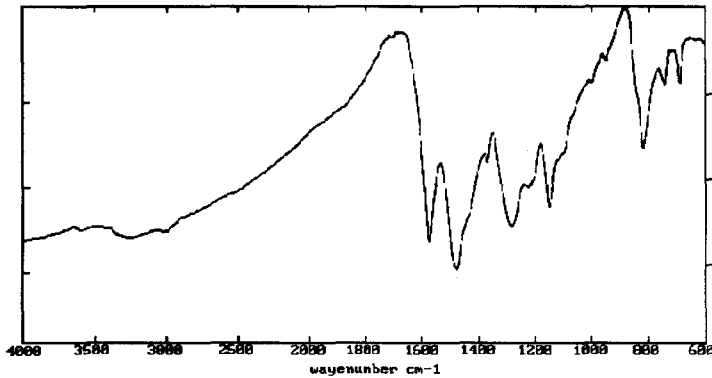


Fig. 2. FT-IR of Poly(aniline-thiophene) copolymer

### III. 결과 및 고찰

FT-IR의 측정결과 starting material인 aniline과 thiophene에서 나타나지 않았던 새로운 peak의 형성 및 peak shift 확인과 Table 1에서 나타낸바와 같이 원소 성분분석을 통해 poly(aniline-thiophene) copolymer가 합성된 것을 알 수 있다.

Poly(aniline-thiophene) copolymer 결로센서는 10~100% RH의 습도변화에서 10~6000Ω의 저항변화를 보여주었으며 Fig. 3과 같이 습도 75%RH이상에서 급격한 저항변화가 나타남을 측정하였다. 이것은 본질적인 전기전도성 고분자인 poly(aniline-thiophene) copolymer가 흡습에 의해 팽윤하고 전자 이동에 대한 장애요인으로 작용하여 저항변화를 나타내며 결로시 결로센서의 고팽윤에 의해 급격한 전기적 저항변화가 나타나는 것으로 사료된다.

Table 5. The result of elemental analysis of aniline-thiophene copolymer

Elements	C	H	N	Cl	S
Calc'd	63.89	4.36	9.31	11.79	10.66
Observed	65.07	4.59	10.84	10.21	9.07

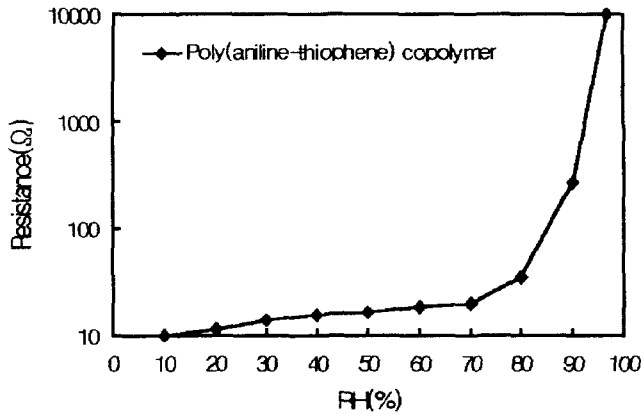


Fig. 3. Electrical response characteristics of poly(aniline-thiophene) copolymer dew-point sensor

#### IV. 결론

Poly(aniline-thiophene) copolymer를 합성하고 결로센서로 제작하여 그 특성을 연구한 결과 poly(aniline-thiophene) copolymer는 박막형태로 성형시 80%RH 이상에서 고성능 저항변화형 결로센서로서 동작하며 감습재료 자체의 흡습성과 전도성에 의해 습도에 대한 뛰어난 감도를 나타냄으로써 새로운 결로 제어용 센서 재료로 사료된다.

합성된 전도성 고분자 재료는 정전기 방지, 전자파 차폐 등의 관련분야에 이용 가능성이 매우 높은 분야로서 안전관련 이용분야에 대한 연구와 센서재료로서 온도 의존성, 응답성, 재현성 등에 대해 심도있는 연구를 지속할 예정이다.

#### V. 참고문헌

1. C. L. Young et al., "Electronic and Magnetic Character of Aniline-Thiophene Copolymers", *Macromolecules*, Vol. 23, 3236, 1990.
2. P. T. Moseley et al., "Sensor Materials", Paston Press Ltd, London, 1996.
3. A. F. Diaz et al., "Electrosynthesis and Study of Conducting Polymeric Films", *Conductive Polymers*, Plenum Press, New York, 1981.
4. S. Lomperski et al., "Dew-point Measurements at High Water Vapour Pressure", *Meas. Sci. Technol.* Vol. 7, 742, 1996.
5. N. E. Agbor et al., "Polyaniline Thin Films For Gas Sensing", *Sensors and Actuators B*, Vol. 28, 1173, 1995
6. Y. Sakai et al., "Humidity Sensors Based on Polymer Thin Film", *Sensors and Actuators B*, Vol. 35-36, 85, 1996.