

# 공정안전용 Polymer Blend형 습도센서의 특성 연구

강영구<sup>†</sup> · 조명호<sup>\*</sup>

호서대학교 환경안전공학부 안전시스템공학과 · <sup>\*</sup>호서대학교 대학원 안전공학과  
(2004. 5. 12. 접수 / 2004. 8. 30. 채택)

## Preparation and Properties of Polymer Blends Type Humidity Sensor for Process Safety

Young-Goo Kang<sup>†</sup> · Myoung-Ho Cho<sup>\*</sup>

Department of Safety System Engineering, Hoseo University

<sup>\*</sup>Department of Safety Engineering, Graduate School, Hoseo University

(Received May 12, 2004 / Accepted August 30, 2004)

**Abstract** : Conductive polymer blends and composites are widely used for different safety application such as electrostatic charge dissipation(ESD), electromagnetic interference(EMI) shielding, electrostatic prevention and safety chemical sensor. In order to prepare a impedance-type humidity sensor that is durable at high humidities and high temperature, electrically conductive polymer blends based on diallyldimethylammonium chloride(DADMAC) and epoxy were prepared in this study. The polymer blends type conductive ionomer exhibits reaction each other DADMAC and epoxy in FT-IR and DSC analysis. The blends material was traced by new peak at 1600cm<sup>-1</sup> and appeared improvement of thermal resistance by melting point shift.

Alumina substrate was deposited a pair of gold electrodes by screen printing. The blend material were spin-coated with a thin film type on the surface of alumina substrate. The polymer blend type sensor exhibits a linear impedance increasing better than DADMAC coated humidity sensor. Also it shows good sensitivity, low hysteresis and durability against high humidity.

**Key Words** : conductive polymer, polymer blend, quaternary ammonium salt, reactive epoxy, ionomer, humidity sensor

### 1. 서 론

고분자 블랜드는 두가지 이상의 고분자를 혼합하여 물성을 강화시키는 목적으로 각 성분 고분자의 열등한 내열성, 인성, 강성 등의 물성을 상호 보완하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다<sup>1)</sup>.

이러한 고분자 블랜드는 두 종류 이상의 고분자와 필요시 첨가제를 물리적 혼합 또는 반응압출에 공정에 의해 블랜딩하여 각 성분 고분자의 물성이 적절히 조합된 일반적인 플라스틱 블랜드 뿐만 아니라 기능성을 나타내는 전도성고분자에 까지 적용되어 사용되고 있다<sup>2,3)</sup>.

일반적인 이온 전기전도성 고분자는 내수성이 때

우 약하여 단독으로는 습도소자용 감습소재로 사용하는 데 그 한계성이 있다.

이러한 물리적 특성을 극복하기 위하여 절연성 host polymer에 전도성 고분자를 분산시키는 물리적 방법이나 적합한 중합반응을 통한 화학적 반응에 의해 절연성 고분자와 블랜드하는 방법을 사용하고 있다. 또한 고분자 블랜드에 대한 가교, IPN(interpenetrating network), 물리적 분산 등의 효과를 통하여 전기전도성 고분자의 단점을 극복하고 있다<sup>4,5)</sup>.

블랜드계의 고분자전해질을 제조하여 이온전도도 특성을 높이며 고분자 전해질의 안정성을 향상키는 등 전도성 고분자의 특성향상을 위하여 전도성 고분자 블랜드에 대한 연구분야가 점차 증가되고 있다.

블랜드된 전기전도성 고분자는 전기적, 물리적 특성이 개선되며 전기 변색성 물질, 전기 광학적 소

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
yggkang@office.hoseo.ac.kr

자, 포장용 물질, 센서 소재, 배터리 등 전기재료분야에 다양하게 응용할 수 있는 가능성을 가지고 있어 많은 연구가 진행되고 있다<sup>6-8)</sup>.

또한 안전분야에서도 전도성 고분자 블렌드를 이용하여 정전방지도재, EMI 차폐소재, 전기화재방지를 위한 PTC 소재 등이 다양하게 연구되고 있으며 본 연구진 또한 안전공정용 전도성 고분자 블렌드에 대한 연구로 EMI 차폐, 고분자 센서 소재와 같은 안전소재 분야에 다양하게 응용되고 있다<sup>9,10)</sup>.

특히 센서분야에서는 성형성, 유연성, 경량성, 내구성 등의 고분자의 특성에 의해 전자이동구조를 가지고 있거나 이온전도성 물질이 내재된 감도특성이 우수한 고분자 물질에 대한 연구가 증가하고 있는 추세이며 산업이 시스템화 및 자동화됨에 따라 화재, 유해성분, 전압, pH, 각종 기기류의 안전감지 등의 용도로서 가스센서, 화재감지센서, 온도센서, 습도센서 등 각종 안전관련 첨단센서가 사용되고 있다<sup>11,12)</sup>.

최근 습도센서의 경우 안전의 요소로서 비중이 증가하고 습도의 이상검출을 필요로 하는 위험물의 저장, 의약, 식품, 섬유, 전자 등의 산업이 발달함에 따라 인간의 안락함과 정상상태의 습도를 안전하게 유지하고 이상발생에 대해 검출할 수 있는 공정 및 환경적 안전에 사용되는 세라믹 또는 고분자 습도센서의 이용이 증가하고 있다<sup>13,14)</sup>.

공정장비의 경우 수증기나 습도가 높아지게 되면 오동작과 고장의 원인이 될 수 있으며 금속성물질의 경우 습기에 의해 반응하여 화재 및 폭발의 위험성을 나타낼 수 있고 전자기기류에 대한 습도 또한 전기화재를 발생할 수 있는 중요한 요소로 작용할 수 있다<sup>15)</sup>.

습도는 대기중에 존재하는 물분자의 농도로서 정의되며 습도평가의 중요요소로는 물의 분압, 고유습도, 절대습도, 상대습도, 이슬점, 온도 등이 있다. 공기중의 물분자의 농도는 매우 적으나 수분의 효과가 화학적, 물리적으로 매우 복잡하고 온도에 따른 영향에 의해 습도의 측정은 매우 까다롭다. 이에 최근 Langmuir-Blodgett film의 습도센서 활용 등으로 습도 검출기능을 향상시키고 안전 및 자동화 시스템에 이용할 수 있는 습도의 변화를 전기적인 신호로 변환 가능하며 내구성이 있고 신뢰성이 높은 습도센서가 요구된다<sup>16)</sup>.

이에 본 연구에서는 습도조절에 의한 안전공정 및 안전작업환경 등을 조절할 수 있는 습도센서를

제작하기 위하여 이온전도성을 나타낼 수 있는 quaternary ammonium 염으로써 diallyldimethyl ammonium chloride(DADMAC) 모노머와 내열성과 내구성을 나타낼 수 있으나 insulating 물질인 epoxy계의 glycerol polyglycidyl ether를 블렌드하여 감습물질을 제조하였다. 또한 제조된 감습물질을 센서기판에 코팅하여 소자화한 후 습도 증감에 따른 전기전도특성과 그 내구성 및 내열특성 등을 분석하여 고분자 습도센서의 원료물질로 사용가능성에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. Ionomer형 감습물질 제조

습도센서를 제조하기 위한 원료물질로 quaternary ammonium type의 DADMAC (diallyldimethyl ammonium chloride, Aldrich) 10, 20wt(%)에 glycerol polyglycidyl ether(DENACOL EX-314, Nagase Chemtex) 90, 80wt(%)를 플라스크 내에서 90℃, 12Hr 동안 질소 분위기 하에서 교반가열하여 블렌드형의 감습소재를 제조하였다.

### 2.2. 습도센서 제작 공정

센서용 cell 제작을 위하여 Fig. 1과 같이 8×10×0.64p mm크기의 알루미늄 기판에 도전성 paste로 Au paste(Metch)를 사용하여 스크린 인쇄를 통해 30μm의 빗살무늬 형태 전극을 형성하며 전극 pad는 Ag-pd paste(Metch)로 전극성형 하였다. 전극인쇄된 기판을 건조기에서 140℃, 20min 건조 후 800℃, 10 min간 소성하여 전극 pattern을 형성하였다. 전극

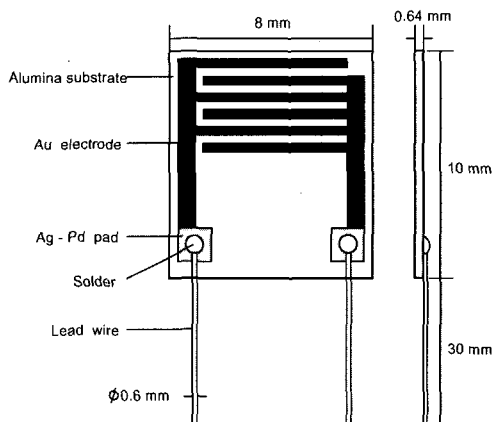


Fig. 1. Sectional view of the humidity sensor.

pad에 0.6  $\phi$  wire를 soldering 하여 lead 단자를 연결하고 전극형성된 알루미늄 기판에 제조된 감습소재를 4000rpm으로 스핀 코팅하여 약 20 $\mu$ m의 도막을 형성시킨 후 50 $^{\circ}$ C, 1hr 진공건조 시킨후 150 $^{\circ}$ C, 1hr 경화시켜 감습도막을 형성하였다.

### 2.3. 감습소재 및 습도센서 특성시험

#### 2.3.1. 감습소재 특성분석

제조된 블랜드형의 ionomer 감습소재의 반응 여부를 확인하기 위하여 glass plate에 감습소재의 코팅층을 형성하고 알루미늄 기판에 감습도막을 형성시킨 조건과 동한조건으로 건조시켜 코팅된 감습소재의 일부를 채취하였다. 이를 KBr disk 법으로 400~4000 $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 FT-IR 분석(Bio-Rad)을 수행하였다. 또한 원료물질로 사용된 DADMAC과 DADMAC가 10wt(%) 블랜드된 감습소재의 열적특성을 비교하기 위해 DSC(Mettler Toledo Ltd, DSC-822e)분석을 수행하였다.

#### 2.3.2. 습도센서의 저항-RH(%) 특성시험

습도센서소자를 항온습습기내에 건구온도 30 $^{\circ}$ C 기준으로 습도를 20~95RH(%) 범위로 제어하여 LCR meter(HP-4280)에 의해 AC 1V, 1KHz 조건에서 전기저항 변화특성과 10RH(%) /min의 습도증가의 1cycle 동안 흡습과 탈습과정에서 발생하는 hysteresis를 측정하여 DADMAC과 DADMAC-Epoxy 블랜드형 감습소재 도막이 형성된 습도센서의 상대습도에 따른 전기적 특성을 분석하였다.

#### 2.3.3. Water soaking 시험

감습소재의 중요한 특성으로 표면에 결로가 발생하거나 고습도에서 이온의 감소에 의한 오손발생 및 내구성을 측정하기 위하여 100 $^{\circ}$ C, 1hr boiling water에 1min 방치한후 90 $^{\circ}$ C, 1hr drying 하는 방법에 의해 5, 10회 반복하여 DADMAC 및 블랜드형 감습물질과 비교 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. FT-IR 분석

센서 제작의 목적으로 전극 형성된 알루미늄 상에 본 연구에서 제조된 DADMAC과 제조된 블랜드형 감습소재 코팅막의 FT-IR분석결과는 Fig. 3과 같다.

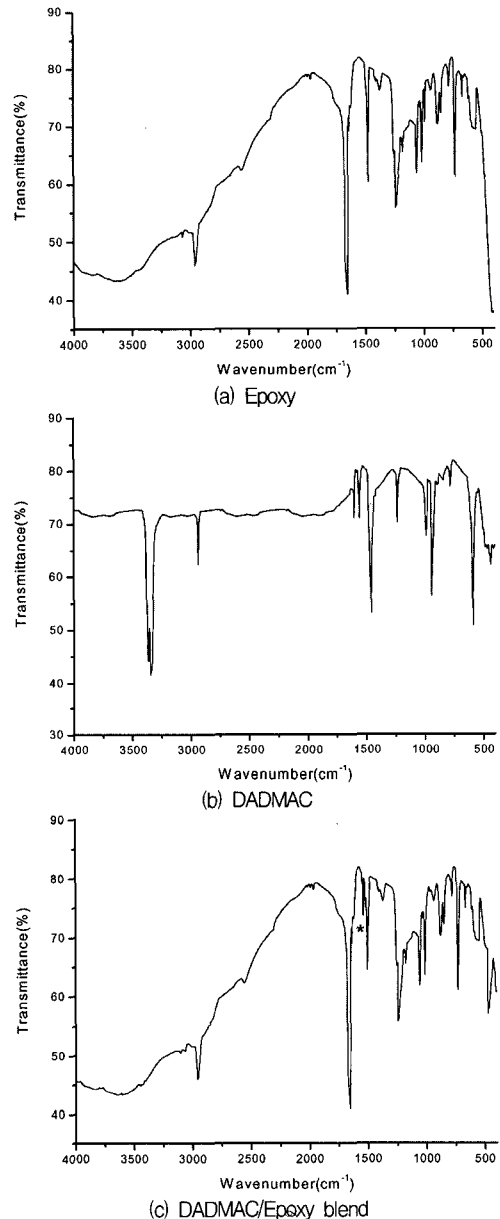


Fig. 2. Analysis of DADMAC and blended ionomers by FT-IR. (\* : New peak)

Epoxy 단일 성분의 경우 (a)와 같이 glycidyl ether의 특성 peak인 1242-1360 $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-O peak가 나타남에 따라 전형적인 Epoxy의 peak를 나타내었다<sup>17)</sup>.

DADMAC의 FT-IR 분석에서는 2900 $\text{cm}^{-1}$  부근에서 4급 암모늄에 도입된 methyl기에 의한 흡수 peak가 나타나고 있으며 1630 $\text{cm}^{-1}$ 에서 전형적인 4급암모늄 염의 N-H vibration에 의한 peak를 나타내었다<sup>18)</sup>.

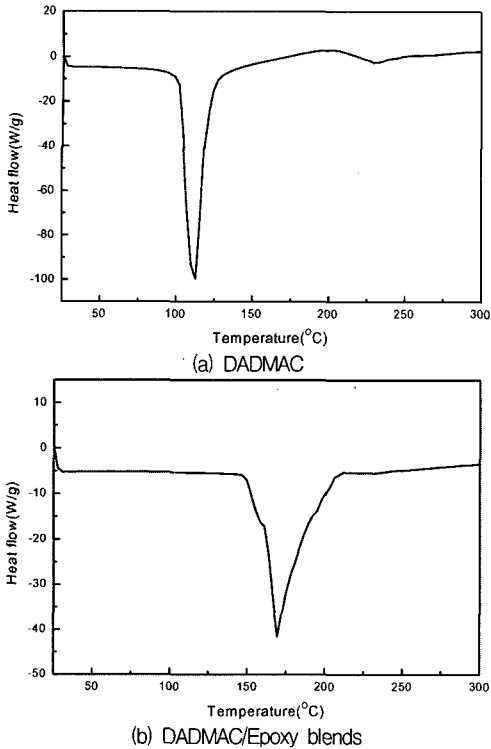


Fig. 3. Thermal property of DADMAC and blended humidity sensing materials by DSC analysis.

블랜드형 감습소재의 경우 DADMAC에서 나타난  $3300\text{cm}^{-1}$ 의 peak가 사라지고  $1600\text{cm}^{-1}$  부근에서 전구체인 DADMAC와 Epoxy에서 측정되지 않은 새로운 peak를 형성하고 있으며 이는 반응성 블랜드의 감습소재인 것으로 DADMAC와 Epoxy의 말단기의 반응에 의해 새로운 peak를 나타낸 것으로 사료된다.

### 3.2. 감습물질의 열적 특성

건조도막이 형성된 DADMAC와 블랜드형 ionomer 감습소재의 열적특성을 DSC에 의해 비교한 결과 Fig. 3과 같이 나타났다. 용융개시온도는  $96^\circ\text{C}$ 에서  $149^\circ\text{C}$ 로  $53^\circ\text{C}$  상승하였으며 또한 DADMAC는  $112^\circ\text{C}$ , epoxy와 블랜드된 경우  $169^\circ\text{C}$  부근에서 융점을 나타내어 블랜드 후  $57^\circ\text{C}$ 의 온도차로 융점이 이동하여 내열성이 크게 향상된 것으로 측정되었다.

단순혼합에 의한 블랜드의 경우 두개의 융점을 나타내나 본 연구에서 사용된 블랜드형 감습소재의 경우 하나의 피크로 단일화 됨에 따라 epoxy와 DADMAC가 화학적 반응이 이루어진 것으로 사료된다.

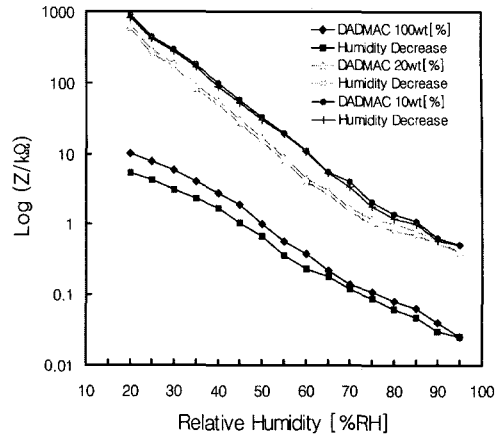


Fig. 4. Electrical resistance curves of the DADMAC and DADMAC-Epoxy blends at various relative humidity increase and decrease.

### 3.3. 습도센서의 저항-RH(%) 특성

Fig. 4에서와 같이 DADMAC와 DADMAC/Epoxy 블랜드의 습도센서 모두 습도증가에 따라 직선적인 일정한 저항 변화를 나타내고 있어 센서용 감습소재로써 사용이 가능한 것으로 나타났다.

DADMAC로 스펀코팅된 습도센서의 경우 습도증가에 따라  $10.2 \sim 0.025\text{k}\Omega$  매우 낮은 저항값을 나타내었다. 그러나 습도 감소시에는 초기 습도증가가 시작되던 복귀 습도 20RH(%)에서  $5.3\text{k}\Omega$ 으로 수분의 흡·탈착시의 hysteresis가 1.9배 이상의 차이가 발생함으로써 흡착된 수분이 분리되지 못하여 지속적으로 감습소재에 흡착되어 있는 것으로 사료된다. 따라서 DADMAC는 습도측정시 재현특성이 매우 떨어져 센서용 고분자 감습소재로서 사용하기 부적합하다.

이에 반해 DADMAC/Epoxy 블랜드형 감습소재는 각 습도범위에서 습도증감시 발생하는 저항값 hysteresis 곡선상에서 변화폭이 거의 없으며 습도 증감에 따라 직선적인 일정한 저항변화를 나타내었다.

DADMAC 단독 감습소재의 사용시에 비하여 블랜드형 감습소재는 저항분포 범위가 넓고 재현성이 뛰어나 습도를 측정할 수 있는 감습물질로서의 우수한 특성을 나타내었다.

### 3.4. 습도센서의 water soaking 특성

고분자 전해질 습도센서의 경우 수분에 의하여 해리됨에 따라 이온전도도가 감소하여 정확한 습도 측정에 대한 단점을 가지고 있다.

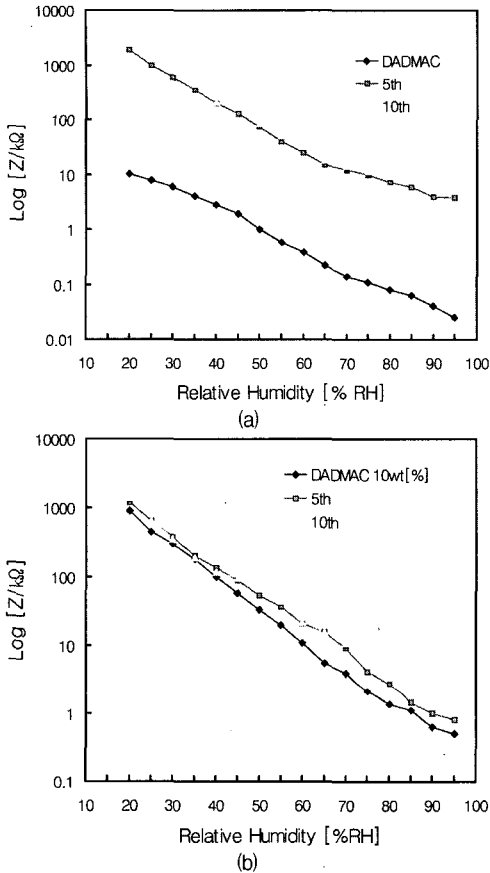


Fig. 5. Durability by Electrical resistance of the (a)DADMAC vs (b)DADMAC-Epoxy after various water soaking times.

Fig. 5는 DADMAC와 DADMAC 10wt(%)의 블랜드형 감습물질이 도포된 습도센서의 내구성을 측정하기 위해 water soaking 후 초기 저항값과의 차이를 나타내었다.

5회 water soaking 후 DADMAC는  $NH_4^+$  이온이 물에 해리됨에 따라  $1k\Omega$ 에서 약  $1,200k\Omega$ 으로 저항값이 크게 증가되었으나 블랜드형 감습소재의 경우 5회, 10회 water soaking 이후에서도 저항변화가 미약하여 습도에 대한 내구성이 큰 것을 나타내었다.

#### 4. 결론

고분자 전해질 습도센서의 감습소재로 사용할 수 있는 DADMAC와 epoxy에 의한 블랜드형 감습소재를 제조하여 분광분석, 열분석, 전기적 특성을 측정 한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) FT-IR 분석 결과 DADMAC와 Epoxy에 측정되지 않은 새로운 peak를 형성함으로써 DADMAC와 Epoxy가 반응이 이루어졌다.

2) 블랜드형 감습소재는 DADMAC의 용접에 비하여  $57^\circ C$  온도차로 용점이 이동하여 내열성이 크게 향상되었으며 용점이 단일 피크로 나타남에 따라 DSC분석에서 epoxy와 DADMAC가 화학적 반응이 이루어진 것을 증명하였다.

3) DADMAC-Epoxy 블랜드형 감습소재는 DADMAC 감습소재 사용시에 비하여 습도증감시 발생하는 저항값의 hysteresis가 거의 없으며 습도 증감에 따라 직선적인 일정한 저항변화를 나타내어 감습물질로서의 우수한 특성을 나타내었다.

4) Water soaking 후 DADMAC는  $NH_4^+$  이온이 물에 해리됨에 따라 저항값이 크게 증가되었으나 블랜드형 감습소재의 경우 10회 water soaking 이후에서도 저항변화가 미약하여  $NH_4^+$  이온이 수분에 의한 해리에 따라 이온전도도가 감소의 단점을 개선할 수 있어 습도센서용 감습소재로서 내구성을 향상시킬 수 있다.

#### 참고문헌

- 1) S. L. Bai, G. T. Wang, J. M. Hiver and C. G. Sell, "Microstructures and mechanical properties of polypropylene/polyamide6/polyethylene-octene elastomer blends", Polymer, Vol. 45, pp. 3063~3071, 2004.
- 2) H. Cartier and G. H. Hu, "A novel reactive extrusion process for compatibilizing immiscible polymer blends", Polymer, Vol. 42, pp. 8807~8816, 2001.
- 3) W. Thongruang, R. J. Spontak and C. M. Balik, "Bridged double percolation in conductive polymer composites: an electrical conductivity, morphology and mechanical property study", Polymer, Vol. 43, pp. 3717~3725, 2002.
- 4) C. Y. Yang, M. Reghu, A. J. Heeger and Y. Cao, "Thermal stability of polyaniline networks in conducting polymer blends", Synthetic Metals, Vol. 79, pp. 27~32, 1996.
- 5) X. Hou and K. S. Siow, "Ionic conductivity and electrochemical characterization of novel interpenetrating polymer network electrolytes", Solid State Ionics, Vol. 147, pp. 391~395, 2002.

- 6) W. A. Gazotti Jr, G. C. Miceli, S. Mitzakoff, A. Geri, M. C. Gallazzi and M. A. De Paoli, "Conductive polymer blends as electrochromic materials", *Electrochimica Acta*, Vol. 44, pp. 1965~1971, 1999.
- 7) M. Matsuguchi, A. Okamoto and Y. Sakai, "Effect of humidity on NH<sub>3</sub> gas sensitivity of polyaniline blend films", *Sensors and Actuators*, Vol. 94, pp. 46~52, 2003.
- 8) N. S. Choi and J. K. Park, "New polymer electrolytes based on PVC/PMMA blend for plastic lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, Vol. 46, pp. 1453~1459, 2001.
- 9) 강영구, 조명호, 류상은, "폴리 4급 암모늄형 습도센서의 개발에 관한 연구", *한국산업안전학회 98추계학술발표논문집*, pp. 283~287, 1998.
- 10) 강영구, 조명호, "무전해 도금 Glass Fiber 복합 플라스틱 성형체의 전자파 차폐효과 및 강도특성", *한국산업안전학회 2004춘계학술발표논문집*, pp. 135~139, 2004.
- 11) L. W. Langley, A. Barnes, G. Matijasevic and P. Gandhi, "High-sensitivity, surface-attached heat flux sensors", *Microelectronics Journal*, Vol. 30, pp. 1163~1168, 1999.
- 12) G. Jin, J. Norrish, C. Too and G. Wallace, "Polypyrrole filament sensors for gases and vapours", *Current Applied Physics*, Vol. 4, pp. 366~369, 2004.
- 13) A. Tetelin, C. Pellet, C. Laville and G. N'Kaoua, "Fast response humidity sensors for a medical microsystem", *Sensors and Actuators*, Vol. 91, pp. 211~218, 2003.
- 14) S. L. Bai, G. T. Wang, J. M. Hiver and C. G. Sell, "Microstructures and mechanical properties of polypropylene/polyamide6/polyethylene-octene elastomer blends", *Polymer*, Vol. 45, pp. 3063~3071, 2004.
- 15) W. Göpel, J. Hesse and J. N. Zemel, *Sensors*, Vol. 3, VCH, Weinheim, 1992.
- 16) H. Kusano, S. I. Kimura, M. Kitagawa and H. Kobayashi, "Application of cellulose Langmuir-Blodgett films as humidity sensors, and characteristics of the sorption of water molecules into polymer monolayers", *Thin Solid Films*, Vol. 295, pp. 53~59, 1997.
- 17) K. S. Lee, Y. C. Lee, B. G. Cho and M. S. Gong, "Preparation of epoxy resins containing ether ether ketone unit and their thermal properties", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Vol. 22, No. 4, pp. 424~426, 2001.
- 18) N. Tirelli and D. Hunkeler, "Variation in the diallyldimethylammonium chloride(DADMAC) polymers architectures : PEG/DADMAC blocks and partially quaternarized polymer", *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 200, pp. 1068~1073, 2004.