

새로운 *N*-Methacryloyl-*N*'-ethyl-*N*'-propyl Piperazinium Bromide 단량체를 사용한 습도센서 및 그들의 특성 조사

이인호 · 박찬교* · 공명선†

단국대학교 화학과/나노바이오의과학과, *단국대학교 응용화학공학과
(2009년 2월 5일 접수, 2009년 4월 14일 수정, 2009년 4월 15일 채택)

Resistive Humidity Sensor Using New *N*-Methacryloyl-*N*'-ethyl-*N*'-propyl Piperazinium Bromide Monomer and Their Properties

In-Ho Lee, Chan-Kyo Park*, and Myoung-Seon Gong†

Department of Chemistry and Department of Nanobiomedical Science,

Dankook University, Cheonan, Chungnam 330-714, Korea

*Department of Applied Chemical Engineering,

Dankook University, Chungnam 330-714, Korea

(Received February 5, 2009; Revised April 14, 2009; Accepted April 15, 2009)

초록: 새로운 감습성 단량체인 *N*-methacryloyl-*N*'-ethyl-*N*'-propyl piperazinium bromide (MANEPPB)를 *N*-methacryloyl-*N*'-ethyl piperazine (MANEP)와 1-bromopropane의 4차염화 반응에 의하여 합성하였다. MANEPPB/MMA/AA=60/35/5, 70/25/5, 80/15/5, 90/5/5 및 95/0/5 조성의 전해질 공중합체를 감습막으로 사용하기 위하여 제조하였다. 상기 감습액에 아지리딘 가교제인 trimethylolpropane tris(2-methyl-1-aziridinopropionate) (TTAP)를 혼합하여 금 전극 위에 침적법에 의하여 도포하고 가교반응을 진행하여 습도센서를 제조하였다. 상대습도에 대한 습도센서의 저항을 측정하였을 때, 20~90%RH 상대습도 영역에서 10^3 의 저항 값이 변화하였으며, 이것은 상용 습도센서로서 대기의 습도를 측정하는데 요구되는 특성을 보여주었다. 그 밖에 온도 의존성, 주파수 의존성, 히스테리시스, 응답 및 회복 속도 그리고 내수성을 측정하여 습도센서로서 특성을 평가하였다.

Abstract: New humidity-sensitive monomer, *N*-methacryloyl-*N*'-ethyl-*N*'-propyl piperazinium bromide (MANEPPB) was prepared by the quaternization reaction of *N*-methacryloyl-*N*'-ethyl piperazine (MANEP) with 1-bromopropane. Polyelectrolytes derived from the copolymers composed of MANEPPB/MMA/AA=60/35/5, 70/25/5, 80/15/5, 90/5/5 and 95/0/5 were prepared for the humidity-sensitive membranes, which were fabricated on the gold electrode by dipping method and were crosslinked by reacting copolymers with aziridine crosslinker, trimethylolpropane tris(2-methyl-1-aziridinopropionate) (TTAP). When the resistance dependences on the relative humidity of the sensors were measured, it was found that the resistance varied three orders of magnitude between 20 and 90%RH, which was satisfied with the requirement for the common humidity sensor operating at ambient humidity. Their hysteresis, temperature dependence, frequency dependence, response and recovery time and water durability were measured and evaluated as a humidity-sensing membrane.

Keywords: humidity sensor, methacrylamide, piperazinium bromide, aziridine crosslinker, water durability.

서 론

저항형 고분자막 습도센서에서, 감습막을 구성하는 전해질 고분자의 화학구조는 습도센서의 민감도, 안정성, 신뢰도 및 전기적 특성에 크게 영향을 주고 있다. 습도센서 제조공정에서 감습액의 안정성 및 전극에 도포 후 고온/고습에서 신뢰성이 매우 중요하다.¹ 수분이나 유기용매에서 신뢰성을 위하여 관능기를 도입한 다양한 종류의 전해질

고분자를 여러 가지 가교제를 사용하여 가교 결합을 부여하고 있으며 가장 많이 이용하는 방법이 광 가교나 광 개시 라디칼 중합을 통한 가교 방법이다.² 신나밀(cinnamyl)기를 관능기로 가지는 전해질 고분자에 자외선을 조사하여 광 가교 반응을 이용하거나,³ 감습성 단량체, 반응성 올리고머 및 광 개시 라디칼 개시제를 혼합한 후 자외선을 조사하여 광 개시 라디칼 중합 반응으로 가교를 부여하였다.^{4,5} 화학적인 가교 방법으로 4차염화 암모늄을 형성하는 방법이며 아민이나 할라이드 관능기를 가지는 전해질 고분자를 디할라이드나 디아민 가교제를 사용하였다.⁶⁻¹⁴ 이 경우 가교결합과 함께 4차 오늄(onium) 염이 형성

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: msgong@dankook.ac.kr

되는 장점이 있으나 가교제 혼합 후에 가교 속도의 제어가 어렵다. 줄-겔 법으로 일복시 실란 관능기를 포함하는 전해질을 가수분해하여 유-무기 하이브리드 가교를 통하여 고도의 내수성 습도센서들도 제조되었다.¹⁵⁻²⁰ 한편, 수산기를 관능기로 가지는 전해질 고분자는 이소시아네이트²¹ 블록화된 이소시아네이트^{22,23} *N*-methylolurea 그리고 *N*-methylol melamine²⁴ 가교제가 사용되었다. 이 중에서 이소시아네이트기를 이용한 가교는 가교반응이 상온에서 빨리 진행되어 액 안정성이 문제가 되며 *N*-methylol melamine 가교제는 강한 산 촉매가 필요하다. 최근에는 여러 가지 관능기 중에서 카르복시 관능기를 가지는 전해질은 에폭시^{25,26} 및 옥사졸린²⁷ 가교제가 사용되었다. 카르복시 관능기를 가교시키는 경우 가교 관능기와 가교제가 상온에서 반응이 점진적으로 진행되어 감습액의 점도가 변하여 침적도 포함 때 두께 차이가 있게 된다. 따라서, 감습액의 안정성과 가교의 용이성은 감습막의 가교에 필수적인 상황이다.

아지리딘 가교제는 카르복시기와 쉽게 반응하므로 카르복시 관능기를 가지는 전해질 고분자와 쉽게 가교 결합을 형성하며 전하가 진행되므로 고온 가교제로 적합하지 않았다.^{28,29} 그러나, 카르복시기가 3차 아민과 염을 형성할 때 아지리딘과의 반응성이 없어지므로 카르복시기를 포함하고는 있지만 아민으로 중화된 전해질 고분자는 아지리딘 가교제와 매우 안정한 염을 형성하고 120 °C 이상 가열에 의하여 염이 분해된 후 카르복시기가 생성되어 효과적이며 빠르게 가교반응을 진행시킬 수 있다.³⁰

본 연구에서는 감습 단량체로서 새로운 4차 암모늄 염을 포함하는 아크릴아마이드인 *N*-methacryloyl-*N'*-ethyl-*N'*-propyl piperazinium bromide(MANEP)를 합성하였으며 감습 특성 조절 및 가교관능기를 도입하기 위하여 MMA와 AA의 3원 공중합체를 제조하였다. 감습 용액의 상온에서 안정성을 부여하고 또한 내수성의 증진을 위하여 아지리딘 가교제인 trimethylolpropane tris(2-methyl-1-aziridinopropionate) (TTAP)로 공중합체를 가교시켜 습도센서를 제조하였다. 여러 가지 조성의 MANEP의 공중합체를 제조하여 전극 위에 도포하여 습도센서를 제조하였으며 여러 가지 습도센서에 요구되는 특성 특히 내수성을 평가하여 습도센서로서 응용성을 타진하였다.

실 험

시약 및 기기. 단량체 *N*-methacryloyl-*N'*-ethyl piperazine (MANEP)는 알려진 방법에 의하여 합성하였다.^{31,32} Hydroquinone 및 3-bromopropane은 Aldrich사의 시약용 제품들을 그대로 사용하였으며, methyl methacrylate(MMA)는 Aldrich사의 제품을 중합 금지제 제거 컬럼을 통과시킨 후 사용하였다. Azobisisobutyronitrile(AIBN, TCI)은 메탄올에서 재결정하여 사용하였으며 반응 용매로 사용하는 아세토니트릴은 calcium hydride로 수분을 제거하여 사용하였다. 2-Methoxyethanol, dimethylsulfoxide(DMSO) 및 acrylic acid(AA)는 시약용 제품을 그대로 사용하였다. 아지리딘 가교제로서 trimethylolpropane tris(2-methyl-1-aziridinopropionate) (TTAP, Aldrich Chem. Co.)를 사용하였다. 단량체 및 공중합체 분석을 위하여 NMR 스펙트럼은 Varian Unity Inova(200 MHz) spectrometer를 사용하였으며, 적외선 스펙트럼은 Biorad

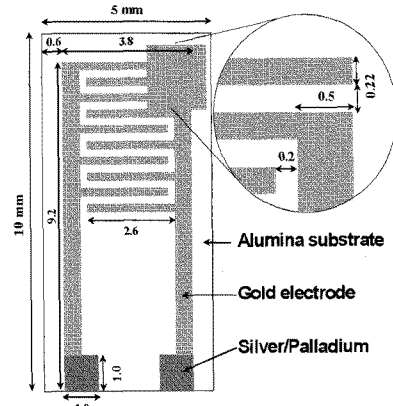


Figure 1. Schematic view of humidity sensor electrode.

Excaber FTS-3000MX 적외선 분광기를 사용하였다. 상대습도에 따른 습도센서의 저항은 항온항습조(TH-NFM-L, -20~100 °C, 5~98%RH/20 °C, Jeio Tech사) 및 LCR-meter(EDC-1630, 0.001 Ω-99 MΩ, ED Lab)를 사용하여 측정하였다.

전극제조. 전극은 Figure 1에 나타난 바와 같이 다공성 알루미늄 기판(96%, 10×5.08×0.635 mm) 위에 0.15 mm 간격으로 5 개인 빗살 모양의 전극을 실크스크린 인쇄한 것을 사용하였다. 이때 사용된 전극 재료로서 전극은 Au, 탭핑 패드 부분은 Ag-Pd 합금을 사용하였다.

***N*-Methacryloyl-*N'*-ethyl-*N'*-propyl piperazinium bromide (MANEP)의 제조** MANEP(150 mmol)와 hydroquinone(0.1 g)을 무수 아세토니트릴(100 mL)에 용해하여 얼음 중탕에서 5 °C 이하로 유지하며 1-bromopropane(170 mmol)을 30분 동안 교반하면서 적하하였다. 반응이 진행됨에 따라서 흰색의 분말이 생성되는데 이때 반응 온도를 상온으로 유지하며 12시간 반응을 더 지속하였다. 그 후 40 °C 이하, 감압에서 반응 혼합물에서 용매의 절반을 감압증류기를 사용하여 제거한 후 얻어진 고체 생성물을 여과하였다. 중합 금지제를 제거하기 위하여 생성된 분말을 무수 diethyl ether로 여러 차례 세척하고 아세토니트릴/에틸아세테이트(2/1)에서 재결정하여 흡습성이 강한 분말상의 고체를 얻었다.

MANEPB: Yield: 68%. FT-IR(KBr): 3020(vinyl C-H), 2972(C-H), 1680(C=C), 1670(amide C=O), 1296, 1165, 1080(C-O and C-N⁺) cm⁻¹. ¹H-NMR(D₂O) : δ=5.83, 5.33(d, 2H, H₂C=C), 3.02(m, 8H, -CH₂-N⁺-CH₂-), 3.02~2.90(m, 4H, -N⁺-CH₂CH₃, -N⁺-CH₂CH₂CH₃), 2.72(s, 4H, -CH₂-N-CH₂-), 1.93(s, 3H, CH₂=C(CH₃)-), 1.62(m, 2H, -N⁺-CH₂CH₂CH₃), 1.01~0.96(m, 5H, -N⁺-CH₂CH₃, -N⁺-CH₂CH₂CH₃).

MANEPB, MMA 및 AA의 공중합체 합성. 중합 앰플(50 mL)에 MANEPB(80 mmol), MMA(15 mmol), AA(5 mmol) 및 개시제인 AIBN(1 mol%)을 2-methoxyethanol (20 mL)에 용해하여 넣고, freeze-thaw 방법에 의하여 가스를 제거한 후, 밀봉하여 60 °C에서 24시간 라디칼 중합을 진행하여 합성하였다. 중합이 완

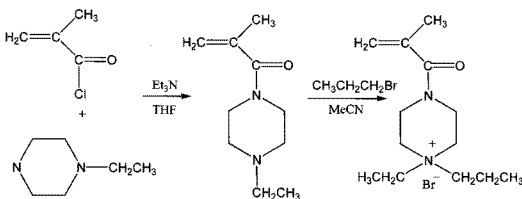
료된 후, 에탄올(20 mL)을 첨가하고, 용액을 ethyl ether에 재침전하여 중합체를 얻었다. 재침전 과정을 한 번 더 반복한 후 진공 건조하여, 흰색 분말 상태의 공중합체를 얻었다.

감습막의 도포. 질소 기류 하에서 공중합체 MANEPPB/MMA/AA=70/25/5 (20 g)를 DMSO (80 g)에 완전히 용해하였다. 여기에 triethylamine (0.5 g)을 넣고 교반하여 충분히 중화를 시킨 후에 아지리딘 가교제 TTAP (3 g)을 일정한 온·습도(20 °C, 60 %RH) 조건에서 신속하게 혼합한 후 소형의 용기에 옮겨 20개의 습도센서 전극을 지그(jig)에 수직으로 꽂아 침적하여 전극에 도포하였다. 도포된 전극은 곧바로 수평을 유지하고 상온에 방치하여 10분 동안 자연 건조시킨 후, 60 °C에서 10분 그리고 150 °C로 승온하여 10분 동안 가교반응을 진행하였으며 최종 진공 건조하여 최종 습도센서를 제조하였다. 여러 가지 조성의 감습막의 도포 및 가교반응도 상기와 같은 방법으로 진행하였다.

전기적 특성 조사. 상대습도 변화에 따른 저항의 측정은 항온-항습조의 온도가 25 °C가 되었을 때 교류 1 V, 1 kHz에서 LCR-meter를 사용하여 20%RH→90%RH의 흡습 과정과 90%RH→20%RH의 제습 과정을 측정하여 히스테리시스를 측정하였다. 온도 의존성은 항온/항습조의 온도를 5, 15, 25 그리고 35 °C로 변화시켜 상기와 같은 습도변화에 따라서 저항을 측정하였으며, 주파수 변화에 따른 저항의 의존성은 출력을 0.1, 1 그리고 10 kHz로 변화시켜 측정하였으며 그밖에 조건은 동일하게 하여 센서의 성능을 측정하였다. 응답속도는 MgCl₂ 포화 수용액과 KNO₃ 포화 수용액이 각각 담긴 용기에서 측정하였다. MgCl₂ 포화 수용액(25 °C, 33%RH)과 KNO₃ 포화 수용액(25 °C, 94%RH)을 이용하고 흡습 과정의 응답속도는 MgCl₂ 포화 수용액이 담긴 용기에서 평형을 이룬 습도센서의 저항을 측정하고 이 센서를 신속히 KNO₃ 포화 수용액이 담긴 용기로 옮겨 저항이 평형에 도달할 때까지의 시간을 측정하였다. 제습 과정의 응답속도는 상기의 방법을 역으로 하여 측정하였다. 내수성 측정은 25 °C에서 30분 침적한 후 상온에서 2시간 방치한 후 측정하였다.

결과 및 토론

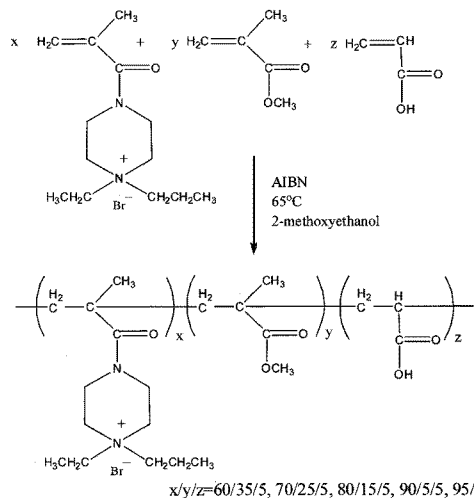
4차 암모늄염을 포함하는 아크릴 아미드형 감습단량체의 제조. 감습막 제조에 사용하는 감습 단량체는 4차 암모늄염을 피페라진 고리에 가지는 메타크릴 아미드 형태의 단량체로 Scheme 1에서 나타난 바와 같이 2단계로 합성하였다. 처음에 methacryloyl chloride와 *N*-ethylpiperazine으로부터 3차 아민을 포함하는 MANEP를 합성하고 이것을 4차 염화하여 최종 MANEPPB를 합성하였다. 얻어진



Scheme 1. Preparation of *N*-methacryloyl-*N'*-ethyl-*N''*-propylpiperazinium bromide (MANEPPB).

MANEPPB는 적외선 스펙트럼에서 1670 cm⁻¹ 부근의 아미드 C=O 신축 진동이 나타나며 C=C 결합의 특성 밴드를 1680 cm⁻¹에서 확인할 수 있었다. ¹H-NMR 스펙트럼에서 5.33과 5.83 ppm 부근의 메타크릴레이트의 이중 결합 및 그 밖에 1.93 ppm 부근의 메틸 피크를 확인할 수 있었으며 4차 염화된 에틸렌, 에틸, 프로필기의 -CH₂-는 3.02~2.90 ppm 부위에서 다중선으로 각각 나타남을 확인하였다.

감습막의 제조 및 도포. 새로운 메타크릴 아미드 감습성 단량체를 이용한 감습 용액의 제조는 상기 MANEPPB, 공중합체 MMA, 가교 관능기인 acrylic acid(AA) 그리고 라디칼 개시제인 AIBN을 사용하였다(Scheme 2). 여기서 MMA의 양은 감습 특성 조절을 고려하여 MANEPPB/MMA/AA=60/35/5, 70/25/5, 80/15/5, 90/5/5 그리고 95/0/5의 비를 사용하였다. 제조된 공중합체 전해질의 조성은 원소분석 결과로 비교한 결과 Table 1에 나타난 바와 같이 투입된 단량체의 조성구와 거의 유사하게 나타남을 확인하였다. 감습액은 여러 가지 염을 포함하는 공중합체의 용해성, 전극 표면과의 친화성 그리고 점도 등을 고려하여 DMSO를 사용하여 제조하였다. 전해질과 아지리딘 가교제의 상온에서의 안정성을 부여하기 위하여 전해질 고분자에 3차 아민을 첨가하여 카르복시 관능기 부분을 4차 암모늄화 하였다. 이러한 전해질 고분자에 가교제가 포함된 감습 용액은 상온

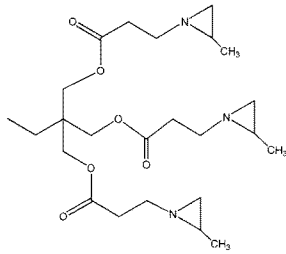


Scheme 2. Preparation of copolymer-type polyelectrolytes.

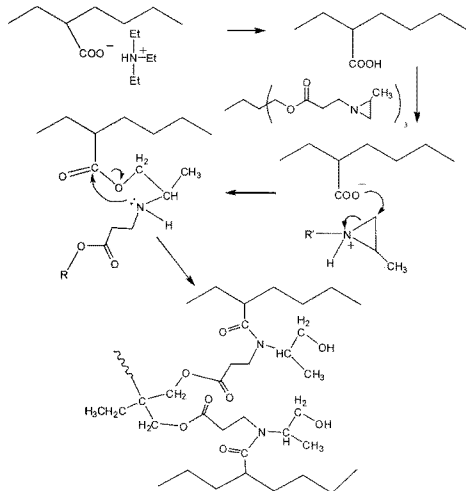
Table 1. Components of Humidity-Sensitive Electrolyte Solution and Their Physical Properties

Entry no.	MANEPPB/MMA/AA	MANEPPB/MMA/AA ^a	η_{inh}^b	Yield(%)
1	60/35/5	60/35/5	0.72	92
2	70/25/5	70/25/5	0.68	94
3	80/15/5	80/15/5	0.57	89
4	90/5/5	90/5/5	0.52	91
5	95/0/5	90/0/5	0.47	93

^aThe components of the terpolymers were determined by the elemental analyses. ^bInherent viscosities were measured in 2-methoxyethanol in 1 g/dL at 25 °C.



Scheme 3. Chemical structure of trimethylolpropane tris(2-methyl-1-aziridinopropionate) (TTAP).



Scheme 4. Crosslinking mechanism of carboxy-functionalized polyelectrolyte with TTAP.

에서 보관할 때 24시간까지 점도 변화가 없었으며 5 °C에서 보관할 때 48시간 이상 변화가 없음을 관찰할 수 있었다. 가교반응 후에 잔류 용매는 진공건조 과정에서 제거하였다. 감습막의 도포는 20개의 전극을 지그(jig)에 고정하고 수직으로 하강하여 감습액에 침적한 후 30초 후에 10 cm/min의 속도로 상승시켜 수평 상태를 유지하여 두께를 일정하게 조절하여 시행하였으며 20 wt% 농도로부터 침적에 의하여 생성된 감습막의 두께는 금 전극 상단부의 두께로 $2.2 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 이었다. 아지리딘 가교제의 화학 구조는 Scheme 3에 나타나 있다. 감습막은 열 반응에 의하여 먼저 ammonium carboxylate 염이 분해하여 카르복시산을 형성한 후 가교가 일어나며 Scheme 4에 나타난 바와 같이 먼저 아지리딘의 전기음성도가 큰 질소가 카르복실기의 수소와 반응하여 아지리딘늄 이온을 형성하고 카르복시 음이온이 아지리딘늄 고리를 공격하여 개환한 후 2차 이민을 포함하는 에스테르 화합물이 형성된다. 최종 반응이 더 진행되어 수산기를 포함하는 아마이드를 형성하면서 가교가 진행되는 것으로 알려졌다. 이러한 아마이드형 화합물의 생성은 단량체의 구조와 유사한 구조를 가지며 전극과의 접착성을 향상시켜 안정한 감습막을 형성함을 알 수 있었다.

상대습도에 대한 감습특성. Figure 2에서 5가지 종류의 3원 공중합체 MANEPPB/MMA/AA=60/35/5, 70/25/5, 80/15/5, 90/5/5

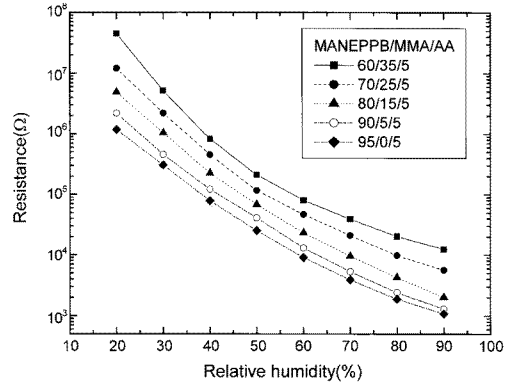


Figure 2. Dependence of resistance on the relative humidity for the humidity sensors obtained from MANEPPB/MMA/AA = (■) 60/35/5; (●) 70/25/5; (▲) 80/15/5; (○) 90/5/5; (◆) 95/0/5 at 25 °C, 1 kHz and 1 V.

그리고 95/0/5의 감습 특성이 나타나 있다. 공중합체 MANEPPB/MMA/AA=80/15/5를 감습막으로 사용한 습도센서는 20~90%RH 범위에서 4.87 MΩ~2.016 kΩ에서 변화를 보여주었다. 이 영역에서 비교적 좋은 직선성을 보여주었으며 일반적으로 상용화되어 있는 고분자막 습도센서의 특성과 비슷한 변화율을 보여주었다. 침적법으로 20개의 시료를 제조한 후 측정된 결과 모든 시료의 감습 특성이 모두 $\pm 0.5\%$ RH의 범위에서 서로 근접하여 존재함을 알 수 있었다. 상대 습도 변화에 대한 저항 변화를 측정하였을 때 저항은 MMA의 함량이 증가할수록 증가하였다. 공중합체 MANEPPB/MMA/AA=60/35/5와 95/0/5의 감습막으로 얻어진 습도센서는 20~90%RH에서 45.7 MΩ~12.45 kΩ 및 1.17 MΩ~1.08 kΩ에서 각각 감습 특성을 보여주었다. 그 변화는 10^3 의 범위에 해당되며 감습성 단량체와 공단량체의 비와 종류를 변화시켜 다양한 감습 특성을 가진 센서를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

소수성 단량체의 적절한 배합과 감습 단량체의 비율은 감습 특성의 조절에 매우 중요하다. MMA의 함량이 큰 공중합체는 전해질 단량체 함량이 상대적으로 적어 해리되는 이온도 적기 때문에 큰 저항을 보여주는 것이다. 이러한 전해질 고분자의 화학구조 이외에 감습막의 저항 변화는 전극의 형상(전극과 전극사이의 간격) 및 감습막의 두께에 크게 의존하게 되는데 본 실험에서 사용한 전극은 이미 일정하게 고정되어 있고 감습막의 두께는 감습 특성을 감안하여 용액의 농도로서 조절하여 두께를 조절하여 사용하였다. 일반적으로 할로겐화 4차 암모늄염계 전해질 고분자를 이용한 습도센서의 상대습도에 따른 저항 변화는 낮은 상대습도 영역에서는 양성자 및 할로젠 음이온의 이동에 의하고 높은 상대습도 영역에서는 주로 할로젠 음이온이 이동도에 의하여 전도도를 나타낸다고 알려져 있다.

히스테리시스. 히스테리시스는 일정한 시간 동안에 감습막으로 수분이 흡수되는 흡수 과정과 탈착되는 제습 과정과의 차이이다. 상용화된 습도센서의 경우 $\pm 3\%$ RH 범위이며,³³ 최근 내수성 감습막으로 알려진 폴리이미드 염의³⁴ 경우 매우 큰 $\pm 5\%$ RH의 히스테리시스가 나타남이 발표된 바 있다. Figure 3에서 제조된 시료들은 모두 $\pm 2.0\%$ RH 범위 내에서 나타남을 알 수 있었다. 특히 MANEPPB/MMA/AA=

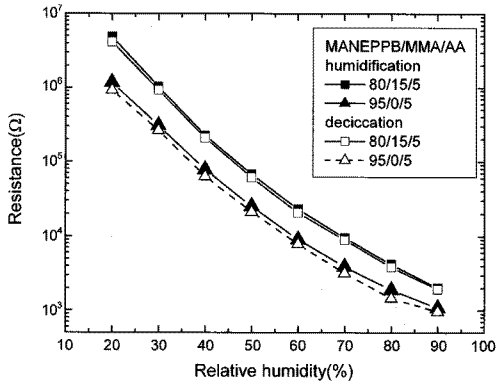


Figure 3. Dependence of resistance on the relative humidity and hysteresis for the humidity sensor obtained from MANEPPB/MMA/AA= (■, □) 80/15/5, and (▲, △) 95/0/5; (hollow symbol), desorption process and (solid symbol), absorption process at 25 °C, 1 kHz and 1 V.

80/15/5으로 이루어진 습도센서의 경우 20~90%RH에서 ±1.5%RH의 영역에서 나타나고 있다. 이것은 감습성 단량체가 2차 아미이드 구조를 가지고 있고 적당량의 공단량체가 존재하여 흡착한 물과 수소결합 상호작용이 적당히 일어나기 때문에 흡수된 물의 흡탈착 속도가 빠르게 일어나는 것으로 생각된다. 일반적으로 고습 영역의 제습 과정에서 수분의 탈착 속도가 흡습 과정의 수분의 흡착 속도보다 더욱 느리게 일어나는 것을 알 수 있었으며 이것은 일반적으로 다른 고분자막 습도센서에서 감습막과 유사한 특성을 보여주었다. 제습 과정의 흡·탈착속도는 흡습 과정의 흡·탈착속도보다 작은 것을 알 수 있었으며 이는 탈습 과정이 흡습 과정의 아래에 나타나는 것을 의미하고 있다. 이와 같이 2차 아미이드 감습 단량체를 이용한 공중합체 전해질은 우수한 히스테리 특성을 보여주었다.

온도의존성. 감습막에 흡착된 수분에 의하여 4차 암모늄염과 브롬 음이온의 해리가 일어나고 온도가 증가하면 이온의 이동도가 증가하여 저항이 감소하게 된다. Figure 4에서 MANEPPB/MMA/AA=80/15/5로 이루어진 습도센서의 5, 15, 25 그리고 35 °C에서의 상대습도에 대한 저항의 관계가 나타나 있다. 상용 습도센서의 온도의존성 계수는 대략 $-0.70 \sim -0.60\%RH/^{\circ}C$ 의 범위에 있으며 $5 \sim 35^{\circ}C$ 의 온도 범위에서 $\%RH/^{\circ}C = [\%RH(a) - \%RH(A)]/10^{\circ}C$ 또는 $[\%RH(A) - \%RH(a)]/10^{\circ}C$ 의 식을 이용하여 온도의존성 계수를 구할 수 있다. 상용 습도센서는 $-0.60\%RH/^{\circ}C$ 의 값으로 비슷한 범위에 속하며³⁴ 응용할 때 온도 보상이 필요함을 알 수 있다. 여기서 a는 15 °C에서 일정한 상대습도(A)에서 같은 수평선에 있는 5 °C에서의 길이를 상대습도로 표시한 점이며 A는 15 °C에서 일정한 상대습도에서 같은 수평선 상에 있는 25 °C에서의 길이를 상대습도로 표시한 점으로 정의된다. 상대 습도(B)에서도 비슷한 값을 얻을 수 있었다.

주파수 의존성. Figure 5에서 MANEPPB/MMA/AA=80/15/5의 감습막으로 이루어진 습도센서의 주파수 의존성 즉 주파수를 각각 100 Hz, 1 kHz 그리고 10 kHz로 변화시키고 전압 1 V에서 측정된 결과를 보여주고 있다. 저습 영역에서는 모든 주파수에서 저항 값이 유

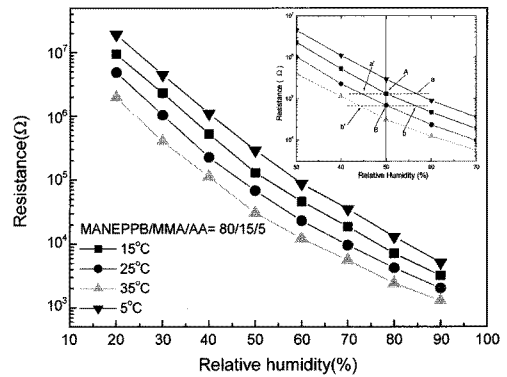


Figure 4. The resistance dependence on relative humidity of the humidity sensor obtained from MANEPPB/MMA/AA=80/15/5 at (▲) 35; (●) 25; (■) 15; (▼) 5 °C at 1 kHz and 1 V.

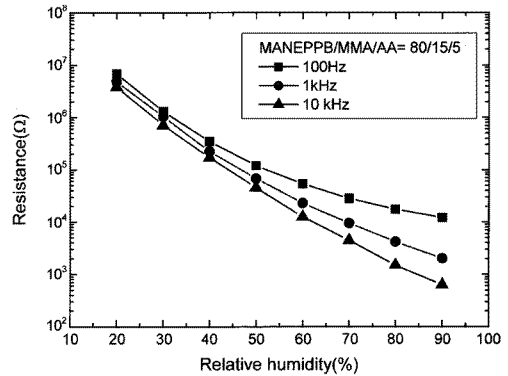


Figure 5. The resistance dependence on the applied frequency of (■) 100 Hz; (●) 1 kHz; (▲) 10 kHz for the humidity sensor obtained from MANEPPB/MMA/AA=80/15/5 at 25 °C and 1 V.

사하게 변하는 경향을 보여주고 있음을 알 수 있었다. 100 Hz에서 저항 값은 증가하는 경향을 보여 주고 있으나 그 증가율은 습도 전 영역에서 일정하게 나타나지 않았다. 즉, 고습 영역으로 갈수록 직선성에서 벗어남을 알 수 있었다. 또한, 10 kHz에서와 같이 주파수가 증가하면 저항은 감소함을 보여주고 있으나 그 감소 폭은 전 습도영역에서 비교적 일정하고 매우 직선성이 좋은 저항변화를 보여주었다. 대부분 상용화된 습도센서에서도 세미로그 그래프에서 낮은 주파수 영역에서는 고습 영역에서 선형성이 크게 벗어나는 경향을 보여주며 주파수 변환을 시키면 선형성의 변화를 줄 수 있다. 특히 주파수 의존성은 습도센서로서 응용할 때 저습 및 고습 영역에서 감습 특성의 선형성 평가에 좋은 자료를 제공하여 준다.

응답 및 회복 속도. 습도센서의 감도가 너무 빠르면 오히려 값이 순간적으로 변화하여 정확한 습도를 측정하기 곤란해진다. 일반적으로 습도센서의 응답 및 회복 속도는 감습막의 화학구조, 도포된 감습막의 두께 그리고 가교도 등에 크게 영향을 받는다. 막의 두께가 두꺼워질수록 수분의 흡착 및 탈착의 속도가 늦어지게 된다. 특히 감습막의 화학 구조 중에서 물에 의해 해리되는 염의 종류나 양 그리고

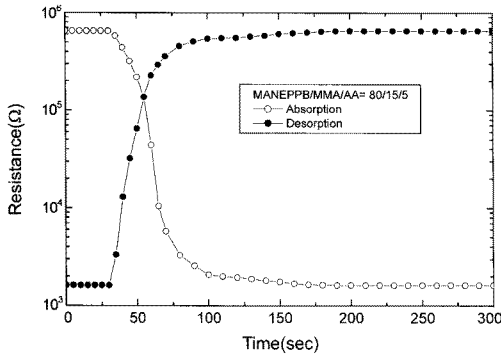


Figure 6. Response time and recovery time of the humidity sensor obtained from MANEPPB/MMA/AA=80/15/5 at 25 °C.

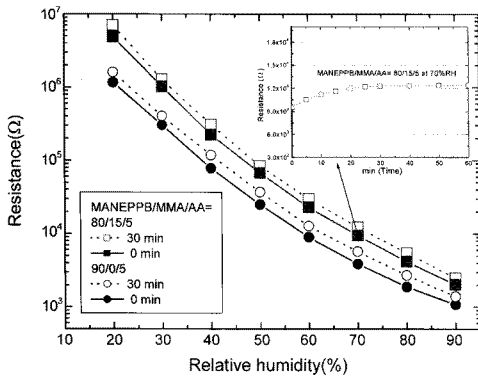


Figure 7. Dependence of resistance on the relative humidity for the humidity sensor obtained from MANEPPB/MMA/AA=(■, □) 80/15/5 and (●, ○) 95/0/5 before and after exposure to water.

수소결합을 강하게 이룰 수 있는 관능기의 존재에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. Figure 6에서 33에서 94%RH로 변화할 때 약 150초 내외에서 평형을 이룬 후 일정한 저항을 보여주었다. 역으로 제습 과정에서 평형을 이루는 회복(recovery) 시간은 170초 걸려 더 많은 시간이 요구되었다. 따라서, 감습막의 소수성 공단량체인 MMA의 비율이 조절되고 가교가 되어 있으므로 이러한 응답 속도는 상용화된 고분자막 습도센서와 비교하여 양호한 빠른 응답특성이며 상용 습도센서로서 응용 가능성을 보여주었다.

아지리딘 가교제를 사용하여 도포된 감습막으로 제조된 습도센서의 내수성 측정은 직접 물에 침적하여 진행하였다. Figure 7에서 각 센서들을 5분, 10분 그리고 30분 등으로 물 속에 침적하여 꺼낸 후 건조하여 저항의 경시 변화율을 측정하였다. 각 센서들은 초기에 일부 이온이 용해되어 저항이 조금 증가하는 현상을 보여주었다. 그렇지만 이러한 이온이 모두 제거된 후에는 크게 변화하지 않고 30분 이상에서는 일정한 저항 값을 보여주었다. 초기 저항 값에 대하여 그 변화율은 +0.3%RH 이내로 일정하게 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 고습 조건에서 염의 소실에 의하여 일어나는 경

시변화를 방지할 수 있다.

특히 공중합체 MANEPPB/MMA/AA=80/15/5가 95/0/5로 얻어진 센서보다 좋은 내수 특성을 보여줌을 알 수 있었다.

결론

새로운 종류의 4차 암모늄염을 포함하는 메타크릴아마이드 단량체 MANEPPB를 제조하였으며 여러 가지 비율로 MMA 및 AA와 라디칼 중합에 의하여 공중합체 전해질 고분자를 합성하였다. 아지리딘 가교제인 TTAP를 사용하여 알루미늄기판의 금 전극 위에 도포하였다. MANEPPB/MMA/AA=80/15/5를 감습막으로 사용한 습도센서는 20~90%RH 범위에서 4.87 MΩ~2.016 kΩ를 보여주었다. 상대습도에 대한 저항 변화는 내수성 및 고온/고습에 방지 시험에서 매우 안정한 특성을 보여주었다. 이러한 센서들은 33에서 94%RH까지 변하는 흡습 과정에서 응답속도는 150초 정도를 보여주었으며 94에서 33%RH로 변하는 제습 과정은 170초를 보여주었다. 이러한 센서들은 결론나 고습에서 내수성이 뛰어난 특성을 응용하는 건조나 고온에서 습도의 제어 장치에 이용할 수 있을 것이다.

참고 문헌

1. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and M. Matsuguchi, *Sens. Actuat. B*, **35**, 85 (1996).
2. M. Hijikigawa, S. Miyosh, T. Sugihara, and A. Jinda, *Sens. Actuat.*, **4**, 307 (1983).
3. M. Matsuguchi, M. Shimoto, Y. Sadaoka, T. Kuroiwa, and Y. Sakai, *Sens. Actuat. B*, **34**, 349 (1996).
4. N. B. Cho, T. H. Lim, Y. M. Jeon, and M. S. Gong, *Sens. Actuat. B*, **130**, 594 (2008).
5. N. B. Cho, T. H. Lim, Y. M. Jeon, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **16**, 149 (2008).
6. Y. Li, M. J. Yang, and Y. She, *Sens. Actuat. B*, **107**, 252 (2005).
7. C. W. Lee, Y. Kim, S. W. Joo, and M. S. Gong, *Sens. Actuat. B*, **88**, 21 (2003).
8. M. S. Gong, J. S. Park, M. H. Lee, and H. W. Rhee, *Sens. Actuat. B*, **86**, 20 (2002).
9. S. Y. Son and M. S. Gong, *Sens. Actuat. B*, **86**, 168 (2002).
10. S. H. Park, J. S. Park, C. W. Lee, and M. S. Gong, *Sens. Actuat. B*, **86**, 68 (2002).
11. M. S. Gong, S. W. Joo, and B. K. Choi, *Sens. Actuat. B*, **86**, 81 (2002).
12. M. S. Gong, M. H. Lee, and H. W. Rhee, *Sens. Actuat. B*, **73**, 185 (2001).
13. Y. Sakai, M. Matsuguchi, and T. Hurukawa, *Sens. Actuat. B*, **66**, 135 (2001).
14. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, and H. Sakai, *Sens. Actuat. B*, **25**, 689 (1995).
15. X. Lv, Y. Li, L. Hong, D. Luo, and M. Yang, *Sens. Actuat. B*, **124**, 347 (2007).
16. Z. Yao and M. Yang, *Sens. Actuat. B*, **117**, 93 (2006).

17. C. W. Lee, S. W. Joo, and M. S. Gong, *Sens. Actuat. B*, **105**, 150 (2005).
18. C. W. Lee, H. S. Park, J. G. Kim, B. K. Choi, S. W. Joo, and M. S. Gong, *Sens. Actuat. B*, **109**, 315 (2005).
19. C. W. Lee, B. K. Choi, and M. S. Gong, *Analyst*, **129**, 651 (2004).
20. C. W. Lee, H. S. Park, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **13**, 96 (2005).
21. Y. Sakai, M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, and Y. Hirayama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 432 (1993).
22. D. G. Lee, Y. M. Jeon, and T. H. Lim, *Polymer(Korea)*, **31**, 194 (2007).
23. D. G. Lee, Y. M. Jeon, and T. H. Lim, *Polymer(Korea)*, **31**, 302 (2007).
24. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, and K. Hirayama, *International Conference on Solid-State Sensors and Actuators 1991 (LA, USA)*, p 562 (1991).
25. Y. Li, Y. Chen, C. Zhang, T. Xue, and M. Yang, *Sens. Actuat. B*, **125**, 131 (2007).
26. C. W. Lee, H. W. Rhee, and M. S. Gong, *Sens. Actuat. B*, **73**, 124 (2001).
27. C. W. Lee, H. S. Park, and M. S. Gong, *Sens. Actuat. B*, **109**, 256 (2005).
28. G. Chen and T. Univ. *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1609 (1997).
29. R. Rindone, WO 9,856,500 (1998).
30. R. R. Roesler and K. Danielmeier, *Prog. Org. Coat.*, **50**, 1 (2004).
31. L. H. Gan, D. G. Roshan, X. J. Loh, and Y. Y. Loh, *Polymer*, **42**, 65 (2001).
32. L. H. Gan, D. G. Roshan, X. J. Loh, and Y. Y. Loh, *Eur. Polym. J.*, **34**, 33 (1998).
33. <http://www.shinyei.com>.
34. M. Uedaa, K. Nakamura, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *Sens. Actuat. B*, **127**, 463 (2007).