

술폰화 폴리벤즈이미다졸을 이용한 내수성 습도센서와 그들의 성질

박광진* · 공명선†

단국대학교 나노바이오의과학과, *잉크테크(주)

(2016년 8월 12일 접수, 2016년 9월 14일 수정, 2016년 9월 19일 채택)

Water-resistant Humidity Sensors Based on Sulfonated Polybenzimidazole and Their Properties

Kwang-Jin Park* and Myoung-Seon Gong†

Department of Nanobiomedical Science, Dankook University Graduate School, Chungnam 31116, Korea

*Inktec Co., Ltd., Ansan-Si, Gyeonggi-Do 15426, Korea

(Received August 12, 2016; Revised September 14, 2016; Accepted September 19, 2016)

초록: 암모늄 염을 가지는 가교가 가능한 술폰화 폴리벤즈이미다졸(SPBI) 전해질 고분자를 합성하였고 침적법에 의하여 바이트형 알루미늄 전극 위에 도포하여 습도센서로서 특성을 조사하였다. 테트라메틸암모늄(Me_4N^+) 형태의 SPBI는 3,3'-diaminobenzidine(DAB), sodium 2-sulfoterephthalate(2-STP) 및 sodium 5-sulfoisophthalate(5-SIP)로부터 합성하였으며 습도센서로서 용이한 도포성, 높은 전도도 및 감습 필름과 전극 사이의 좋은 부착력을 보여주었다. $\text{Me}_4\text{N-SPBI}$ 감습 필름의 가교와 동시에 기재와의 커플링제를 통한 접착은 습도센서의 내수성을 크게 증진시켰다. DAB/2-STP/5-SIP=100/20/80의 테트라메틸암모늄 염 SPBI 필름은 상대습도 20-95%RH 범위에서 좋은 직선성을 보여주었으며 저항은 4.91 MΩ-2.12 kΩ 사이에서 변화하였다. 또한 센서의 다공성 알루미늄 기체가 아민을 포함하는 실란 커플링제로 처리되었기 때문에 감습 필름의 가교와 동시에 기재에 접합되어 물에 침적 시 240시간 이상 내수성, 고온/고습 및 고온/저온 안정성 및 장기 안정성이 뛰어난 것을 알 수 있었다. 33-94%RH 사이에서 흡습과정의 응답속도는 약 75초이며, 가교화된 $\text{Me}_4\text{N-SPBI}$ 필름은 습도를 빠르게 검지할 수 있는 매우 효율적인 감습재료이다.

Abstract: Thermally curable sulfonated polybenzimidazole (SPBI) polyelectrolytes containing tetramethylammonium (Me_4N^+) were prepared by dip-coating a SPBI solution onto comb-shaped electrodes on alumina substrate, and their sensor properties were investigated. The SPBI in Me_4N^+ form derived from 3,3'-diaminobenzidine (DAB), sodium 2-sulfoterephthalate (2-STP) and sodium 5-sulfoisophthalate (5-SIP) was the most suitable for the humidity sensor from the view points of easy fabrication, high conductivity and improved adhesion property between film and substrate. The cross-linking and anchoring of film to substrates with a coupling reagent significantly improved the water durability and the stability at a high humidity and a high temperature and long-term stability for 240 h. SPBI films with tetramethylammonium salt of DAB/2-STP/5-SIP=100/20/80 film possessed linear response and showed 4.91 MΩ-2.12 kΩ between 20-95%RH. The response time between 33 and 94%RH was about 75 s, which affirmed the high efficiency of SPBI film for rapid detection of humidity.

Keywords: sulfonated polybenzimidazole, humidity sensor, water durability, polyelectrolyte film, crosslinking.

서 론

감습성을 부여하는 염들을 포함하는 단량체들의 중합에 의하여 제조된 전해질 고분자들은 습도센서의 감습 필름으로서 널리 이용되고 있다.¹ 이들은 주로 비닐계로서 라디칼 중합에 의하여 제조되며 물을 강하게 흡착함과 동시에 쉽게 용해되

는 성질을 가지고 있다. 최근에 습도센서의 성능이 고온, 고습 및 결로에 이르기까지 확장되고 있지만, 전해질 고분자로 이루어진 대부분의 고분자 습도센서는 고습조건이나 결로점에서 사용이 곤란하다.² 따라서 습도센서의 내수성 및 고습에서의 안정성을 높이기 위해서 감습 필름으로 사용하는 전해질 고분자들을 여러 가지 화학적 방법으로 개질 및 변형을 시도하였다.³ 그 예로 소수성 단량체와 공중합,^{4,5} 가교화,⁶⁻⁸ 유/무기 하이브리드 가교,⁹⁻¹¹ 및 IPN 구조의 형성¹²⁻¹⁴ 등으로 고습 환경에서 감습 필름의 여러 가지 특성 즉 감습 특성, 히

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: msgong@dankook.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

스테리시스 및 응답 속도 등의 저하 없이 내수성을 증가시키는 방법이 이미 알려져 있다. 최근에는 다공성 알루미늄 기판이나 전극에 커플링제를 사용하여 유/무기 하이브리드 결합을 형성시켜 전극에 감습 필름을 공유결합으로 접합시키는 방법도 이용되고 있다.¹⁵⁻¹⁹

최근에 습도센서의 내수성은 감습 필름의 수분에 대한 용해성뿐만 아니라 필름이 팽윤할 때 전극과 필름의 접촉 면적의 변화가 중요하다는 것이 밝혀졌다. 따라서 단순한 감습 필름의 가교화는 습도센서가 고습 환경에서 팽윤과 수축을 반복할 때 전극으로부터 벗겨짐, 탈착 및 갈라짐이 발생하여 습도센서의 신뢰성이 떨어지는 현상이 나타난다.¹⁵ 감습 필름과 전극의 수평 방향의 팽윤에 의한 전극과의 탈착을 방지하는 방법으로 전극표면과 감습성 전해질 고분자를 접합시키는 방법이 가장 확실한 방법이다.¹⁵⁻²⁰ 알콕시실란 화합물은 전극기재인 알루미늄 표면의 자유 수산기와 축합반응에 의하여 공유결합을 생성할 수 있다. 따라서 이와 같이 알콕시실란기에 감습 필름과 반응할 수 있는 반응성기를 도입하면 전극 표면에 반응성 작용기가 박막으로 도포되고 센서의 제조공정 중에 감습 필름을 반응시켜 감습 필름을 전극에 부착시킬 수 있다.

강성 구조를 가지는 polyimides(PIs)는 열적 및 화학적 안정성을 가지고 있기 때문에 연성 회로기판 재료로서 널리 사용되고 있다.²¹ 화학적으로 특유의 경직된 구조를 가지고 있기 때문에 술폰화된 폴리이미드(sulfonated polyimides, SPI)를 이용하여 안정성과 습도 감지를 동시에 할 수 있는 저항형 습도센서의 감습 필름으로 소개되었다.^{15,22-24} PI와 더불어 내열 및 강성 구조를 가지는 폴리벤즈이미다졸(polybenzimidazole, PBI)은 방화 및 방염 섬유로 우주복에 응용되고 있으며,²⁵ 최근에는 그 특유의 강성구조로 인하여 연료전지 전해질로서 그리고 역삼투, 반투, 한외여과 및 가스 분리막으로 응용되고 있다.^{26,27}

본 연구에서는 고분자 주사술에 강성 구조를 가지는 술폰화된 폴리벤즈이미다졸을 내열성 감습 필름으로 사용하기 위하여 테트라아민 화합물로서 3,3'-diaminobenzidine(DAB) 그리고 술폰기를 가진 디카복시 화합물로서 sodium 2-sulfoterephthalate(2-STP)와 sodium 5-sulfoisophthalate(5-SIP)를 사용하였다. 술폰화 폴리벤즈이미다졸 공중합체들을 합성하고 이와 반응시킬 알루미늄 전극 기재 위의 에폭시와 반응이 가능한 아민 기능화된 커플링제를 이용하여 졸-겔 반응에 의하여 알루미늄 기체의 표면을 처리하였다. 이들은 전극표면에 가교와 동시에 전극 표면에 접합하여 습도센서를 제작하였다. 얻어진 습도센서의 내수성, 고온/고습, 고온/저온 안정성 및 장기 안정성을 평가하여 고내구성 습도센서로서 응용 가능성을 타진하였다.

실 험

시약 및 기기. 3,3'-Diaminobenzidine(DAB, Sigma-Aldrich

Chem. Co., LTD, USA), sodium 2-sulfoterephthalate(2-STP, Tokyo Chemical Industry Co., LTD, Japan)와 sodium 5-sulfoisophthalate(5-SIP, Sigma-Aldrich Chem. Co., LTD, USA)는 DMAc/ethyl acetate 혼합 용매에서 재결정하여 사용하였다. Bisphenol A diglycidyl ether(BADGE), polyphosphoric acid, tetramethylammonium hydroxide, (3-aminopropyl)triethoxysilane(APTES) 및 ethanol은 모두 Aldrich사의 시약용 제품을 그대로 사용하였다. *N,N*-Dimethylacetamide(DMAc)와 dimethylsulfoxide(DMSO)는 Dean-Stark separator를 사용하여 톨루엔의 환류에 의하여 1차로 수분을 제거하고 감압 조건에서 증류에 의하여 정제하였다.

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

전극의 표면처리. Figure 1에 나타난 바와 같이 바이트형 금전극(넓이: 0.15 mm; 두께: 8~10 μm)이 10×5.0×0.635 mm 크기의 다공성 알루미늄 기판에 실크 인쇄된 전극을 사용하였다. 전극 칩을 2 N NaOH 용액에 3시간 그리고 1 N HCl 용액에 3시간 동안 각각 담그어 다공성 알루미늄 표면을 활성화하고 마지막으로 증류수에 세척하여 알루미늄 표면에 수산기의 형성을 용이하게 하였다. 전극기판의 표면처리는 전극을 1 wt%의 HCl 그리고 1 wt%의 (3-aminopropyl)triethoxysilane(APTES)를 에탄올/물(95/5 v/v%) 용액에 용해하여 5시간 동안 교반하여 충분히 가수 분해시키고, 습도센서의 전극기판을 침적하여 실란 커플링제를 도포하고 60 °C에서 2시간 동안 그리고 130 °C에서 1시간 동안 가열하여 제조하였다.

술폰화된 폴리벤즈이미다졸(SPBI) 감습 필름의 제조. 3,3'-Diaminobenzidine(DAB, 6.43 g 30 mmol)을 polyphosphoric acid(270 g)에 용해하고 1시간 동안 140 °C에서 완전하게 용해하였다. 5-SIP(4.02 g, 15 mmol)와 2-STP(4.02 g, 15 mmol)를 서서히 첨가하고 170 °C로 승온하여 2시간 동안 완전 용해하였다. 상기 반응 용액을 200 °C에서 12시간 동안 더 반응하였다. 반응이 완결된 점성이 있는 반응물을 증류수(1.5 L)에 부어 침전을 시켜 고분자를 회수하였다. 이렇게 회수한 고분자를 완전히 세척하고 10%의 Na₂CO₃ 용액 속에서 12시간 동안 교반하여 남아있는 polyphosphoric acid를 완전히 제거하였다. 이렇게 얻어진 고분자는 증류수로 2회 세척하고 2 M HCl 용액 속에서 12시간 교반하여 산성 형태로 완전히 전환하였다. 갈색의 섬유상의 고분자를 거의 정량적 수율로 얻을 수 있었다. 5-SIP와 2-STP의 다른 조성의 몰 비를 가지는 공중합체 SPBI들은 같은 방법에 의하여 합성하였다. DMSO (20 mL)에 tetramethylammonium hydroxide(0.47 g)를 용해한 용액에 상기 합성된 SPBI(2.0 g)를 용해하고 70 °C에서 12시간 동안 교반하여 중화 반응을 진행하여 테트라메틸 암모늄화 SPBI 감습 용액을 제조하였다. 얻어진 세 종류의 감습 용액의 고유 점도는 1.27-1.52 dL/g을 보여주었다.

SPBI(DAB/5-SIP/2-STP=100/50/50). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3448 (N-H), 2990-3050 (aromatic C-H), 1780, 1680 (C=C), 1630 (imidazole ring C=N), 1460 (plane deformation of imidazole ring), 1055 (S-O sym stretching of SO_3H). ^1H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 13.35 (2H, NH), 8.50-8.51 (s, 3H of 5-SIP), 8.10 (s, 1H of 2-STP), 8.05 (s, 1H of DAB), 7.85 (s, 1H of DAB), 7.72 (d, 1H of 2-STP), 7.65 (s, 1H of DAB), 7.18 (d, 1H of 2-STP). ^{13}C NMR (DMSO-d_6) δ 152.5, 141.2, 130.1, 129.5, 127.2, 122.9, 116.5, 113.8, 148.5, 143.5, 134.2, 132.6, 131.5, 129.6, 129.0, 128.7, 128.4, 125.9.

$\text{Me}_4\text{N-SPBI}$ (DAB/5-SIP/2-STP=100/50/50). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3350-3500 (N-H), 2950-3050 (aromatic C-H), 2850-2950 (aliphatic C-H), 1780, 1680 (C=C), 1628 (imidazole ring C=N), 1455 (plane deformation of imidazole ring), 1057 (S-O sym stretching of SO_3H). ^1H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 13.30 (2H, NH), 8.50-8.55 (s, 3H of 5-SIP), 8.12 (s, 1H of 2-STP), 8.06 (s, 1H of DAB), 7.85 (s, 1H of DAB), 7.73 (d, 1H of 2-STP), 7.64 (s, 1H of DAB), 7.19 (d, 1H of 2-STP), 3.51 (s, 12H).

감습 필름의 도포 및 습도센서의 전기적 특성 조사. 일정한 온도-습도 (20°C , 60%RH) 조건에서 감습성 SPBI 공중합체 용액(30 g)에 가교제로서 bisphenol A diglycidyl ether (0.90 g)를 첨가하여 용해하였다. 최종적으로 30분 동안 감습 용액을 혼합하여 사용하였다. 20개의 습도센서 전극을 지그(jig)에 수직으로 꽂아 하강하며 1분간 침적을 유지한 후에 들어 올려 전극에 도포하였다. 도포된 전극은 곧바로 수평을 유지하면서 60°C 에서 5분간 정치하고 그 다음 120°C 로 승온하여 2시간 가열한 후, 최종 160°C 에서 2시간 반응을 진행하고 20°C 및 70%RH에서 보관하여 최종 습도센서를 제조하였으며 전기적 성질을 조사하였다.

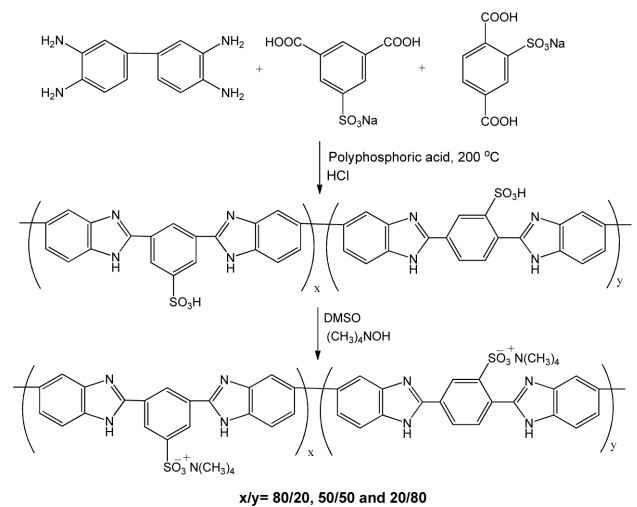
상대습도 변화에 따른 저항의 측정은 항온-항습조의 온도가 25°C 가 되었을 때 교류 1 V 및 1 kHz에서 LCR-meter를 사용하여 20%RH \rightarrow 95%RH의 가습과정과 95%RH \rightarrow 20%RH의 제습과정을 측정하여 히스테리시스를 측정하였다. 응답속도는 MgCl_2 포화 수용액과 KNO_3 포화수용액이 각각 담긴 챔버에서 측정하였다. MgCl_2 포화수용액(25°C , 33%RH)과 KNO_3 포화수용액(25°C , 94%RH)을 이용하고 가습과정의 응답속도는 MgCl_2 포화 수용액이 담긴 챔버에서 평형을 이룬 습도센서의 저항을 측정하고 이 습도센서를 신속히 KNO_3 포화수용액이 담긴 챔버로 옮겨 저항이 평형에 도달할 때까지의 시간을 측정하였다. 탈습과정의 응답속도는 상기의 방법을 역으로 하여 측정하였다. 내수성 측정은 20°C 또는 80°C 에서 24 및 480시간 침적한 후 상온에서 건조한 후 측정하였다. 또한 고온에서 장기안정성은 120°C 에서 240시간 방치하여 측정하였다.

결과 및 토론

전극표면의 실란 처리. 활성화된 알루미늄과 같은 세라믹 기판의 표면에는 많은 자유 수산기가 존재하며 실란커플링제와 쉽게 반응하여 표면을 기능화할 수 있다. 알콕시실란이 가수분해하여 생성된 실라놀과 수소결합을 형성한 후에 축합 반응하여 실록산 결합이 생성되어 APTES에 의하여 표면 처리가 된다고 알려져 있다.²⁸ APTES가 처리된 알루미늄의 XPS 스펙트럼에서 알루미늄과 산소는 알루미늄 기판에서 그리고 질소, 탄소와 실리콘은 아미노프로필 트리알콕시 실란에서 유래되어 관찰되었다. 아미노실란 처리된 전극을 끓는 물에서 추출한 샘플에서도 비슷한 XPS 스펙트럼을 보여주어 아미노 프로필기가 효과적으로 알루미늄 표면 위에 쌓인 것을 확인할 수 있었다.

본 실험에 사용한 금전극은 후막법으로 인쇄하여 금전극은 8~10 μm 의 두께를 가지고 있다. APTES의 농도를 1 wt%로 사용하여 침적하고 가열할 경우 금 전극 표면에도 아미노실란 층이 형성되지만 끓는 물로 추출할 경우 금전극과는 커플링 반응을 하지 않기 때문에 전극의 전도도에는 영향을 주지 않았다. 알루미늄 층에는 프로필아미노기 층이 형성되어 SPBI가 가교 반응이 진행되고 동시에 감습 필름과 공유결합이 형성되어 알루미늄 기재에 감습 필름의 부착성이 나타나게 표면처리를 진행하였다.

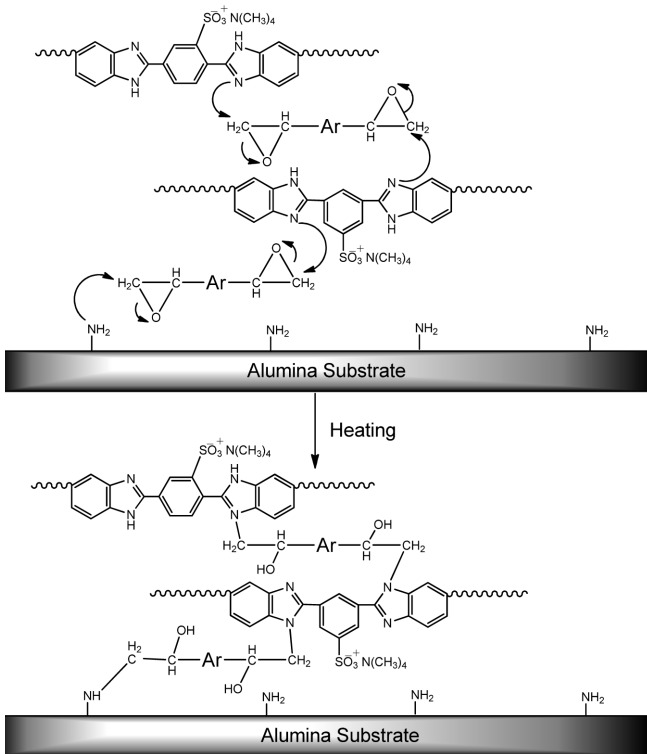
SPBI의 합성. 강성 구조를 가지는 설포화된 폴리벤즈이미다졸은 Scheme 1에 나타난 바와 같이 전통적인 단량체인 3,3'-diaminobenzidine(DAB)와 술포화된 디카복시산 단량체로서 sodium 2-sulfoterephthalate(2-STP)와 sodium 5-sulfisophthalate(5-SIP)를 사용하였다. 2-STP는 파라 위치로 반응하기 때문에 직쇄상으로 중합이 진행되어 용해도를 저하시키



Scheme 1. Preparation of tetramethylammonium salt of SPBI copolymers.

기 때문에 메타 위치를 가지는 5-SIP와 혼합하여 사용하였다. 용해도와 감습 필름의 기본적인 특성을 비교하기 위하여 DAB/2-STP/5-SIP=100/80/20, 100/50/50 및 100/20/80의 비율로 변화하여 합성하였다. 축합중합에서 얻어진 SPBI는 고 점도를 보여주어 분자량이 충분히 성장한 것으로 판단되었다. 축합중합으로 합성된 SPBI는 Na 염으로 얻어지며 HCl로 중화하여 술폰산으로 바뀐 후에 4차 암모늄화는 테트라메틸암모늄염을 선택하였다. 감습 특성은 4차 암모늄 이온의 화학구조에 크게 의존한다. $Et_4N^+ < Et_3HN^+ < Me_4N^+ < Me_3HN^+ < H_4N^+$ 의 순서에 따라서 이온 사이즈가 감소하고 이온 전도성이 증가하는 것으로 알려졌다.^{15,22,29} 4차 암모늄화 염을 형성하여 DMSO와 같은 극성 비양자성 용매에 용해되어 사용할 수 있었다.

가교 반응. SPBI의 이미다졸 고리 중에 이중결합을 형성하고 있는 질소의 비공유 전자쌍은 강한 친핵성을 가지고 있기 때문에 에폭시 고리와 쉽게 반응할 수 있다.³⁰ 이러한 이미다졸의 반응성은 에폭시 수지의 이미다졸계 가교제로도 널리 알려져 있다. SPBI의 이미다졸과 BADGE의 가교반응은 상온에서는 진행하지 않으며 100 °C 부근에서 급격하게 진행되는 것으로 알려져 있다.³¹ 따라서 감습 필름의 제조과정에서 혼합하거나 상온에서 전극 위에 침적할 때까지 감습액의 점도 변화가 없이 안정하게 유지될 수 있다.



Scheme 2. Mechanism of the crosslinking reaction of the Me₄N-SPBI membrane.

그러나 알킬 아민은 상온에서도 에폭시 고리와 반응할 수 있는 친핵성을 가지고 있다. 따라서 아미노실란 처리된 알루미늄 표면과 감습 필름의 공유결합에 의한 하이브리드 결합이 가능해진다. Scheme 2에서 주반응은 Me₄N-SPBI와 BADGE의 가교반응이지만 이 과정에서 가교가 일어남과 동시에 알루미늄 기재에 표면 처리된 아미노기와 반응을 통하여 알루미늄 기재에 부착하였다. 에폭시 가교제의 양은 가교한 후의 gel fraction을 고려하여 SPBI 중량의 15%의 BADGE를 사용하였다.

습도센서의 제조. 감습성 고분자의 용해도와 에폭시 가교제의 용해도 및 전극표면과의 친화성 그리고 점도 등을 고려하여 DMSO를 용매로 사용하여 제조하였다. 감습 필름의 도포는 20개의 전극을 지그(Jig)에 고정하고 하강시켜 감습액에 침적한 후 상승시켜 수평 상태를 유지하며 감습 필름 표면의 평활도를 유지하기 위하여 60 °C에서 5분간 정치하였다. 이어서 120 °C에서 2시간 가열하고, 최종 80 °C에서 진공 건조하여 최종 가교반응을 진행하였다. 침적법에 의하여 일정한 두께를 얻기 위하여 지그의 상승속도를 일정하게 조절하여 시행하였으며 10 wt% 농도로부터 제조된 감습 필름의 두께는 금전극의 알루미늄 기판으로부터 두께는 평균 약 5~6 μm이었다. 가교반응이 진행된 후에 잔류 용매는 최종 진공건조 과정에서 제거하였다.

상대습도에 대한 감습특성. SPBI와 같은 폴리벤즈이미다졸의 술폰산 염을 이용한 습도센서의 경우 4차 암모늄이온의 화학 구조가 감습 특성에 큰 영향을 미친다. 일반적으로 트리에틸하이드로암모늄(Et₃HN⁺) 형태가 많이 사용되고 있으나, 이온전도도가 더 양호하며 좋은 감도와 상대습도 대 저항 관계에서 직선성이 우수한 테트라메틸암모늄 염을 이용하였다.²³

습도센서의 저항변화는 상대습도 영역에서 전해질 고분자 필름의 전하 운반체인 염의 수에 크게 영향을 받는다고 알려져 있다.³² Figure 1에 제조된 3가지 SPBI 공중합체를 BADGE로 가교반응을 시킨 감습 필름으로부터 얻어진 습도센서의 감습 특성이 나타나 있다. 감습 필름의 감습 특성은 메타와 파라의 결합 순서가 다를 뿐 감습 특성에는 큰 차이가 나타나지 않았으며 단지 용해도에서 DAB/5-SIP/2-STP=100/80/20의 공중합체가 가장 양호하였다.

DAB/5-SIP/2-STP=100/80/20, 100/50/50 및 100/20/100의 SPBI 공중합체로 제조된 습도센서는 20~95%RH 범위에서 4.66 MΩ~1.98 kΩ, 4.91 MΩ~2.12 kΩ 및, 5.76 MΩ~2.26 kΩ을 각각 보여주었으며 상대습도 대 저항의 세미로그 그래프에서 비교적 좋은 직선성을 보여주었다. 일반적으로 상용화되어 있는 고분자막 습도센서와 비교하여 저항이 약간 큰 특성을 보여주었다. 이것은 상용화된 감습막은 할라이드 음이온이 사용되고 있으나 본 연구에서 SPBI의 특성상 4차 암모늄염의 이온 이동도가 떨어지기 때문이다. 연구에서 실시한

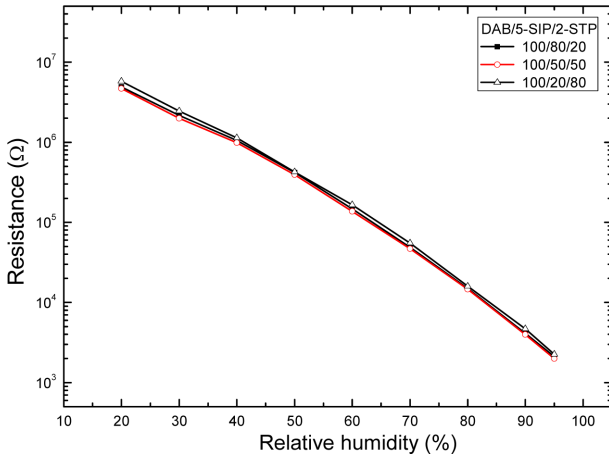


Figure 1. Dependence of resistance on relative humidity for the humidity sensors obtained from crosslinked DAB/5-SIP/2-STP=100/80/20, 100/50/50 and 100/20/80 at 25 °C, 1 kHz, and 1 V.

침적법으로 20개의 시료를 측정한 결과 모든 시료의 감습 특성이 서로 근접하여 모두 ±1.5%RH의 범위에 존재하였다.

히스테리시스. 상대습도가 저습에서 고습으로 변화할 때 수분이 감습 필름으로 흡착되는 가습과정과 반대로 수분이 제거되는 제습과정에서 저항값의 차이인 히스테리시스는 상용화된 고분자 습도센서의 경우 ±3%RH의 범위에 존재한다. 내열내수성 감습 필름으로 알려진 술폰화된 폴리이미드의 암모늄염으로 이루어진 습도센서의 경우 ±5%RH 정도를 보여주었으나 암모늄염의 종류에 따라 많이 개선되었다.²⁹ Figure 2에서 DAB/5-SIP/2-STP=100/80/20으로 이루어진 습도센서의 경우 20~95%RH에서 ±2.7%RH 영역에서 나타나 SPBI 감습 필름을 이용한 습도센서는 매우 좋은 히스테리시스 특성을 보여주었다. 특히 제습과정이 가습과정의 루프에서 아래쪽에 나타나는 것은 대부분의 고분자형 습도센서의 특성으

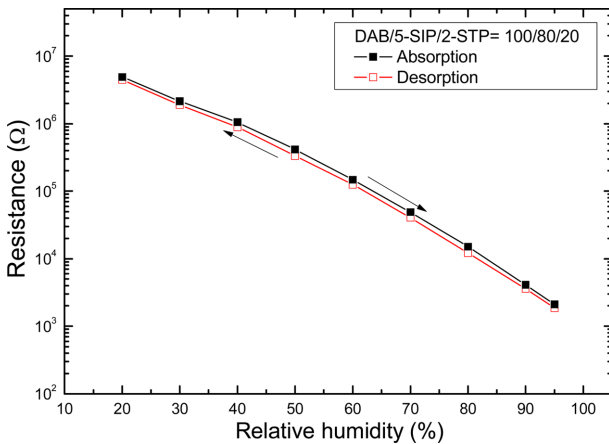


Figure 2. Hysteresis of the humidity sensor obtained from DAB/5-SIP/2-STP=100/80/20 at 25 °C, 1 kHz, and 1 V; absorption process (solid symbol) and desorption process (hollow symbol).

로 제습과정의 모든 영역에서 수분의 탈착 속도가 가습과정의 수분의 흡착 속도보다 느리다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 에폭시 가교에 의하여 전극 기관과 감습 필름을 공유결합으로 부착한 SPBI 감습 필름의 경우 아크릴계의 기존 감습 필름과 비교하여 좋은 히스테리 특성을 보여주었다.

응답 및 회복 속도. 일반적으로 습도센서의 응답 및 회복 속도는 감습 필름의 화학구조, 두께 및 가교도 등에 크게 영향을 받는다. 특히 감습 필름의 화학 구조 중에서 염과 그 대응이온의 종류나 양 그리고 물 분자와 수소결합을 강하게 이룰 수 있는 관능기의 존재에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.³³

Figure 3에서 상대습도가 33에서 94%RH로 변화할 때 저항 값의 90%에 도달하는 응답속도는 약 75초 내이며 반면에 94에서 33%RH로 변화하는 제습과정에서 저항 값의 90%에 도달하는 회복속도는 125초로 더 많은 시간이 소요되었다. 이러한 값은 4차 암모늄염을 포함하는 SPBI 공중합체가 염과 소수성 부분의 비율이 잘 조절되어 있으므로 상용 습도센서의 저항 값의 90%에 도달하는 응답속도인 80초 이상인 것과 비교하여 매우 적합한 응답특성을 보여줌을 알 수 있었다. 그러나 제습과정의 회복속도는 매우 느리게 나타났는데 이것은 경직된 분자구조가 물 분자의 탈착속도에 영향을 주고 가교제에 의하여 생성된 수산기가 물 분자와 수소결합을 형성하여 나타나는 것으로 추정된다.

내수성. 강성구조(rigid structure)를 가지며 전극 기재에 부착된 SPBI 감습 필름으로 이루어진 습도센서의 내수성은 물에 직접 침적하여 용해, 벗겨짐, 갈라짐 및 저항 변화로 평가하였다. Figure 4에 APTES로 전극에 실란처리가 된 습도센서들은 물에 24 및 120시간 침적한 후 건조한 후에 저항 변화를 나타내었다. 감습 필름의 내수성은 감습 필름의 물에 대

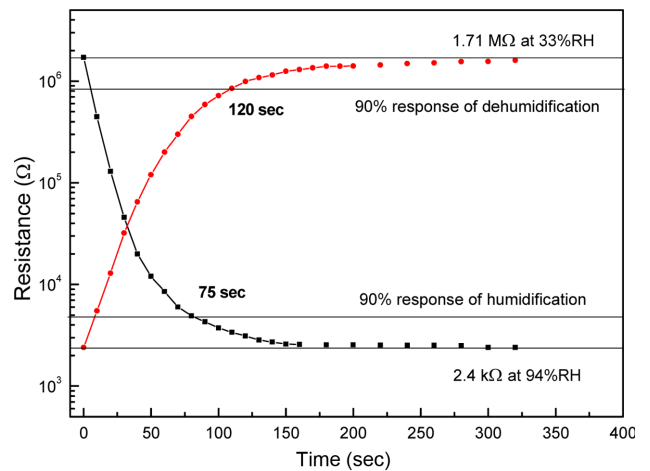


Figure 3. Response and recovery time of the humidity sensor obtained from crosslinked DAB/5-SIP/2-STP=100/80/20 at 25 °C, 1 kHz, and 1 V.

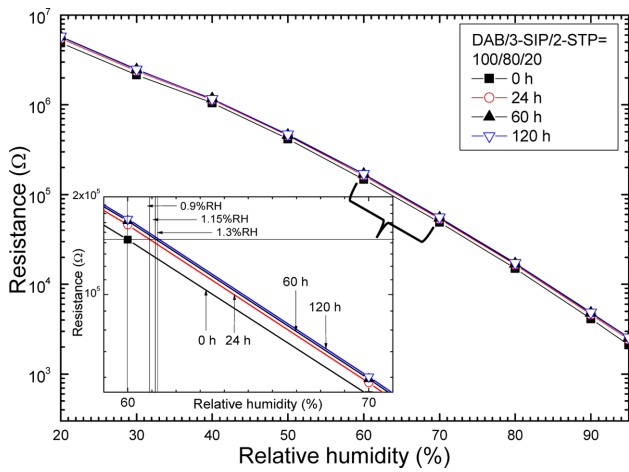


Figure 4. Dependence of resistance on the relative humidity for the humidity sensor obtained from DAB/5-SIP/2-STP=100/80/20 after soaking in water at 20 °C for up to 120 h.

한 용해성 이외에도 감습 필름의 팽윤 현상으로 전극 기관 및 전극과의 접촉면적의 변화로 인하여, 들뜨거나 벗겨짐 등의 현상이 일어나게 된다. 즉 저습에서 수분이 탈착되면 수축이 일어나고 고습이나 결로에는 팽윤이 반복되는 과정에서 전극과 감습 필름의 접촉면적의 변화가 일어나게 된다. 감습 필름이 수분을 흡수하면 기관의 수직 그리고 수평으로 이방성 팽윤이 일어나게 되는데 벗겨짐에 대한 안정성은 수직방향으로의 팽윤과 직접적인 관계가 있다. 본 연구에서 강성의 PBI 구조의 감습 필름은 SPBI가 에폭시 가교제와 가교가 되어 알루미늄 기관과의 공유결합에 의한 커플링은 막이 팽윤할 때 스트레스를 완화하여 준다. 알루미늄 기관에 커플링제 처리 없이 감습 필름을 도포하여 얻은 습도센서는 물에 침적한 후에 유사한 특성을 보여주었지만 감습 필름의 갈라짐, 벗겨짐 및 들뜨는 현상이 40~50%의 시료에서 나타남을 확인할 수 있었다.

물에 24시간 동안 침적할 경우 저항 변화가 상대적으로 크게 나타났으며 그 후 60시간과 120시간까지는 조금씩 증가한 현상을 보여주었다. 이것은 24시간까지는 초기 저항 값에 대하여 변화율은 +1.5%RH가 증가하는 현상을 보여주고, 그 이후에는 변화 폭이 크지 않고 거의 일정한 저항 값을 보여주었다. 초기의 저항 값의 증가는 이온전도성을 부여하는 4차 암모늄염을 포함하는 SPBI 공중합체 중 일부가 에폭시 가교제나 아민기를 포함하는 실란 표면처리에 참여하지 못한 전해질이나 올리고머가 용해하여 저항이 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 120시간 동안 방치하였을 때 저항 변화는 크지 않았으며 습도센서의 고유기능과 기본특성을 그대로 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

고온/내수성. 감습성 SPBI 공중합체가 알루미늄과 부착되었지만 고온에서도 내수성이 효과적으로 일어나는지를 확인

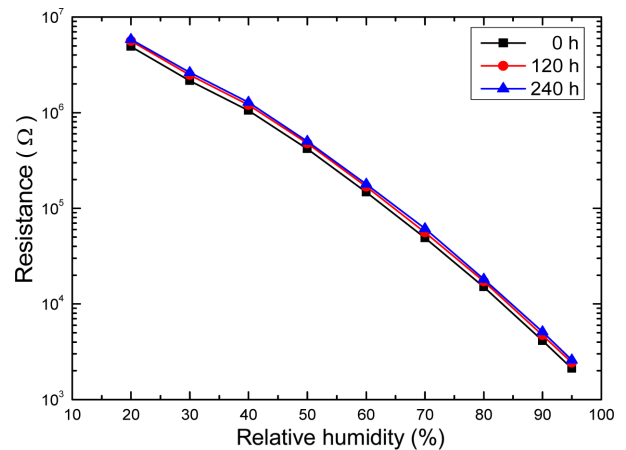


Figure 5. Relationship of R vs RH for the sensors of Me₄N-SPBI before and after exposure to the saturated water vapor at 85 °C for 240 h.

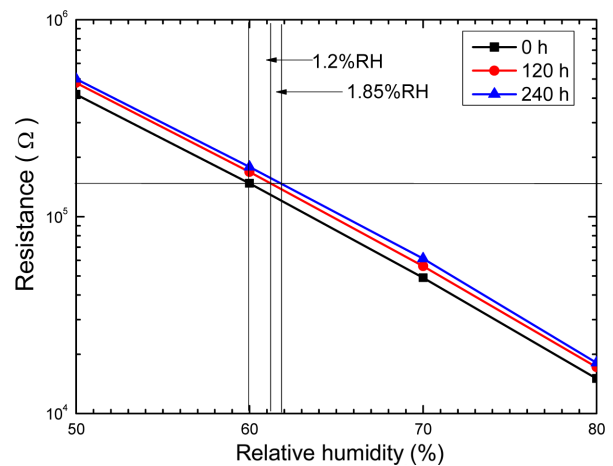


Figure 6. Changes of resistance at 60%RH after exposure to the saturated water vapor at 85 °C.

하기 위하여 고온의 물에 침적하였다. Figure 5에서 각 센서들을 120시간 및 240시간 동안 85 °C의 물속에 침적하여 꺼낸 후 건조하여 저항의 변화율을 측정하였다. 각 센서들은 초기의 저항은 60%RH에서 147.5 kΩ을 나타내었으며 일부 가교에 참여하지 않은 이온이 용해하여 120시간 이후에는 163.7 kΩ으로 증가하는 현상을 보여주었고, 이러한 이온이 모두 제거된 후에는 변화 폭은 크지 않았으며 240시간에서는 171.0 kΩ으로 일정한 저항 값을 보여주었다. Figure 6에서 60%RH에서 초기 저항 값에 대하여 그 변화율은 +1.2%RH 이내로 유지하였으며 480시간까지의 변화율은 +1.85%RH으로 감습 필름과 알루미늄 기재 사이의 부착성이 매우 우수한 특성을 보여주었다.

고온 안정성. PBI는 강성구조를 가지기 때문에 고온에서 방치한 후 안정성을 평가하기 위하여 120 °C의 건조 오븐에

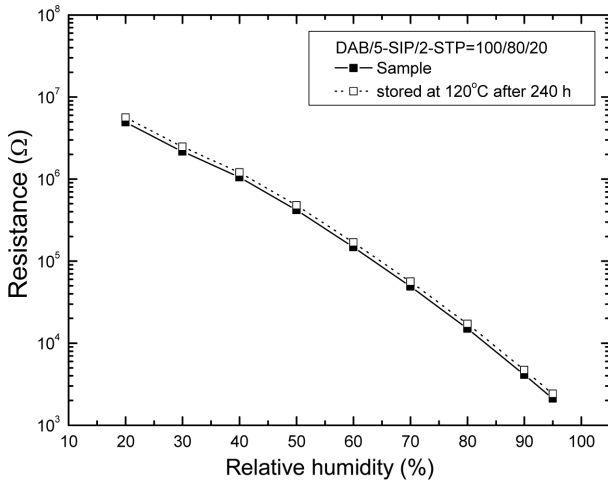


Figure 7. Relationship of R vs RH for the sensors of tetramethylammonium salt of SPBI before and after exposure to dry air at 120 °C for 240 h.

서 240시간 방치한 후 경시 변화를 측정하였다. SPBI계 전해질 고분자는 Figure 7에 나타난 바와 같이 60%RH에서 147.5에서 168.7 kΩ으로 소폭 변화하여 매우 우수한 안정성을 보여주었다. 기존의 상용화된 아크릴계 습도센서와 비교한 결과 상용화 샘플은 같은 상대습도에서 76에서 273 kΩ으로 저항 값이 크게 증가하였다. 이것은 SPBI 전해질 고분자가 경직된 방향족의 강성구조를 가지며 감습 필름이 형성될 때 고온에서 축합에 의하여 합성되어 감습 필름과 전극 및 기판과의 밀착성이 좋아서 크게 변화하지 않고 좋은 내열성을 보여주기 때문이다. SPBI 전해질 고분자를 이용한 습도센서의 저항은 고온 조건에서 14.4% 정도 증가하였으며 SPI 필름은 가혹한 환경에서의 장기간 사용할 수 있음을 보여주었다.

고온/저온 안정성. 습도센서의 신뢰성 시험 중에서 고온(80 °C)/저온(-40 °C)에 반복적으로 방치하는 열충격 시험을 실시한 후에 25 °C에서 그 저항 변화를 측정하여 평가하였다. 건조 공기에서 80 °C에 30분 동안 방치한 후 1분 이내에 이송하여 -40 °C에 방치를 반복하는 시험 결과가 Figure 8에 나타나 있다. 대부분의 저항형 습도센서는 고온/저온에서 방치할 때 저항이 크게 변화하는 것이 보통이다. 즉 고온/저온에서 빈번한 사이클에 방치할 때 감습 필름의 구조에 따라서 고온에서의 팽창과 저온에서의 수축에 의하여 전극과 감습 필름의 계면사이에 접착성이 약하게 되어 들뜸 현상이 자주 일어나기 때문이다. 본 연구에서 제조된 습도센서를 온도 사이클로서 200회 실시하였을 때 저항 변화를 보여주고 있다. 알루미늄 표면에 실란커플링 처리가 되어있는 습도센서는 지속적인 고온/저온 사이클에서 60%RH에서 초기의 저항 값은 147.5에서 198.7 kΩ으로 약간 증가하였다. 이것은 +2.35%RH의 변화에 해당된다. 이러한 결과는 감습 필름이 알루미늄 기판과 하이브리드 결합이 형성되어 있지만 금으로 이루어진

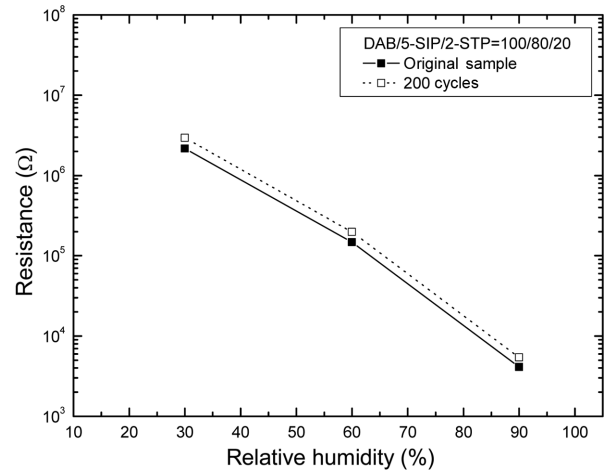


Figure 8. Relationship of R vs RH for the sensors of DAB/5-SIP/2-STP before and after the heat-shock test of repeated temperature cycles between 80 and -40 °C.

전극과는 물리적 접촉을 하고 있기 때문에 잦은 사이클 시험 중 전극으로부터 부분적인 탈리가 생긴 것으로 추정된다. 반면에 처리되지 않은 기판으로 제조된 상용 습도센서의 저항 변화는 매우 크게 변화하였으며 그 변화율도 일정하게 나타나지 않았다. 그 결과는 Figure 8에 나타나 있으며 저항 변화가 작아서 매우 안정한 습도센서가 제조되었음을 알 수 있었다.

결론

방향족 강성구조를 가지는 새로운 SPBI 전해질 고분자를 합성하고 알루미늄 전극 위에 아미노기를 포함하는 실란 커플링제를 처리하여 감습성 고분자를 가교와 동시에 알루미늄 기체에 하이브리드 결합을 형성하여 내수성 습도센서를 제작하였다. DAB/5-SIP/2-STP=100/80/20의 SPBI 공중합체를 사용한 습도센서는 20-95%RH 범위에서 4.91 MΩ-2.12 kΩ의 영역에서 저항이 변화하여 상용 습도센서의 저항보다 약간 크게 나타났다. 또한 SPBI 필름을 이용한 습도센서는 저항형 고분자막 센서로서 빠른 응답과 회복시간(75초/125초)을 보이고 20-95%RH 범위에서 아주 좋은 직선성과 감도를 보여주었다. 반복되는 고습-저습 사이클에서 비교적 낮은 히스테리시스(<2.5%RH)와 내수성, 고온 안정성 및 고온/저온 안정성을 보여주었다. 이러한 결과에 따라 에폭시 가교화된 SPBI 필름은 습도 검출에 유용한 특성을 가지며 매우 민감한 저항형 습도센서를 구성하는 내수성 감습 물질로 응용할 수 있는 가능성을 보여주었다.

감사의 글: 이 연구는 2014학년도 단국대학교 대학연구비(BK21 플러스) 및 연구재단 중점연구소(2009-0093829) 지원으로 연구되었음.

참 고 문 헌

1. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and M. Matsuguchi, *Sens. Actuators B*, **35**, 85 (1996).
2. Z. Chen and C. Lu, *Sensor Lett.*, **3**, 274 (2005).
3. H. Farahani, R. Wagiran, and M. N. Hamidon, *Sensors*, **14**, 7881 (2014).
4. Y. Li, M. J. Yang, and Y. She, *Sens. Actuators B*, **107**, 252 (2005).
5. D. G. Lee, Y. M. Jeon, T. H. Lim, and M. S. Gong, *Polym. Korea*, **31**, 302 (2007).
6. A. H. Sun, L. Hung, Y. Li, and P. Cui, *J. Mater. Sci.*, **44**, 4112 (2009).
7. S. H. Park, J. S. Park, C. W. Lee, and M. S. Gong, *Sens. Actuators B*, **86**, 68 (2002).
8. Y. Sakai, M. Matsuguchi, and T. Hurukawa, *Sens. Actuators B*, **66**, 135 (2000).
9. Z. Yao and M. J. Yang, *Sens. Actuators B*, **117**, 93 (2006).
10. C. W. Lee, B. K. Choi, and M. S. Gong, *Sens. Actuators B*, **105**, 150 (2005).
11. H. S. Park, C. W. Lee, J. G. Kim, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **13**, 96 (2005).
12. Y. Sakai, M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, and K. Hirayama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 432 (1993).
13. Y. Li, Y. Chen, C. Zhang, T. Xue, and M. J. Yang, *Sens. Actuators B*, **125**, 131 (2007).
14. D. S. Han and M. S. Gong, *Polym. Korea*, **34**, 565 (2010).
15. M. Ueda, K. Nakamura, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *Sens. Actuators B*, **127**, 463 (2007).
16. I. H. Lee, C. K. Park, and M. S. Gong, *Polym. Korea*, **33**, 326 (2009).
17. M. S. Gong, *Sens. Actuators B*, **148**, 559 (2010).
18. H. S. Park and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **18**, 596 (2010).
19. M. S. Gong, J. W. Kim, and J. G. Kim, *Sens. Actuators B*, **147**, 539 (2010).
20. M. Kim and M. S. Gong, *Analyst*, **137**, 1487 (2012).
21. D.-J. Liaw, K.-L. Kung-Li, Y.-C. Huang, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, C.-S. Ha, and C.-S. Ha, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 907 (2012).
22. T. Watari, J. Fang, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, and T. Hirano, *J. Membr. Sci.*, **230**, 111 (2004).
23. J. S. Koo and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **20**, 1226 (2012).
24. D. I. Lim and M. S. Gong, *Polym. Korea*, **36**, 486 (2012).
25. R. B. Sandor, *High Perform. Polym.*, **2**, 25 (1990).
26. Q. Li, J. O. Jensen, R. F. Savinell, and N. J. Bjerrum, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 449 (2009).
27. S. C. Kumbharkar and K. Li, *J. Membr. Sci.*, **415**, 793 (2012).
28. Y. Wei, W. Wang, J. M. Yeh, B. Wang, D. Yang, J. K. Murray, Jr., D. Jin, and G. Wei, *Hybrid Organic-Inorganic Composite*, J. E. Mark, C. Y. C. Lee, and V. A. Bianconi, Editors, ACS. Symp. Ser 585, American Chemical Society, Washington DC, pp.125-141 (1995).
29. T. Nakayama, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **28**, 777 (2003).
30. M. S. Heise and G. C. Martin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 721 (1990).
31. M. Han, G. Zhang, Z. Liu, S. Wang, M. Li, J. Zhu, H. Li, Y. Zhang, C. M. Lew, and H. Na, *J. Mater. Chem.*, **21**, 2187 (2011).
32. P. G. Su, I. C. Chen, and R. J. Wu, *Anal. Chim. Acta*, **449**, 103 (2001).
33. Y. Sakai, M. Matsuguchi, and T. Hurukawa, *Sens. Actuators B*, **66**, 135 (2000).