

포스포늄 염을 포함하는 전해질 고분자의 제조 및 감습성질

김오영* · 공명선†

*단국대학교 고분자공학과, 단국대학교 화학과

(1998년 2월 16일 접수)

Preparation and Humidity-Sensitive Properties of Polyelectrolytes Containing Phosphonium Salts

Ohyoung Kim* and Myoung-Seon Gong†

*Department of Polymer Science & Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

Department of Chemistry, Dankook University, Cheonan, Chungnam 330-714, Korea

†e-mail : msgong@anse.dankook.ac.kr

(Received February 16, 1998)

요약: Phosphonium염을 포함하는 감습 단량체로서 vinylbenzyl triphenyl phosphonium chloride (VTPC)를 겔로검지를 위한 감습막으로 사용하기 위하여 vinylbenzyl chloride와 triphenyl phosphine으로부터 합성하였다. 감습막 성분은 VTPC와 styrene, *n*-butyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate 그리고 2-ethylhexyl acrylate의 2원 및 3원 공중합체들이다. 습도 센서는 감습막을 금 전극위에 마이크로 주사기로 주사하여 도포하였다. 감습막의 상대습도 변화에 대한 전기적 성질의 변화를 측정하였을 때 임피던스는 감습막중 VTPC의 함량이 증가할수록 감소하였으며 VTPC와 공단량체의 함량을 변화시켜 감습 특성을 조절하는 것이 가능하였다. 감습막중 단량체의 조성이 VTPC/스티렌=50/50의 공중합체로 이루어진 감습막의 임피던스는 상대습도 80%RH~95%RH (25 °C)에서 350~9.8 k Ω 를 보여주었다. 또한 VTPC/*n*-BA=10/35 그리고 VTPC/EHA=50/50인 공중합체로 이루어진 감습막의 임피던스는 상대습도 80%RH~95%RH에서 123~5 k Ω (25 °C) 그리고 437~15 k Ω (20 °C)을 각각 보여주었다. 5~35 °C 범위에서의 온도 의존상수는 -0.25 %RH/°C 이내의 값을 보여주었으며 히스테리시스는 $\pm 2\%$ RH의 범위 안에서 나타났다.

ABSTRACT: Vinylbenzyl triphenyl phosphonium chloride (VTPC) was prepared for a moisture-absorptive material of humidity sensor. The humidity-sensitive membranes were composed of copolymers of various content of VTPC with styrene, *n*-butyl acrylate (*n*-BA), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and 2-ethylhexyl acrylate (EHA). The humidity-sensitive membrane was fabricated on a gold electrode by syringe injection. The impedance of humidity-sensitive membrane decreased with an increase of the content of VTPC in the copolymer, therefore the humidity sensitive characteristics were controllable by changing the content of VTPC and comonomers. In the case of copolymer with composition of VTPC/styrene = 50/50, the impedances varied from 350 k Ω to 9.8 k Ω at 25 °C in the range of 80~95%RH. VTPC/*n*-BA = 10/35 and VTPC/EHA = 50/50 showed 123~5 k Ω (25 °C) and 437~15 k Ω (20 °C). The temperature-dependent coefficient between 5 °C and 35 °C was found to be -0.25 %RH/°C and the hysteresis fell in the $\pm 2\%$ RH range.

Keywords: polyelectrolytes, humidity sensor, phosphonium salts, vinylbenzyl triphenyl phosphonium chloride, humid membrane, copolymer.

서 론

고분자막을 이용한 습도센서는 전해질 고분자를 이용하고 있으며 이러한 감습막에 흡착된 수분의 양에 따라서 전도도가 변화하는 성질을 이용한다. 고분자막 습도센서의 전기적 특성은 전해질 고분자의 화학 구조와 깊은 관계가 있다.^{1,2} 황산염과 같은 양이온계 염을 포함하는 고분자가 감습재료로 많이 응용되어 왔지만^{3,4} 현재 4차 암모늄염을 포함하는 전해질 고분자가 감습재료로 많이 응용되고 있는데 이는 화학 구조를 쉽게 변화시킬 수 있고 분자량이 큰 전해질 고분자를 쉽게 형성할 수 있기 때문이다.⁵⁻¹⁴ 그러나 전해질 고분자는 물과 친화성이 큰 염을 포함하고 있어 물에 쉽게 용해되므로 여러가지 방법으로 전해질 고분자의 화학 구조를 변화시켜 물에 대한 저항성의 향상을 위해 연구를 진행하여 왔다.^{5,6} 음이온계로서 onium염인 암모늄염 이외에 포스포늄 염이 상전위 촉매 등으로 널리 활용되어 왔으며 포스포늄 염을 포함하는 단량체들은 중합에 의해서 감습재료로 응용할 수 있다.¹⁵ 이들 염은 화학 구조 및 성질이 암모늄염과 다르므로 감습특성을 다양하게 변화시킬 수 있으며 기존의 물질 특허로서 보호받는 감습재료와는 전혀 새로운 형태이다. 소수성 단량체와의 공중합은 물에 대한 저항성을 향상시키는 중요한 방법 중에 하나이며 습도센서의 감습특성은 전해질 고분자 사슬의 소수성인 단량체의 함량이나 가교도에 의하여 크게 변화한다.^{5,6,15,16} 이러한 점에서 소수성 단량체와 감습 단량체의 비율을 조절하여 공중합체를 형성하게 되면 상대습도에 대한 임피던스를 변화시키는 것이 가능할 뿐만아니라 감습막의 유연성 및 물에 대한 내수성도 부여할 수 있다.^{5-7,15}

본 논문에서는 포스포늄 염을 포함하는 styrene계 단량체인 vinylbenzyl triphenyl phosphonium chloride를 합성하고 감습특성을 조절하기 위하여 styrene, 2-hydroxyethyl methacrylate, *n*-butyl acrylate 그리고 2-ethylhexyl acrylate 등과 여러 가지 조성의 공중합체를 합성하여 감습특성을 비교하여 고습감지 센서로서 응용성을 타진하였다.

실 험

시약 및 기기. 4-Chloromethyl styrene (CMST),

styrene (ST), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), 2-ethylhexyl acrylate (EHA) 그리고 *n*-butyl acrylate (*n*-BA)는 Aldrich Chemical Co. 제품으로 calcium hydride에서 진공 증류하여 사용하였다. 개시제로서 azobisisobutyronitriles (AIBN, Aldrich Chemical Co.)은 에탄올에서 재결정하여 사용하였다. Triphenyl phosphine 그리고 hydroquinone은 더 이상 정제없이 시약용 약품을 그대로 사용하였다. 감습액의 용매로 사용한 dimethylsulfoxide (DMSO)는 Dean-Stark 장치를 이용하여 톨루엔을 환류시켜 일차로 물을 제거한 후 감압 증류하여 얻었다. 감습성 단량체 중합에 사용한 2-methoxyethanol은 calcium hydride로 건조하고 감압 증류한 후 사용하였다. 재결정 용매로 사용된 아세토니트릴은 calcium hydride로 건조한 후 증류하여 정제하였으며 에탄올 그리고 디에틸에테르는 calcium hydride 및 sodium에서 환류 후 증류하여 사용하였다.

단량체 및 중합체의 화학 구조를 확인하기 위하여 ¹H NMR 스펙트럼은 Varian Gemini-2000을 사용하였으며, IR 스펙트라는 Midac Model M-1200 spectrophotometer를 사용하여 얻었다. 습도측정에 사용한 항온항습조는 Tabai Espec. Model PL-2G (30~98%RH, -40~150 °C)를 사용하였고 임피던스는 LCR미터 (0.1Ω~20 MΩ, Boonton 5110)를 사용하여 측정하였다.

Vinylbenzyl Triphenyl Phosphonium Chloride (VTPC)의 제조. 3구 플라스크 (500 mL)에 적하 깔때기, 질소 주입 장치 그리고 콘덴서를 장치하고 에탄올 (100 mL), CMST (15.3 g, 100 mmol) 그리고 hydroquinone (0.11 g, 1.0 mmol)을 용해시키고 이 용액을 5 °C 이하로 냉각하였다. 한편 100 mL 에탄올에 triphenyl phosphine (23.8 g, 110 mmol)을 용해시킨 용액을 30분에 걸쳐서 상기 플라스크에 질소를 흘리면서 격렬히 교반하면서 적하하였다. 적하가 끝난 후 온도를 서서히 상승하여 40 °C 이하로 유지시켜 반응 혼합물을 24시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응이 완결된 후 40 °C 이하를 유지하며 감압회전증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 생성된 고체 잔유물중에 hydroquinone을 제거하기 위하여 무수 디에틸에테르로 여러차례 세척하고 40 °C의 아세토니트릴에 용해하여 서서히 냉각하여 0 °C에서 재결정하

여 32.8 g의 흰색의 침상 결정을 얻었다.

Vinylbenzyl triphenyl phosphonium chloride. 수율 : 79.0%, FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3053, 2991 (aromatic C-H), 2878, 2785 (aliphatic C-H), 1650 (C=C), 1587, 1437, 1111, 993, 898, 815, 748, 692. ^1H NMR (D_2O , ppm) : 8.1 (s, 15 H, phenyl), 7.5 (m, 4 H, $-\text{CH}_2-\text{Ph}-$), 6.2-5.8 (m, 3 H, vinyl), 5.5 (s, 2 H, $-\text{CH}_2-$).

VTPC와 ST의 공중합체의 합성. VTPC (0.5 g, 1.2 mmol), ST (0.13 g, 1.2 mmol) 그리고 AIBN (2 mol%)을 2-methoxyethanol (5 g)에 용해하여 20 mL 중합 앰플에 넣고 Freeze-Thaw 방법으로 산소 및 다른 기체를 제거한 다음 진공하에서 앰플을 밀봉하였다. 이 앰플을 60~65 °C의 온도를 유지하며 24시간 동안 라디칼 중합을 진행하였다. 중합이 종료된 다음 중합용액을 냉각한 후 앰플을 기울였을 때 점조하며 서서히 흐르는 상태를 보여주었으며 이 용액을 헥산에 재침전하여 흰색의 분말을 얻었다. 얻어진 분말을 디에틸에테르에 여러 차례 세척하여 건조한 후 감습제 시료로 사용하였다. VTPC/ST=7/3 그리고 3/7의 다른 조성의 공중합체도 위와 같은 방법으로 합성하였다.

VTPC, ST 및 HEMA의 3원 공중합체의 합성. VTPC (0.5 g, 1.2 mmol), ST (0.25 g, 2.4 mmol), HEMA (VTPC와 ST 총 몰수의 10 mol%) 그리고 AIBN (0.008 g, 2 mol%)을 2-methoxyethanol (5 g)에 용해하여 20 mL 중합 앰플에 넣고 Freeze-Thaw 방법으로 기체를 제거한 다음 진공 상태에서 앰플을 밀봉하였다. 상기 앰플을 60 °C에서 24시간 유지하여 라디칼 중합을 진행하였다. 중합 중에 앰플을 가끔 흔들어주어 균일한 중합이 진행되도록 하였으며 중합이 종료된 후 중합 혼합물을 냉각한 후 헥산에 침전시켜 흰색 분말인 공중합체를 얻었다. 공중합체들을 디에틸에테르에 여러 차례 세척하여 건조한 후 최종 감습제 시료를 얻었다.

VTPC와 *n*-BA의 2원 공중합체의 합성. 2-Methoxyethanol (5 g)에 감습 단량체 VTPC (0.5 g, 1.2 mmol), 공단량체 *n*-BA (0.45 g, 4.2 mmol)와 2 mol%의 AIBN을 녹인 용액을 중합 앰플에 넣고 Freeze-Thaw 방법으로 기체를 제거한 후 진공 밀봉하였다. 혼합 용액이 든 앰플을 64 °C에서 24시간

동안 유지하여 라디칼 중합을 진행하였다. 중합이 완료된 후 중합된 혼합물을 냉각하고 디에틸에테르에 재침전시켜 여과하였으며 이 과정을 한번 더 반복하여 감습제 시료로 사용하였다. VTPC/*n*-BA의 조성 비율이 2/9인 다른 감습성 공중합체도 위에 기술한 바와 같이 유사한 방법으로 제조하였다.

VTPC와 2-Ethylhexyl acrylate의 2원 공중합체의 합성. 2-Methoxyethanol (5 g)에 감습 단량체 VTPC (0.5 g, 1.2 mmol), 공단량체 EHA (0.22 g, 1.2 mmol)를 20 mL 용량의 유리 앰플에 넣고 Freeze-Thaw 방법에 의하여 기체를 제거한 후 진공 상태에서 밀봉하였다. 중합시 2 mol%의 AIBN을 라디칼 개시제로 사용하였으며 혼합 용액이 든 앰플을 60 °C에서 24시간 동안 유지하여 라디칼 중합을 진행하였다. 이때 중합된 혼합물을 냉각하고 디에틸에테르에 침전시켜 흰색의 분말을 얻었으며 이를 여과하고 다시 2-methoxyethanol에 용해하여 헥산에 재침전하여 흰색의 분말을 얻었으며 여러차례 디에틸에테르로 세척하여 최종 공중합체 시료를 얻었다.

감습물질의 도포. 0.5 g의 VTPC와 ST, HEMA, *n*-BA 및 EHA의 공중합체들을 정량하여 5 mL의 무수 DMSO에 용해하여 최종 감습용액을 제조하였다. 알루미늄이 금전극을 평평한 곳에 수평이되도록 놓고 10 μL 용량의 주사기를 사용하여 3~5 μL 의 감습액을 주사하여 도포하였다. 수평을 유지하며 통풍이 잘되는 곳에서 2시간 자연 건조한 후 70 °C에서 5시간 진공 건조하여 최종 결로 센서 시료를 제작하였다.

Impedance 측정. 상대습도에 따른 임피던스의 측정은 항온 항습조의 온도가 일정하게 유지하고 상대습도가 평형이 되었을 때 LCR미터의 출력 1 V, 주파수 1 KHz에서 상대습도를 변화시키면서 임피던스의 변화를 측정하였다. 습도 센서의 히스테리시스는 가습과정으로서 평형에 도달할 때 임피던스의 변화를 측정하고 이를 다시 역순으로 제습하여 다시 처음 상대습도에 도달하였 때의 이력곡선으로 나타내었다. 70% RH→75% RH→80% RH→85% RH→90% RH→95% RH의 가습과정과 95% RH→90% RH→85% RH→80% RH→75% RH→70% RH의 제습과정 순으로 히스테리시스를 측정하였다. 온도의존성은 항습조의 온도를 20 °C 그리고 30 °C 또는 15, 25 °C 그리

고 35 °C로 변화시키며 그밖의 주파수 및 출력은 동일하게 하여 측정하였다.

결과 및 고찰

고습 검지 또는 결로 검지 센서의 전극으로서 현재 사용되고 있는 알루미늄 기판은 다공성 그리고 절연성이며 0.5 mm의 두께를 가지므로 외부에서 전달되는 열에 대하여 감습막이 민감하게 열평형을 이루기 곤란하다. 이러한 응용을 위하여 박막의 폴리이미드 필름에 인쇄된 전극의 사용이 가능하다. 그러나 알루미늄 전극과는 달리 감습막이 전극과의 강한 접착성이 요구된다. 일반적으로 알루미늄 전극의 기판은 다공성이며 금 paste의 소성에 의하여 형성된 전극은 요철에 의하여 mechanical locking 현상 등도 있어서 접착성이 좋으나 이미드 필름 전극과는 접착성이 미약한 것은 이미드 필름 전극이 동전극 위에 최종 무전해 도금과정 후 매끄러운 표면과 mechanical locking 현상도 배제되었기 때문에 도포된 감습막이 스트레스에 의하여 진동의 전달시 탈리되는 현상이 나타나고 있다. 이를 방지하기 위하여 감습단량체에서 감습특성의 조절과 동시에 폴리이미드 필름과 접착성 향상을 위하여 유리전이온도가 낮은 공단량체를 선택하여 감습막으로서 최적화를 시도하였다.

포스포늄염을 포함하는 감습 단량체, 단량체, VTTPC는 에탄올에서 CMST와 triphenyl phosphine을 반응하여 합성하였다 (Scheme 1).

Phosphonium염 형성 반응에서 생성된 VTTPC의 중합을 금지하기 위하여 소량의 hydroquinone을 사용하였다. 또한 반응이 종결된 후 용매를 제거할 때에도 40 °C이하로 유지하여 중합을 억제하였다. 합성

된 4차 포스포늄 염 단량체는 아세토니트릴 용매에서 재결정에 의하여 흰색의 침상 결정으로 얻었다.

이 감습 단량체는 염을 포함하고 있으나 찬 물에 용해도가 매우 작으며 20 °C에서 100 mg/mL이하의 용해도를 보여주었다. 이러한 성질은 다른 소수성 공단량체와의 공중합에 의하여 내수성이 큰 감습막의 제조의 가능성을 보여주었다. 얻어진 감습 단량체의 적외선 스펙트럼은 3053 및 2991 cm^{-1} 에서 방향족 C-H 그리고 2878 및 2785 cm^{-1} 에서 지방족 C-H가 나타나고 있으며 1650 cm^{-1} 에서 C=C 신축 진동이 나타나고 있다. ^1H NMR 스펙트럼에서 8.13 ppm에서 3개의 페닐기의 수소들이 나타나고 있으며 6.2-5.8 ppm에서 비닐기의 수소들이 나타나고 있어 감습 단량체 합성을 확인할 수 있었다.

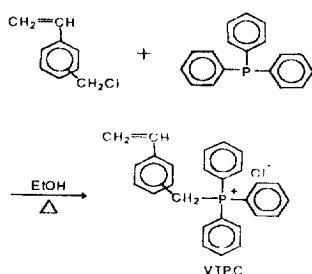
VTTPC를 포함하는 공중합체들의 합성. 감습막을 이루는 공중합체들은 단량체인 VTTPC 그리고 공단량체로서 ST, HEMA, *n*-BA 그리고 EHA의 서로 다른 비율의 2원 또는 3원 공중합체들이다. Table 1에 공중합체의 합성에 대한 결과가 나타나 있다.

단량체는 다량의 소수성기와 염을 포함한 특이한 구조를 가지고 있기 때문에 중합에 사용한 용매는 단량체와 공단량체를 모두 용해하여야 한다. 또한 중합된 공중합체들도 용해되어 균일한 용액을 형성하여야 하며 라디칼 중합에 적합한 용매이어야 한다. 그러나

Table 1. Preparation and Composition of Copolymers of VTTPC with Various Comonomers^a

VTTPC/ comonomers	content ^b	comonomers ^c	η_{inh}^d	yield (%)	adhesion ^e
30/70	28/72	ST	0.47	94	×
50/50	47/53	ST	0.35	91	×
70/30	68/32	ST	0.32	96	×
30/60/10	30/60/10	ST, HEMA	0.44	88	△
10/45	10/45	<i>n</i> -BA	0.48	91	○
10/35	10/33	<i>n</i> -BA	0.42	92	○
50/50	50/50	EHA	0.40	93	○

^a Polymerizations were carried out with 2 mol% of AIBN at 60 ~ 65 °C for 24 hr, ^b The content of monomers was determined by integration ratio of ^1H NMR spectra, ^c ST, styrene; HEMA, 2-hydroxyethyl methacrylate; *n*-BA, *n*-butylacrylate; EHA, 2-ethylhexyl acrylate, ^d Viscosities were measured with Cannon-Fenske viscometer in 2-methoxyethanol solution in 1 g/dL at 25 °C, ^e Properties of adhesion to flexible imide film electrode.



Scheme 1

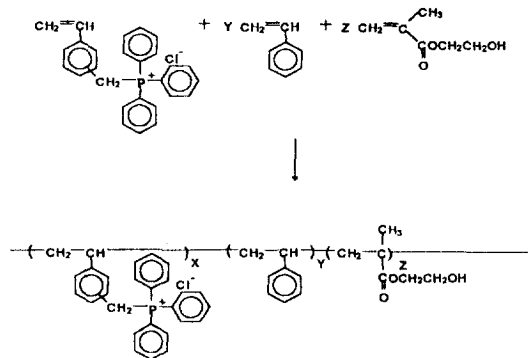
이러한 용매의 선택에 어려움이 있었으며 감습 단량체를 잘 용해시키는 것은 1,2-ethanediol이나 사용된 공단량체들은 소수성이 크기 때문에 시간이 경과한 후 상분리가 생기기 때문에 균일한 감습액의 제조가 곤란하였다. 용매에 대한 용해도 조사를 거쳐 중합 가능한 용매로서 2-methoxyethanol 또는 2-ethoxyethanol을 사용한 경우 균일한 감습액의 제조가 가능하였다. 이때 중합된 용액은 매우 점도가 큰 점조한 상태로 얻어지며 중합시간을 더 길게 하여도 중합 용액의 점도는 더 이상 변화가 없었다. 얻어진 공중합체들의 고유점도는 0.3~0.5 dL/g 사이에 있었으며 용액상으로 유리판 위에 도포하였을 때 투명하고 단단한 막이 형성되었으며 특히 *n*-BA 및 EHA의 공중합체들은 유연성이 좋고 유리판과의 접착성이 우수하였다.

공단량체의 선택은 단량체와의 반응성 비 뿐만 아니라 소수성의 부여에 의한 감습특성 조절 그리고 감습막에 유연성을 부여하여 전극과의 접착성을 고려하여 선택하였다. 공단량체의 비율을 조절하면 공중합체의 주사술에 소수성 부분을 변화시켜 임피던스의 의존성을 변화시킬 수 있을 뿐만 아니라 내수성을 어느정도 향상시킬 수 있다.

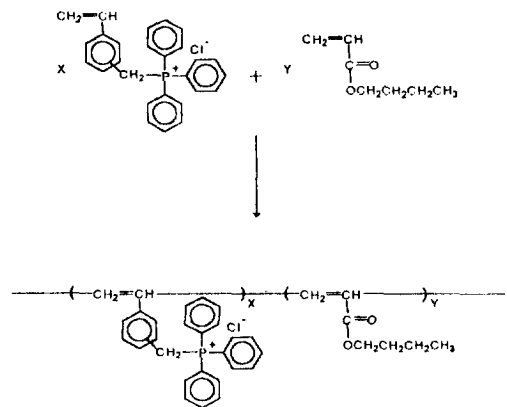
ST 공단량체의 경우 소수성을 부여하는데 매우 효과적이며 특히 감습 단량체가 ST 단위를 가지고 있기 때문에 공중합체 형성이 매우 용이하다. 그러나 화학 구조로 보아 유연성이 저하되어 알루미늄 전극에는 접착성은 적합하지만 유연성있는 필름형의 이미드기판 전극에는 부적합하였다. 감습용액은 VTPC/ST=30/70, 50/50 그리고 70/30의 조성의 것을 제조하였으며 공중합체의 조성은 NMR 스펙트럼의 적분 값으로 계산하였을 때 각 단량체의 투입량과 거의 일치하였다.

HEMA는 알루미늄 기판과의 접착성을 증가시키기 위하여 도입하였는데 OH 기는 기판과 수소 결합을 형성하여 접착력을 더욱 증진시킬 수 있다. 이때 3원 공중합체로서 VTPC/ST/HEMA=10/30/4의 조성을 사용하였다 (Scheme 2). 이 감습막은 외간 또는 현미경으로 관찰하였을 때 주름이나 금이간 곳이 없고 매우 안정되고 전극과의 양호한 부착성을 확인할 수 있었다.

n-BA의 2원 공중합체는 주사술에 소수성을 가지



Scheme 2



Scheme 3

는 *n*-BA의 경우 역시 VTPC와의 공중합체 중 그 비율을 조절하여 임피던스의 의존성을 변화시킬 수 있을 뿐만 아니라 내수성을 향상시킬 수 있다. 특히 *n*-BA는 호모중합체의 경우 유리전이온도가 매우 낮으며 공중합체에 도입할 경우에도 내부 가소화 작용 등으로 유연성을 증가시켜 알루미늄 전극뿐만 아니라 이미드 필름 기판 전극에 응용할 수 있었다. 실제 이미드 필름 전극, 이미드 필름 또한 PET 필름에 도포하여 접착성을 조사하였을 때 매우 좋은 접착성을 보여 주었다. 공중합체의 조성은 VTPC/*n*-BA=10/35 그리고 10/45인 감습 용액을 제조하였다 (Scheme 3).

EHA는 공단량체로서 길고 유연한 알킬기가 치환되어 있어서 공중합체 형성시 내부 가소화 작용으로 유리전이온도를 낮추어 감습막의 유연성을 크게 증가시키며 특히 이미드 필름 전극에 응용할 수 있었다.

공중합체의 조성은 VTPC/EHA=1/1인 감습 용액을 제조하였다.

감습막의 제조 및 도포. VTPC의 공중합체들은 앰플을 개봉한 후 헥산이나 디에틸에테르에 2회 재침전하여 공중합체를 얻었으며 ^1H NMR 및 원소분석에 의하여 계산한 결과 공중합체의 성분중 각 단량체들의 조성은 투입된 비율과 거의 일치하였다. 감습액은 정량한 5g의 공중합체를 50 mL의 DMSO의 용매에 용해하여 제조하였다. 감습 용액의 농도와 도포하는 감습액의 양은 감습체의 임피던스에 큰 영향을 미치므로 고습 검지 센서의 경우 70%RH이상에서 임피던스가 직선성이 필수적이기 때문에 이를 고려하여 기존의 습도센서에 응용된 것을 참조하였으며 고습 검지에 적합한 임피던스를 보여주는 것을 선택하였다.¹⁴ 감습액의 도포는 마이크로 주사기를 사용하여 2~5 μL 사이의 감습액을 도포한 후 70~80 °C에서 5시간 동안 진공 건조하여 고습 검지 센서 시료를 제조하였다.

포스포늄염을 포함하는 공중합체의 감습특성 측정. 상대습도 변화에 따른 임피던스 변화는 항온조에서 습도를 조절할 수 있는 온도-습도 조절기를 사용하여 측정하였다. 습도센서 시료에 임피던스 측정기를 연결하고 주파수 1kHz 그리고 1 V의 교류를 흘려 측정하였으며 전기적 특성은 임피던스 대 상대습도의 관계를 세미로그 그래프로 나타내었다. 이때 항온-항습조는 일정한 온도에서 각각의 상대습도에서 평형이되었을 때 측정하였으며 센서의 흡·탈착의 속도가 히스테리시스 측정시 차이를 보여줄 수 있지만 온·습도가 평형에 도달하는 시간은 고려하지 않았다.

VTPC와 ST의 공중합체 감습특성. 감습 단량체 VTPC를 포함하는 각 공중합체들의 감습특성이 Table 2에 나타나 있다. 감습 단량체 VTPC와 ST의 공중합체의 경우 그 조성이 VTPC/ST=30/70, 50/50 그리고 70/30의 3가지 공중합체를 제조하였다. Fig. 1에서 VTPC/ST=50/50의 조성을 가지는 공중합체는 현재 고습검지 및 결로 예지 센서에 요구되는 임피던스로서 70, 80, 90%RH 그리고 95%RH에서 4 M Ω , 350 k Ω , 30 k Ω 그리고 9.8 k Ω 을 보여주었다. 공중합체의 임피던스는 공중합체에서 소수성 공단량체 ST의 양의 증가에 따라 점차적으로 증가함을 보여 주었다. 반대로 VTPC농도가 증가하면 흡착

Table 2. Impedance Characteristics of Various Copolymers Containing Phosphonium Salts

copolymers	impedance (k Ω)						ref.
	70%RH	75%RH	80%RH	85%RH	90%RH	95%RH	
1	20000	5400	1600	480	110	32	15 °C
	11000	3520	980	320	80	21	25 °C
	7000	1750	600	180	50	11	35 °C
2	4000	1200	350	110	30	9.8	
3	1400	520	200	57	13	3.5	
4	10000	-	900	-	72	17	
5	853	395	160	55	20	8.3	adsorption(25 °C)
	853	325	130	40.5	17	8.3	desorption(25 °C)
6	695	285	123	42	14	5	
	2100	1119	437	172	56	15	adsorption(20 °C)
7	2100	1315	485	206	60	15	desorption(20 °C)
	1200	705	250	111	33	9	adsorption(30 °C)

된 물에 의하여 해리된 이온들의 수가 증가하므로 전도도가 증가하여 임피던스가 감소하였다. VTPC/ST=30/70, 50/50 그리고 70/30인 공중합체들은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 고습도에서 작동하는 고습 검지 센서에 적절한 70%RH이하에서 높은 임피던스를 보여주고 있다. 이는 고습 검지 센서나 결로 센서의 경우 저습에서 작동이 불필요하므로 1 M Ω 이상의 값이 이상적이다.

일반적으로 습도센서의 경우 임피던스는 온도의 상승에 따라서 감소하게 된다. 이는 해리된 이온의 이동도가 온도가 증가함에 따라 크게 증가하기 때문이다. VTPC/ST=30/70의 공중합체의 경우 15와 35 °C에서의 온도 의존성에 관한 그래프가 Fig. 2에 나타나 있다. 90%RH에서 15, 25 그리고 35 °C 온도에서 임피던스는 110 k Ω , 80 k Ω 그리고 50 k Ω 을 각각 보여주었으며 온도 의존성 계수는 -0.25 %RH/°C 이내로 계산되었다.

VTPC, ST 그리고 HEMA의 공중합체 감습특성. 감습 단량체 VTPC와 스티렌의 공중합체는 감습막 형성 후 취약성이 있기 때문에 전극과 접착력을 향상시키기 위하여 또 다른 단량체와 공중합의 필요성이 있다. 전극과의 접착력은 실제 ST의 공중합체의 경우 알루미늄 전극에는 적합하나 FPC (flexible printed circuit) 용으로는 부적합하였다. 그래서 분자간력을 이용한 접착력의 향상을 위하여 HEMA를 공단량체로서 사용하였다. 공중합체의 조성은 VTPC/

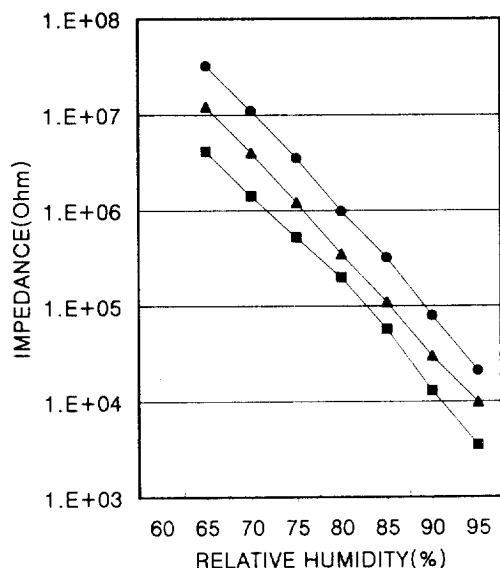


Figure 1. The relative humidity dependence of the impedance of the copolymers obtained from VTPC/ST = (●) 3/7, (▲) 5/5 and (■) 7/3 at 25 °C, 1 KHz and 1 V.

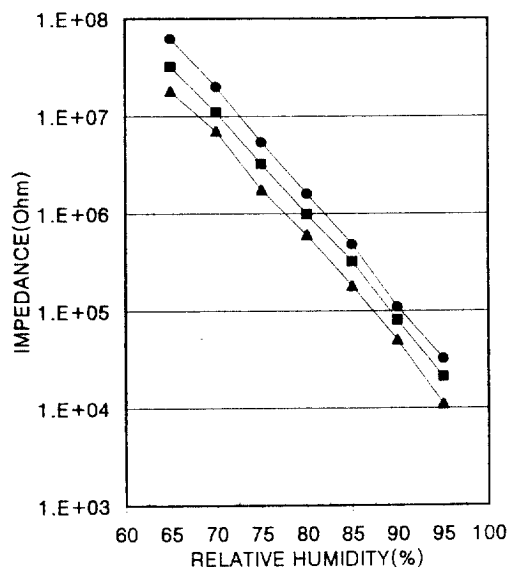


Figure 2. The temperature dependance of the impedance for the copolymer VTPC/ST=3/7 at (●) 15 °C, (■) 25 °C and (▲) 35 °C at 1 KHz and 1 V.

ST/HEMA=30/60/10인 3원 공중합체이며 이 경우 VTPC/ST=30/70의 공중합체와 비슷한 감습특

성을 보여주나 임피던스가 약간 감소된 값을 보여주었다. 임피던스는 70%RH, 80%RH, 90%RH 그리고 95%RH에서 10 M Ω , 900 k Ω , 72 k Ω 그리고 17 k Ω 을 보여주었다. 이는 HEMA와의 공중합에 의하여 수산기의 증가로 일정량의 수분을 흡착하고 있으므로 나타나는 현상으로 보여지며 또한 수산기로 인하여 수소 결합의 증가로 인하여 전극에 대한 접촉성도 크게 향상됨을 보여주었다.

VTPC와 *n*-BA의 공중합체 감습특성. 감습막에 유연성을 부여하는 방법은 유연성이 뛰어난 공단량체와의 공중합을 이용하는 것이다. 특히 *n*-BA와의 공중합은 소수성을 부여함과 동시에 유연성을 부여하여 감습 특성의 조절과 전극과의 접촉성을 향상시킬 수 있었다. 이는 poly(*n*-butyl acrylate)의 호모 중합체의 유리전이온도가 -55 °C임은 널리 알려져 있으며 공중합시 내부 가스화(internal plasticization) 효과를 부여한다는 것이 알려져 있다. 본 연구에서 합성한 VTPC와 *n*-BA의 공중합체 감습막의 조성은 VTPC/*n*-BA=10/35 그리고 *n*-BA=10/45인 2원 공중합체이다.

Fig. 3에서 VTPC/*n*-BA=10/35 조성의 감습막은 80, 90 및 95%RH에서 123, 14 그리고 5 k Ω 의 임피던스를 보여주었다. 또한 VTPC와 *n*-BA의 조성 변화에 따른 영향으로서 VTPC/*n*-BA=10/45로 많이 포함된 공중합체의 경우 10/35보다 전극과 접촉한 전해질의 양이 상대적으로 적으며 해리되는 이온도 적기 때문에 임피던스가 증가됨을 보여주고 있다. 모든 고습 검지 센서들은 상대습도 대 임피던스의 세미로그 그래프상에서 좋은 직선성을 보여주었다.

Fig. 4에서 VTPC로 구성된 공중합체의 히스테리시스를 보여주는 그래프이며 일반적으로 히스테리시스는 감습물질 속에서 수분의 확산과 흡착의 속도차에 의해 나타나는데 모든 습도센서에서 관찰되어지는 현상이다. 이 곡선들은 흡착 과정일 때 낮은 습도에서 높은 습도로, 탈착 과정일 때 높은 습도에서 낮은 습도로 변화는 관계를 실험적으로 보여준다. 히스테리시스는 상대습도 70%RH와 95%RH 사이에서 공중합체의 경우 $\pm 1.5\%$ RH의 범위에서 나타나고 있으며 고습 검지 센서 또는 결로예지 감습막으로서 충분한 특성을 보여주고 있다.

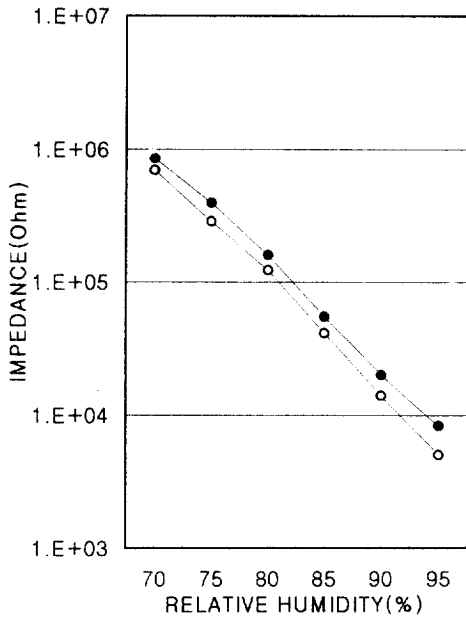


Figure 3. The impedance dependent on the relative humidity for the copolymers obtained from VTPC/*n*-BA=(●) 10/45 and (○) 10/35 at 25 °C, 1 KHz and 1 V.

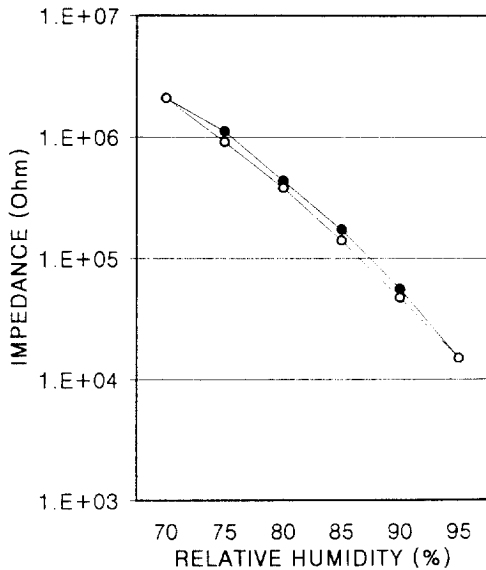


Figure 4. The impedance dependent on the relative humidity and hysteresis for the humid membrane obtained from VTPC/*n*-BA=10/45 between (●) absorption and (○) desorption at 25 °C, 1 KHz and 1 V.

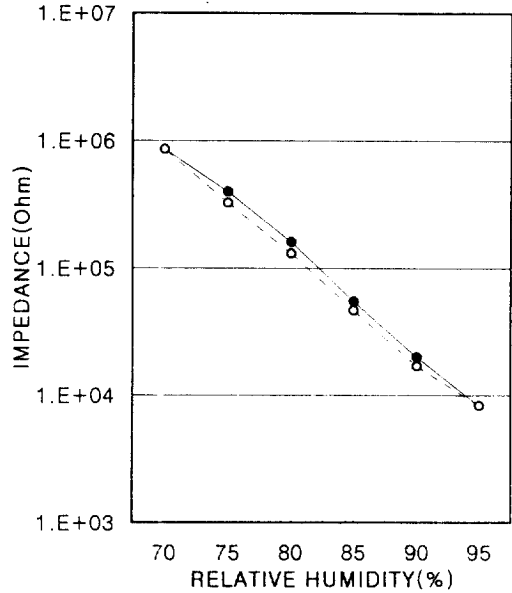


Figure 5. Dependence of impedance on the relative humidity and hysteresis for the humid membrane obtained from VTPC/EHA=50/50 between (●) absorption and (○) desorption at 25 °C, 1 KHz and 1 V.

VTPC와 2-Ethylhexyl acrylate의 공중합체 감습 특성. EHA는 *n*-BA보다 치환된 알킬 사슬의 길이가 길기 때문에 소수성이 크게 증가될 수 있다. 또한 공중합시 내부 가소화 작용에 의하여 감습막의 유연성을 크게 향상시킬 수 있기 때문에 이로 인하여 전극과의 접착력을 크게 증가시킬 수 있었다. VTPC/EHA=1/1인 공중합체를 제조하였으며 Fig. 5에서와 같이 20 °C에서 80, 90 및 95%RH의 임피던스는 437, 56 그리고 15 kΩ의 임피던스로 좋은 직선 관계를 보여주었다. 또한 흡습 과정보다 탈습 과정의 임피던스는 약간 작은 임피던스를 보여주었으며 이는 역시 흡습 속도보다 탈습 속도가 느리게 일어나기 때문에 흡습 곡선 밑에 나타나는 것으로 볼 수 있었다 (Table 2, Fig. 5). 히스테리시스는 -2%RH 이내에 존재하였다.

Fig. 6에서 30 °C에서 임피던스는 20 °C의 임피던스와 평행한 직선 관계를 나타내주며 현저히 감소하는 관계를 보여주고 있다. 30 °C에서 VTPC/EHA=1/1인 감습막은 80, 90 및 95%RH에서 250, 33 그리고 9 kΩ를 보여주었으며 온도 의존성 계수는 -2

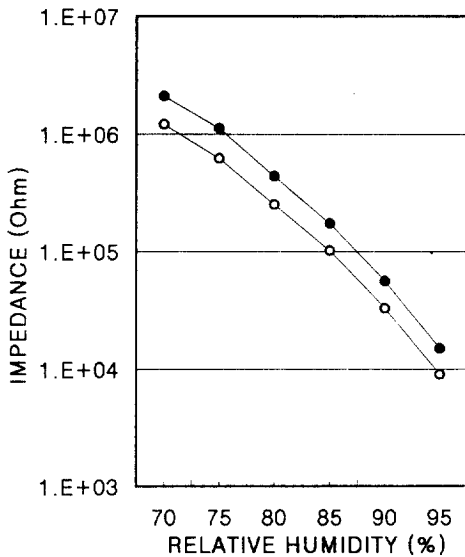


Figure 6. The impedance dependent on the temperature for the copolymer obtained from VTPC/EHA = 50/50 at (●) 20 °C and (○) 30 °C at 1 KHz and 1 V.

%RH/°C이하로 나타났으며 센서로서 응용시 온도 보상이 요구된다.

결 론

Phosphonium염을 포함하는 감습재료를 제조하기 위하여 감습 단량체, vinylbenzyl triphenyl phosphonium chloride를 vinylbenzyl chloride와 triphenyl phosphine으로부터 합성하였다. 고습 검지용 감습막 성분으로서 VTPC와 여러가지 조성의 styrene, *n*-butyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate 그리고 2-ethylhexyl acrylate의 2원 및 3원 공중합체들을 합성하여 최초로 포스포늄 염을 포함하는 전해질 고분자를 감습막으로 응용하였다. VTPC와의 공중합체들은 전해질 고분자로서 감습막으로 응용할 시 70 %RH~95RH%에서 감습 특성이 적합하고 10 MΩ~10 kΩ 사이에서 좋은 직선성을 보여주었다. 온도 의존성 그리고 히스테리시스 등 전기적 특성이 우수하여 고습 검지 센서로서 응용이 가능하였으며 공중

합체들은 알루미늄 전극뿐만 아니라 유연성 폴리 이 미드 필름 전극에도 점착성을 보여주는 유연성 감습 재료로서 응용성을 보여주었다.

감사의 글: 이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. "Humidity Sensors Manual", Association of Sensors for Humidity Measurement(Japan), 1990.
2. "Handbook of Materials and Moisture", Kyoritsu Publish, p. 151, 1990.
3. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and K. Ikeuchi, *Sensors and Actuators*, **9**, 125 (1986).
4. M. HiJikigawa, S. Miyosh, T. Sugihara, and A. Jinda, *Sensor and Actuators*, **4**, 307 (1983).
5. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and H. Fukumoto, *Sensor and Actuators*, **13**, 243 (1988).
6. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and Matsuguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 171 (1989).
7. N. Kinjo, S. Ohara, T. Sugawara, and S. Tsuchitani, *Polym. J.*, **15**, 621 (1983).
8. S. Otsuki and Y. Dozen, *Kobunshi Ronbunshu*, **45**, 549 (1988).
9. J. S. Jo, M. S. Gong, H. M. Lee, K. H. Kim, and I. Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **16**, 266 (1992).
10. T. M. Kim, I. Y. Lee, J. K. Park, and M. S. Gong, *Korean J. Mater. Res.*, **3**, 598 (1993).
11. J. S. Paek, I. Y. Lee, J. K. Park, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **18**, 842 (1994).
12. Y. Sakai, Y. Sadaoka, H. Omura, and N. Watanabe, *Kobunshi Ronbunshu*, **41**, 205 (1984).
13. Y. Sakai, Y. Sadaoka, S. Okumura, and K. Ikeuchi, *Kobunshi Ronbunshu*, **41**, 209 (1984).
14. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, N. Moriga, and M. Shimada, *Sensors and Actuators*, **16**, 359 (1989).
15. J. S. Paek, S. T. Kim, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **19**, 561 (1995).
16. J. S. Bae and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **20**, 996 (1996).