

메타크릴레이트계 4차 암모늄 유도체 고분자 전해질의 감습특성

김태미 · 공명선 · 이임열* · 박정기**

단국대학교 화학과

*단국대학교 재료공학과

**한국과학기술원 화학공학과

Humidity Sensitive Properties of Polymer Electrolytes of Quaternary Ammonium methacrylate derivatives

Tae-Mi Kim, Myoung-Seon Gong, Rhim-Yeol Lee*, Jung-Ki Park**

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

*Department of Materials Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Chungnam, Korea

**Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1, Kusong-dong, Yusong-ku, 305-701, Taejeon, Korea

Abstract Methacryloxyethyl dimethyl alkyl($C_1 \sim C_{12}$, benzyl and 2,2-diethoxy ethyl) ammonium bromide monomers were prepared to investigate the relative humidity characteristics for polymer electrolytes with different chemical structures. They were coated on the alumina substrate printed comblike gold electrode by photopolymerization after micro-syringe injection. As the thickness of the humid membrane increased, the impedance decreased, whereas the impedance increased as the carbon chain of alkyl substituent in the monomer increased. The impedance of the polymeric electrolytes with $C_6 \sim C_8$ substituents were varied from $19M\Omega$ to $5K\Omega$ for the range of 30–90% RH. The temperature dependence coefficient in the range of $15 \sim 35^\circ C$ was found to be $-0.45\% RH/^\circ C$ and the hysteresis fell within the range of $\pm 2\%$ RH. The response time was 35 second for varying humidity from 33% to 85% RH.

초 록 고분자 전해질의 화학구조가 감습특성에 미치는 효과를 조사하기 위하여 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬, benzyl, 2,2-diethoxy ethyl기가 치환된 메타크릴계 4차 암모늄 단량체들을 합성하였다. 이들의 감습 용액을 0.15mm간격의 빗살 모양의 금전극이 인쇄된 알루미늄 기판에 마이크로 주사기로 도포하여 광중합 후 상대습도에 따른 임피던스 변화를 측정하였다. 도포된 막의 두께가 증가하면 임피던스는 감소하고, 치환기의 탄소 길이가 증가할수록 임피던스는 증가하였다. $C_6 \sim C_8$ 의 알킬기를 가지는 고분자 전해질의 감습특성은 30–90% RH 범위에서 $18M\Omega \sim 5K\Omega$ 의 직선적인 임피던스 변화를 보였다. 또한 임피던스는 온도 의존성을 보여주며 온도가 증가하면 임피던스가 감소하며 온도 의존성 계수는 $-0.45\% RH/^\circ C$ 이다. 히스테리시스는 $\pm 2\%$ RH이내이며, 33%–85% RH 사이에서의 응답 속도는 약 35sec이었다.

1. 서 론

물 분자가 수증기 상태로 대기중에 존재할 때 그 양을 습도로서 나타내며 온도와 함께 생활에 밀접한 관계가 있다. 또한 물은 극성이 매우 큰 분자이기 때문에 어떤 물질에 의해서 쉽게 흡수 또는 흡착되어 물질의 여러가지 성질을 크게 변화시킨다. 최근 산업의 발

전 및 다변화에 따라서 습도의 측정 범위도 수 ppm에서 포화 또는 결로(dew)상태까지 측정을 필요로 하고 있다.

전해질 고분자 막은 수분을 민감하게 흡·탈착함에 따라 전기적 특성이 변화하여 응답 속도가 빠르고, 10~99% RH의 광범위한 측정범위, 소형화 및 대량 생산이 가능하여 습도 센서로서 이용되고 있다.^{1,2)} 고분자 감습막

은 보통 염을 포함하는 단량체를 중합하여 얻어지는데 carboxylate, sulfonate, phosphate 등의 Na^+ , K^+ 와 같은 양이온을 포함한 것^{3,4)} - NR_3X^- 등이 포함된 음이온계가⁵⁾ 대부분을 차지하고 있다. 특히 양이온계에서 sulfonate의 염들은 감습막으로서 많은 연구 보고가^{3,4)} 있었으며 음이온계에서는 4차 염화된 암모늄이온이 포함된 중합체^{5~7)}가 주로 이용되고 있는데 특히 N, N-dimethylaminoethyl methacrylate는 4차 암모늄화가 용이하여 여러 종류의 유도체들의 감습막으로서 연구가 많이 진행되고 있다. 전극위에 도포된 감습막인 중합된 고분자 전해질은 수분에 대하여 용해되기 쉽기 때문에 내수성을 부여하기 위하여 소수성 단량체와의 공중합^{8,9)}, 소수성 중합체에 이온성 중합체의 그래프트화¹⁰⁾, 가교결합등의 방법을^{3,9,11)} 사용하고 있다.

본 실험에서는 감습막을 이루는 전해질 고분자의 화학 구조가 여러가지 감습특성에 미치는 영향 및 내수성의 향상을 위해 4차 암모늄 염의 치환기의 탄소 길이를 변화시켜 감습막을 합성한 후 금전극 위에 도포하여 여러가지 전기적 특성을 측정하고 습도 센서로서의 응용 가능성을 조사하였다.

실 험

시약 및 기구

N, N-Dimethylaminoethyl methacrylate(Aldrich Chem. Co.)는 calcium hydride로 건조한 후 진공 증류하여 사용하였다. Methyl bromide, propyl bromide, butyl bromide, hexyl bromide, heptyl bromide, octyl bromide, dodecyl bromide, benzyl bromide, benzyl chloride, bromoacetaldehyde diethyl acetal, 1,3-dibromopropane은 시약급 제품을 정제없이 사용하였다. 단량체 합성시 용매로 사용한 acetonitrile은 오산화인으로 물을 제거하여 사용하였으며 재결정 용매로 사용한 ethylacetate는 시약용 특급 시약을 그대로 사용하였다. 개시제로 사용한 benzoin methyl ether(Aldrich Chem. Co.)는 에탄올/물(85/15)에서 재결정하여 사용하였으며 중합 용매인 dimethyl sulfoxide는 진공 증류하여 사용하였다.

단량체 합성의 확인에 사용한 $^1\text{H-NMR}$ 은 Varian T-60A를 사용하였으며, IR스펙트라는

Perkin-Elmer 3100을 사용하여 얻었다. 습도 측정에 사용한 항온 습조는 Tabai Espec. Model PL-2G(30~98% RH, -40°C ~ 150°C)를 사용하였고 임피던스는 LCR미터(0.1 Ω -20M Ω , Booton 5110)를 사용하여 측정하였다.

전 극

전자회로용 알루미늄 기판(10×5.08×0.635mm)위에 그림 1과 같이 0.15mm의 간격으로 바이트 수가 5개인 빗살 모양의 전극을 실크 인쇄한 후 소성하여 제조하였다. 주 전극 재료는 금이며 soldering pad는 Ag-Pd합금을 사용하였다.

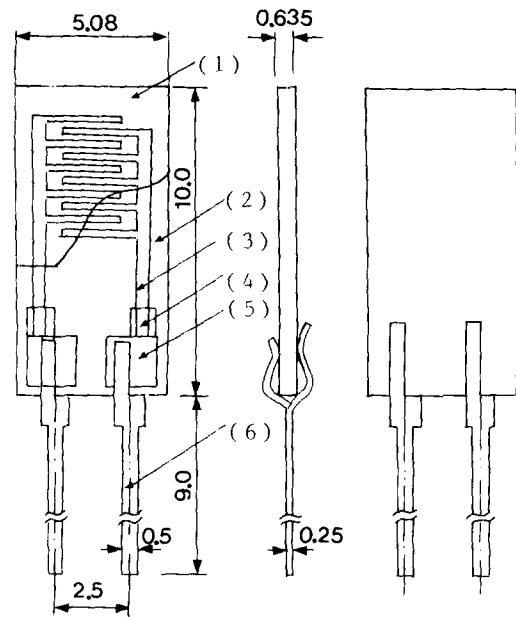


Fig. 1. Schematic view of electrode : (1) humidity sensitive membrane, (2) porous alumina substrate, (3) gold electrode(8-10 μm), (4) over coat(16-19 μm), (5) Ag-Pd pad(7-20 μm), (6) lead wire.

감습성 단량체의 합성

250ml의 플라스크에 17.1g(100mmol)의 N, N-dimethylaminoethyl methacrylate와 0°C 를 유지하며 교반한 상태에서 0.1g의 하이드로퀴논을 120ml의 acetonitrile에 용해시킨 후 18.2g(110mmol)의 n-hexyl bromide를 20분간에 걸쳐서 적하한 후 상온으로 유지하며 8시간 반응시켰다. 용매를 증발하여 제거한 후 얻어진 흰색의 N, N, N, N-methacryloxy ethyl dimethyl n-hexyl ammonium bromide를 ethylacetate

에서 재결정하여 흰색의 분말상의 고체를 얻었다(수율 : 85%). Methyl bromide는 휘발성이 크므로 cold trap를 사용하여 액화한 후 압력용기 안에서 반응시켰으며 propyl bromide, n-butyl bromide, n-heptyl bromide, n-octyl bromide, n-dodecyl bromide, benzyl bromide, benzyl chloride 그리고 bromoacetaldehyde diethyl acetal과의 반응도 같은 방법에 의하여 합성하였다. Methyl bromide와 n-propyl bromide의 반응에서 얻어진 단량체들은 acetonitrile에서 재결정하여 얻었다. 특히 bromoacetaldehyde diethyl acetal과의 반응에서 얻어진 아세탈을 포함하는 methacrylate는 점도가 높은 액체로 존재하였으며 n-hexane으로 여러차례 과량의 반응물을 추출하여 제거하여 사용하였다. 합성된 몇가지 단량체의 분광분석 결과는 다음과 같다.

4 ; $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O}, \text{ppm}) : 1.0(\text{s}, 3\text{H}, -\text{CH}_3), 1.9(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3-), 1.8-1.2(\text{m}, 8\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3), 3.1-3.4(\text{m}, 10\text{H}, -\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-), 3.8(\text{m}, 2\text{H}, -\text{O}-\text{CH}_2-), 5.8-6.3(\text{d}, 2\text{H}, \text{H}_2\text{C}=\text{C}-).$

IR(KBr, cm^{-1}) : 1000-1200(C-O), 1410-1440(C-N), 1640(C=C), 1730(C=O), 2900-3000(C-H).

10 ; $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O}, \text{ppm}) : 1.2(\text{t}, 6\text{H}, 2 -\text{CH}_3), 3.0-3.4(\text{m}, 10\text{H}, -\text{CH}_2\text{N}-(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2), 3.8-3.9(\text{m}, 6\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{N}- \text{ and } 2 -\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3), 5.3(\text{t}, 1\text{H}, -\text{O}-\text{CH}-\text{O}-), 5.8-6.4(\text{d}, 2\text{H}, \text{CH}_2=\text{C}).$

IR(KBr, cm^{-1}) : 1120-1200(C-O), 1400-1450(C-N), 1630(C=C), 1730(C=O), 2820-3000(C-H).

11 ; $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O}, \text{ppm}) : 1.9(\text{s}, 6\text{H}, 2 \text{CH}_2=\text{C}-\text{H}_3), 2.0(\text{t}, 2\text{H}, \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2), 3.1-3.4(\text{m}, 20\text{H}, -\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2), 3.7(\text{m}, 4\text{H}, 2 -\text{O}-\text{CH}_2), 5.9-6.4(\text{d}, 4\text{H}, 2 \text{CH}_2=\text{C}).$

IR(KBr, cm^{-1}) : 1100-1210(C-O), 1410-1430(C-N), 1627(C=C), 1740(C=O), 2820-2980(C-H).

감습막의 도포

전극위의 감습막의 도포는 먼저 10g의 dimethyl sulfoxide에 1g의 methacryloxy ethyl

dimethyl n-hexyl ammonium bromide, 10mole %의 1,3-bis(2-methacryloxy ethyl dimethyl ammonio)propane dibromide, 개시제로서 3mole%의 benzoin methyl ether를 첨가하고 감습용액을 제조하였다. 그 외의 감습 단량체의 농도는 10g의 DMSO에 각각 2g, 1.5g, 0.8g, 0.5g을 녹이고 가교제 및 개시제는 같은 비율로 변화시켜 실험하였다. 아세톤으로 깨끗이 세척한 금전극을 수평으로 놓고 그 위에 10 μl 용량의 마이크로 주사기로 5 μl 의 용액을 주사하여 도포하였다. 수평이 유지된 상태로 질소가 충전된 pyrex chamber속에서 40W의 366nm의 mercury lamp에 의하여 중합을 진행하였다. 중합시 등과 전극 사이의 거리는 15cm이었으며 중합 chamber안의 온도는 약 40°C, 중합시간은 5시간이었다. 중합 후 감습 특성의 변화에 영향을 주는 dimethyl sulfoxide를 진공상태에서 완전히 제거하여 최종 습도 센서를 제조하였다.

Impedance의 측정

항온 항습조의 온도가 25°C, 상대습도가 30% RH로 평형이 이루어졌을 때 LCR미터의 출력을 1KHz, 1V에서 습도를 변화시키면서 임피던스의 변화를 측정하였다. 30% RH→40% RH→50% RH→60% RH→70% RH→80% RH→90% RH의 가습과정과 90% RH→80% RH→70% RH→60% RH→50% RH→40% RH→30% RH의 제습과정의 순으로 측정하여 히스테리시스를 측정하였다.

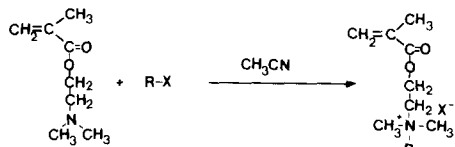
온도 의존성은 항습조의 온도를 15°C, 25°C 그리고 35°C로 변화시켜 상기의 순서대로 측정하였으며 주파수 변화에 따른 의존성은 출력을 10Hz, 1KHz, 100KHz로 변화시켜 측정하였다. 응답속도는 20°C MgCl₂·6H₂O 포화수용액이 33%의 상대습도를 보여주어 이에 평형을 이룬 감습시료를 20°C KCl 포화수용액(85% RH)으로 신속하게 옮기고 임피던스가 변화하는 시간으로 측정하였다.²⁾

결과 및 고찰

전극 재료는 일반적인 전자 집적회로에 사용되는 다공성 알루미늄 기판을 사용하였으며 여러 작용 조건에서 부식성이 없는 금을 전극으로 사용하였다. soldering pad는 금 전극과 땀납이 서로 접착성이 없기 때문에, 이를 용

이하게 할 수 있는 Ag-Pd 합금을 사용하였다. 5개의 bite를 가진 전극을 실크 인쇄한 후 소성공정을 거친 금 전극과 알루미늄 기판과의 접착강도는 매우 우수하였으며 금 전극의 두께는 8-13 μ m 사이이며 면저항은 0.05 Ω / \square 로 비교적 양호하였다.

감습성 고분자 전해질 막은 여러 종류의 4차 암모늄 염을 포함하는 메타크릴 단량체의 중합에 의하여 제조되었으며 단량체의 화학 구조에 따른 감습특성의 변화를 연구하기 위하여 다음과 같이 알킬(C₁, C₃, C₄, C₆, C₇, C₈, C₁₂), 벤질 그리고 2,2-diethoxyethyl기를 치환하여 합성하였다.



R: CH₃¹-, C₃H₇²-, C₄H₉³-, C₆H₁₃⁴-, C₇H₁₅⁵-, C₈H₁₇⁶-, C₁₂H₂₅⁷-.

PhCH₂⁸-, PhCH₂-(Cl)⁹-, -CH₂CH(OEt)₂¹⁰-, -(CH₂)₃N(CH₂)₂O-C(CH₃)₂¹¹

단량체의 합성은 4차 암모늄화를 촉진하기 위하여 극성이 큰 용매인 acetonitrile 용매 중 에서 진행하였으며, 반응 중 중합을 억제하기 위하여 하이드로퀴논을 사용하여 80% 이상의 수율로 얻었다. 감습막은 dimethyl sulfoxide(DMSO)에 일정한 무게의 단량체를 1-10을 용해하고 겔로나 고습시 고분자 전해질의 용해를 방지하기 위하여 가교제로서 1,3-bis(2-methacryloxy ethyl dimethyl ammonio) propane dibromide(11)를 사용하여 제조하였다. 여기서 사용한 가교제는 감습성 단량체와 유사한 디메타크릴 구조를 가져 반응성이 비슷하며 또한 구조 중 2개의 암모늄염을 가지고 있기 때문에 가교와 동시에 전도도에 같이 기여할 수 있다. 개시제로서는 366 및 254nm에서 광개시가 가능한 benzoin methyl ether를 사용하였으며 개시제 농도는 단량체의 3mole %를 사용하였다. 감습용액을 일정한 양으로 전극위에 도포하기 위하여 10 μ l의 양을 도포하여 중합하였을때 막의 도포 상태는 도포된 용액의 농도와 치환기의 종류에 따라 변화였다. 같은 비율의 가교제를 사용하였을때 알킬기의 사슬이 길어질수록 유연성이 증가하여 갈라짐이나 파열현상이 줄어들지만 알킬기가

C₁₂인 경우 측쇄의 소수성 결합에 의한 결정화가 진행되어 불투명하고 부서지기 쉬운 막이 형성되었으며, 농도가 큰 감습용액을 도포할시 막의 두께가 두꺼워져 균열 현상이 나타나고 심할 경우 파열이 발생하였다. 일반적으로 4차 암모늄염을 포함하는 단량체 치환체가 methyl, propyl기인 경우 중합한 후에 저농도의 용액 도포시에도 균열 현상이 일어나고 고농도 용액 도포시 막의 파열 현상이 일어난다.

그러나 hexyl, heptyl, octyl기 등과 같이 쇠의 길이가 길어지면 가소화 효과(plasticization effect)에 의하여 비교적 유연성이 증가하여 고농도 용액 도포시를 제외하고는 막의 상태는 깨끗하였다. 특히 2,2-diethoxy ethyl기를 포함하는 감습막은 접착력이 우수하였다. 감습막과 전극 사이의 접착력이 우수해야 저습과 고습의 반복 사이클에서 전기적 특성의 재현성이 나타나게 되는데 본 실험에서는 고

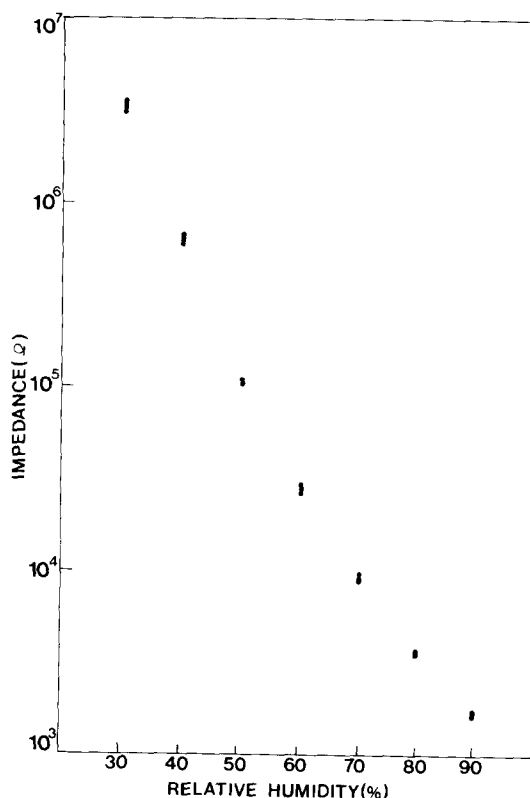


Fig. 2. The relative humidity dependence of impedance for the polymer obtained from methacryloxyethyl dimethyl benzyl ammonium chloride at 25 $^{\circ}$ C, 1KHz and 1volt.

농도를 제외하고는 접착력은 매우 우수하였다. 여러가지 단량체 염을 사용한 고분자 전해질로 이루어진 감습막들은 상대습도 대 임피던스의 의존성은 전압 1V, 온도 25°C 그리고 주파수 1KHz에서 측정하였다. 마이크로 주사기를 사용한 도포는 균일한 두께의 막이 형성되어 그림 2에 benzyl기를 포함한 4차 암모늄 단량체의 경우 5개 시료에 대한 감습특성을 보였다. 그 분포는 모두 $\pm 2\%$ RH의 범위내에 포함되고 있으며 30%, 60% 그리고 90% RH에서 임피던스는 각각 12.5M Ω , 11.5K Ω , 1.5K Ω 이며 비교적 좋은 직선관계를 보여주고 있다.

가교제의 농도가 증가하면 가교결합의 증가에 의하여 내수성은 크게 향상되지만 감습막 matrix 사이로 흡·탈착의 어려움 및 이온의 이동도가 감소하기 때문에 응답속도가 느리고 큰 임피던스 값을 갖게 된다.

본 실험에서는 가교제를 10% 정도 사용하

였을때 비교적 양호한 성질을 보여주어 이를 고정하여 실험하였다. 감습용액 중 단량체의 농도변화에 대한 임피던스 변화를 그림 3에 표시하였으며 감습성 단량체의 농도가 증가하면 임피던스는 점차적으로 감소함을 보여주고 있다. 이는 전극과 접촉하는 이온의 농도가 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

그러나 막의 두께가 증가하면 수분의 흡·탈착시 히스테리시스의 증가도 수반하게 된다. 그림 4에 농도 변화에 따른 히스테리시스의 변화를 보여주고 있는바 저농도의 경우 $\pm 2\%$ RH내의 값을 유지하고 있다. 일반적으로 막의 두께가 증가하면 임피던스는 감소하나 히스테리시스가 커지고 막의 표면에 많은 균열이 발생하고 파열되는 현상이 있기 때문에 단량체 용액속의 농도를 더 이상 증가시키기 곤란하였다. 그러나 농도가 작을 경우 히스테리시스는 매우 양호하였다.

4차 염을 포함하는 단량체의 알킬기 변화

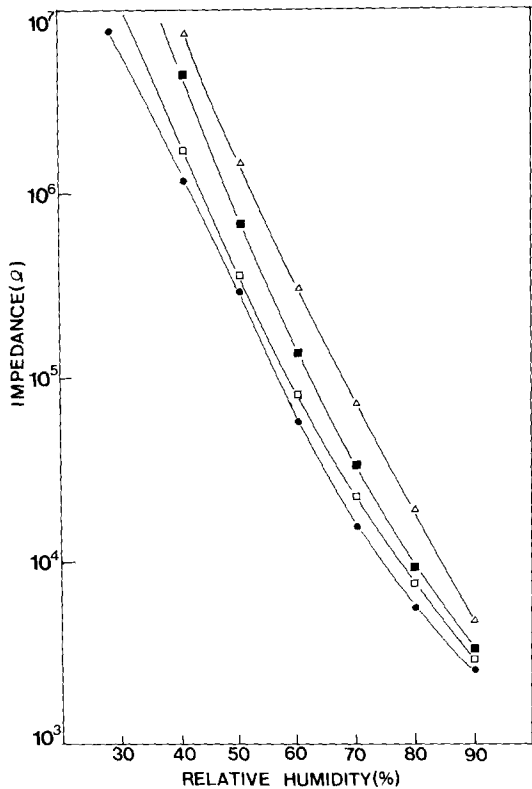


Fig. 3. The relative humidity dependence of impedance for the polymer obtained from (Δ) 0.8, (\blacksquare) 1.0, (\square) 1.5 and (\bullet) 2.0g of 4(C₆) in 10g of DMSO, at 25°C 1KHz and 1volt.

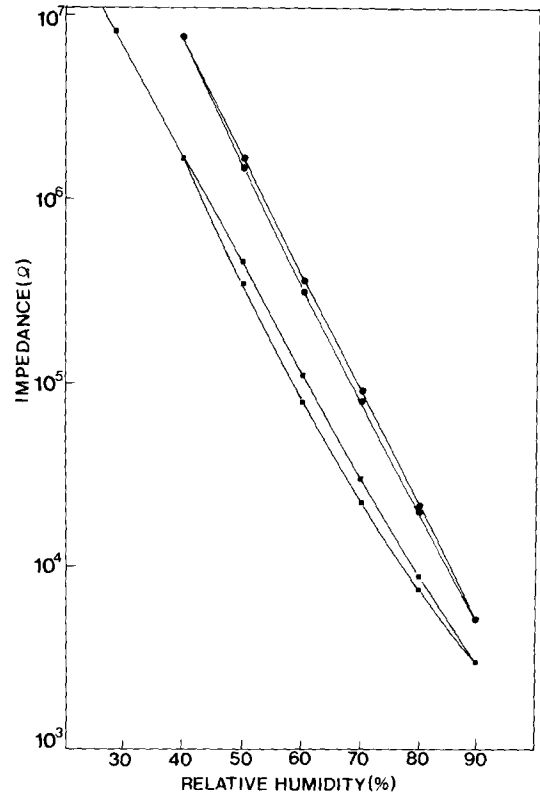


Fig. 4. The hysteresis of impedance for the polymer obtained from (\blacksquare) 1.5g and (\bullet) 0.8g of 4(C₆) in 10g of DMSO between absorption and desorption process at 25°C, 1KHz and 1volt.

에 의한 임피던스의 변화를 그림 5에 보였다.

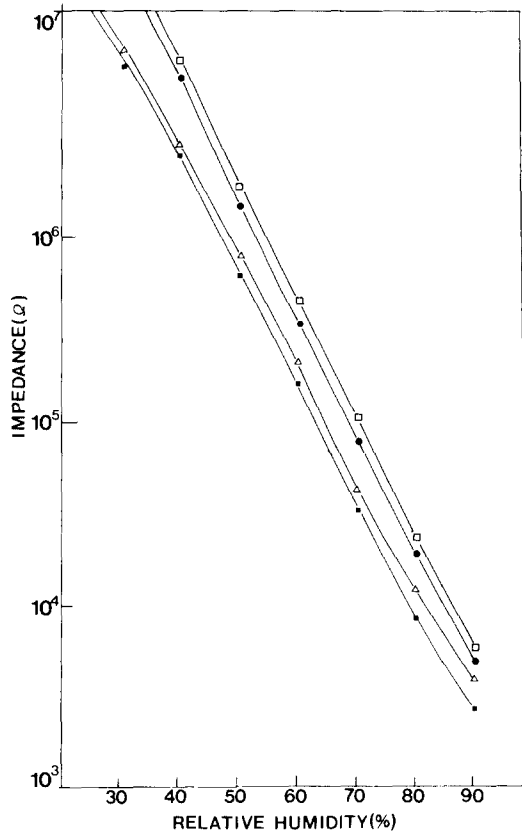


Fig. 5. The relative humidity dependence of impedance for the polymers obtained from (□) 6(C₆), (●) 4(C₄), (△) 3(C₃) and (■) 2(C₂) dimethyl methacryloxyethyl ammonium bromide at a concentration of 0.8g of monomer in 10g of DMSO at 25°C, 1KHz and 1volt.

알킬기의 길이가 증가함에 따라서 임피던스가 증가하고 있으며 이는 감습막 성분 중에서 소수성 부분인 알킬기의 증가에 따라 상대적으로 이온의 농도가 감소하여 발생하는 것으로 추정된다. 그러나 C₁₂의 경우 저농도로 도포한 것 이외에 결정화로 인하여 불투명한 막이 형성되며 시료간 오차도 커져서 그 이상의 긴 알킬기를 치환하는 것은 감습막으로는 부적당한 것임을 알 수 있었다. 대표적인 특성으로 hexyl, heptyl 그리고 octyl기를 포함하는 4차 암모늄염 단량체의 경우 30%, 60% 그리고 90% RH에서의 임피던스가 19MΩ, 280KΩ 그리고 5KΩ을 보여주며 막의 상태도 양호하여 감습 센서로서 적합한 특성을 보여주고 있다.

C₁과 C₃가 치환된 감습막의 경우 사슬이 작기 때문에 상대적으로 이온의 농도가 증가함에 따라 작은 임피던스를 보이며 수분의 흡·탈착의 속도가 좋지 못하여 가습과정과 제습과정의 히스테리시스가 크게 나타난다. 특히 막의 유연성이 감소하여 대부분 막에 균열이 가고 파열현상이 일어났다. Benzyl치환체의 경우 매우 안정되고 C₆~C₇의 치환체와 비슷한 경향을 보여주며 음이온이 염소 원자인 경우 원자 반경이 작고, 염소와 브롬 원자간 원자량 차이에 의한 단위 무게당 많은 이온을 포함하여 임피던스가 크게 감소됨을 보여준다.

2,2-diethoxy ethyl기를 포함하는 단량체는 C₆와 비슷한 감습 특성을 보여주나 좀 더 유연하고 안정한 막이 형성되었다. 감습막에 흡착된 물은 4차 암모늄 염을 해리하여 이온이 이동하는 바 온도가 증가하면 이동도가 증가하여 임피던스가 감소한다. 15°C, 25°C, 35°C에서 온

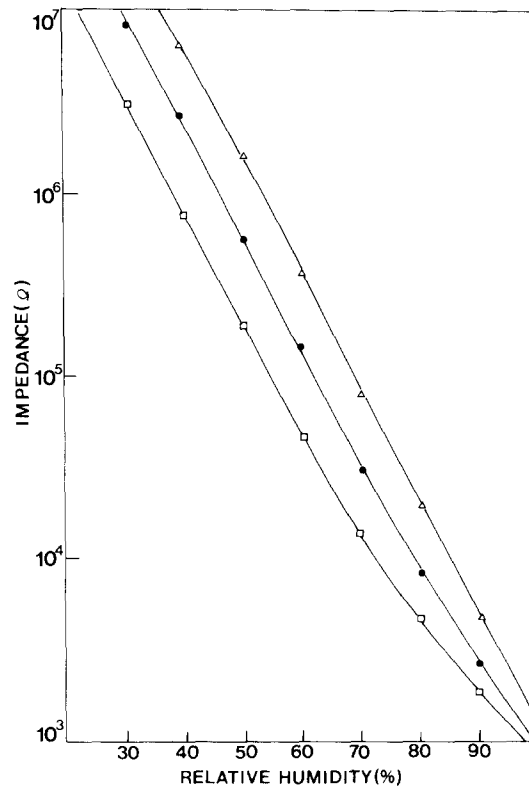


Fig. 6. The impedance dependence on the temperature for the polymer obtained from 2(C₂) at 15°C(△), 25°C(●) and 35°C(□), 1KHz and 1volt.

도 의존성을 그림 6에 표시하였다. 본 특성은 다른 염을 포함하는 감습재료에도 비슷한 양상이 나타나며 온도 의존성 계수는 $-0.42 \sim -0.45\% \text{ RH}/^\circ\text{C}$ 이다. 따라서 감습 소자로서 응용할시 온도 보상을 하여 그 신뢰성을 증가시킬 수 있다.

가해진 주파수에 대한 의존성은 100Hz, 1KHz 그리고 10KHz에서 각각 그림 7에 보여주고 있다. 습도 센서의 주파수 변화는 30% RH 이상에서 가해진 주파수에 따라 변화하는데 주파수가 작아지면 임피던스는 조금씩 증가하고 있다.

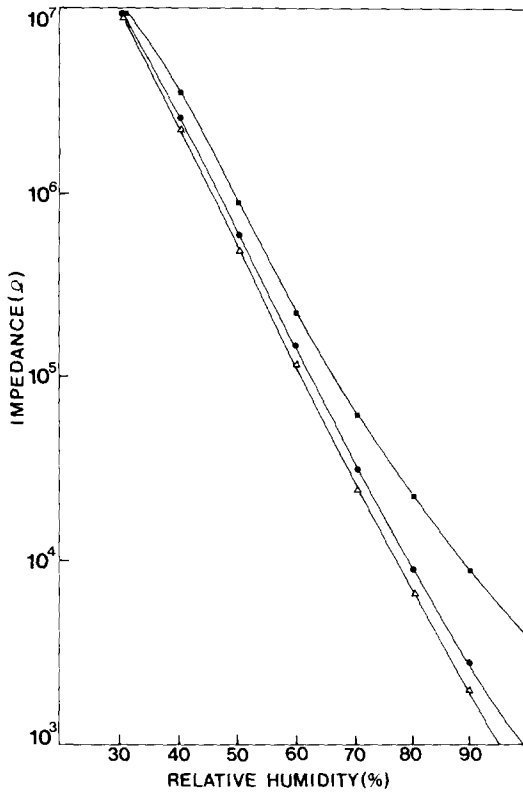


Fig. 7. The impedance dependence on the applied frequency of (■) 100Hz, (●) 1KHz and (△) 10KHz for the polymer obtained from $\underline{2}(C_3)$ at 25°C and 1volt.

습도 센서로서의 응답 속도는 그림 8에서 보는 바와 같이 도포된 감습막의 농도에 따라 조금씩 변화하고 있다. 그러나 33% RH에서 85% RH까지 변화속도는 약 35sec 정도에서 평형을 이루어 일정한 임피던스 값을 갖는바 응답특성이 양호함을 알 수 있다.

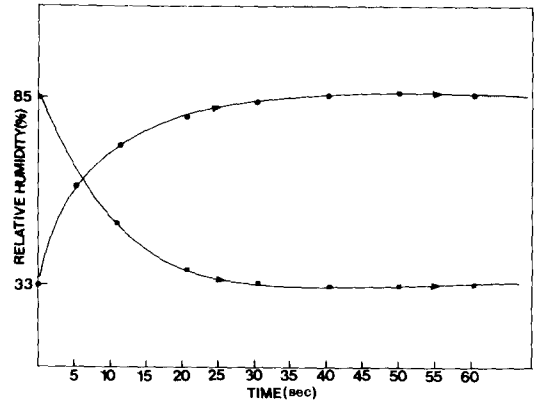


Fig. 8. Response characteristics of the polymer obtained from methacryloxyethyl dimethyl benzyl ammonium chloride : (●) absorption and (■) desorption process at 20°C .

결 론

감습성 막을 합성하기 위하여 N, N-dimethylaminoethyl methacrylate와 여러가지 알킬 할라이드와 반응하여 여러가지 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬, benzyl, 2,2-diethoxy ethyl기를 치환기로 가지는 4차 염화된 메타크릴레이트계 감습성 단량체를 합성하였으며 본 고분자 전해질의 습도특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 알킬기의 길이가 증가할수록 임피던스가 증가하였으며 막의 상태, 전극과의 접촉성을 고려할때 $C_6 \sim C_8$ 의 치환기를 가지는 감습성 단량체가 적합하였으며 30%, 60% 그리고 90%에서의 임피던스는 각각 19MΩ, 280KΩ, 5KΩ이었다.

2. 각 단량체로 얻어진 감습막의 온도 의존성 계수는 $-0.42 \sim -0.45\% \text{ RH}/^\circ\text{C}$ 이며 소자 임피던스는 주파수 의존성도 가지고 있어서 응용시 그 보상이 요구된다.

3. 33% → 85% 및 85% → 33% RH 변화시 응답 속도는 약 35sec인바 습도 센서로서 응용 가능성이 있었다.

*감사의 말씀 : 본 연구는 92년도 교육부 신소재 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌음.

참 고 문 헌

1. 材料と 水分 ハンドブシカ, 共立出版 151-167 (1968).
2. 温度計測 センサのマニコル, 温度計測 センサ研究会 編著, (1990).
3. M. Hijikigwa, S. Miyoshi, T. Sugihara and A. Jinda, Sensor and Actuators, 4, **307** (1983).
4. Y. Sakai, Y. Sadaoka and K. Ikeuchi, Sensor and Actuators, 9, **125** (1986).
5. P. H. Huang, Sensor and Actuators, 8, **23** (1985).
6. S. O. Tuki and Y. Dozen, Kobunshi Ronbunshu, 45 (7), **549** (1988).
7. J. S. Jo, M. S. Gong and I. Y. Lee, Polymer (Korea), 16, **266** (1992).
8. J. S. Jo, M. S. Gong and H. M. Lee, Proc. of STRC Meeting on Sensor Technology, 2 (10), **367** (1991).
9. Y. Sakai, Y. Sadaoka and Hukumoto, Sensor and Actuators, 13, **243** (1988).
10. Y. Sakai, Y. Sadaoka and M. Shimada, Sensor and Actuators, 16, **359** (1989).
11. Y. Sakai, Y. Sadaoka and M. Matsuguchi, J. Electrochem. Soc., 136, **171** (1989).