

Grzegorz JASIŃSKI¹, Bogdan CHACHULSKI², Piotr JASIŃSKI¹, Antoni NOWAKOWSKI¹¹ POLITECHNIKA GDAŃSKA, WYDZIAŁ ELEKTRONIKI, TELEKOMUNIKACJI I INFORMATYKI, KATEDRA INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ² POLITECHNIKA GDAŃSKA, WYDZIAŁ CHEMICZNY, KATEDRA INŻYNIERII CHEMICZNEJ I PROCESOWEJ**Polimerowe czujniki wilgotności na bazie polietylenoiminy****Mgr inż. Grzegorz JASIŃSKI**

Absolwent Wydziału Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej (2001). Obecnie asystent w Katedrze Inżynierii Biomedycznej. Zainteresowania obejmują konstrukcję oraz badania ceramicznych i polimerowych czujników wilgotności, czujników gazów toksycznych, ze szczególnym uwzględnieniem czujników gazu na bazie elektrolitów stałych.

e-mail: gregor@biomed.eti.pg.gda.pl**Dr inż. Piotr JASIŃSKI**

Adiunkt na Wydziale Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej. Prowadzi badania naukowe w zakresie monitoringu powietrza oraz urządzeń do konwersji energii. Prace obejmują konstrukcję i badania czujników gazów toksycznych, czujników wilgotności oraz tlenkowych ogniw paliwowych.

e-mail: pijas@eti.pg.gda.pl**Dr inż. Bogdan CHACHULSKI**

Adiunkt w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Jego aktualne zainteresowania to konstruowanie amperometrycznych czujników gazowych zanieczyszczeń atmosfery oraz ceramicznych i polimerowych czujników wilgotności.

e-mail: bach@chem.pg.gda.pl**Prof. dr hab. inż. Antoni NOWAKOWSKI**

Kierownik Katedry Inżynierii Biomedycznej na Wydziale Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej. Jego zainteresowania obejmują zagadnienia związane z biocybernetyką i inżynierią biomedyczną, pomiarami wielkości nieelektrycznych, monitoringiem środowiska, sensorami, nieinwazyjną diagnostyką medyczną oraz monitoringiem wody i powietrza.

e-mail: antowak@biomed.eti.pg.gda.pl**Streszczenie**

Przedstawiono wyniki badań nad polimerowymi czujnikami wilgotności na bazie polietylenoiminy (PEI). PEI jest rozpuszczalną w wodzie poliaminą. Praktyczne wykorzystanie PEI możliwe jest po ograniczeniu jej rozpuszczalności w wodzie. W pracy opisano metody chemicznej modyfikacji filmu polimerowego, jak również stosowane rozwiązania konstrukcyjne, mające na celu poprawę trwałości i właściwości metrologicznych czujników wilgotności. Główną metodą określania parametrów czujników jest pomiar ich widm impedancyjnych.

Słowa kluczowe: czujnik wilgotności, polietylenoimina, sieciowanie polimerów, pomiary impedancji.

Investigation of polymer humidity sensors based on polyethyleneimine**Abstract**

Properties of polymer humidity sensors based on polyethyleneimine (PEI) are presented. PEI is a water-soluble polyamine. Water resistance improvement is required for a practical usage of this material. Influence of various polymeric film chemical modification methods, as well as various sensor construction improvements on the sensor stability, durability and performance has been investigated. Basic sensors properties are characterised by impedance spectroscopy.

Keywords: humidity sensor, polyethyleneimine, cross-linking of polymers, impedance measurements.

1. Wprowadzenie

Wilgotność powietrza jest obecnie jedną z częściej mierzonych wielkości nieelektrycznych. Potrzeba znajomości wilgotności dotyczy wielu dziedzin życia. Wilgotność jest ważnym czynnikiem decydujących o naszym samopoczuciu w pracy, domu lub też w samochodzie [1]. Gdy powietrze jest nasycone zbyt dużą ilością pary wodnej odczuwamy duży dyskomfort. Zbyt suche powietrze z kolei powoduje równie nieprzyjemne efekty i niekorzystnie wpływa na zdrowie. Wilgotność odgrywa też znaczną rolę w przemyśle, odpowiednio niskiej wilgotności wymagają procesy produkcyjne, np. układów scalonych, a przy hodowli

niektórych roślin wymagana jest odpowiednio wysoka wilgotność. Kontrola wilgotności wymagana jest m.in. w trakcie przechowywania żywności, w inkubatorach, w sterylizatorach, w metalurgii, w respiratorach, w suszarniach oraz w szklarniach.

Znanych jest wiele metod pomiaru wilgotności powietrza [2-4]. Różnią się one rodzajem wykorzystanego zjawiska fizyczno-chemicznego, typem sygnału wyjściowego, zakresem możliwych do zmierzenia wilgotności oraz wieloma parametrami statycznymi i dynamicznymi. Najszerszy obszar potencjalnych zastosowań mają jednak metody bazujące na czujnikach z elektrycznym sygnałem wyjściowym, najczęściej w postaci rezystancji lub pojemności. Warstwą czynną takich czujników, zmieniającą pod wpływem wilgotności swoje właściwości, jest zwykle porowata ceramika lub film polimerowy. Szczególnie szeroko stosowane są czujniki na bazie polimerów, ze względu na swoje zalety, przede wszystkim prostotę i niski koszt w masowej produkcji [5]. Mimo sporego postępu w pracach nad technologią wytwarzania tego typu czujników, nie są one pozbawione wad. Głównym problemem pozostaje ich niska trwałość, szczególnie przy dużych zmianach wilgotności lub pod bezpośrednim działaniem wody. Stąd też prowadzonych jest wciąż wiele prac mających na celu poprawę właściwości tej grupy czujników.

Polimerowe czujniki wilgotności bazują na zmianach właściwości fizycznych polimeru pod wpływem zawartej w nim wody. Zmiany wilgotności powodują adsorpcje lub desorpcje wody w wyniku dyfuzji związanej z gradientem koncentracji. Po osiągnięciu stanu równowagi ilość wody w polimerze jest proporcjonalna do wilgotności względnej (rh). Największy wpływ na równowagę sorpcyjną i szybkość jej ustalania się mają hydrofilowe lub hydrofobowe właściwości polimeru, z którego wykonany jest czujnik. Właściwości te decydują o parametrach użytkowych czujnika wilgotności, a w szczególności jego trwałości i odporności mechanicznej. Dążenie konstruktorów do otrzymania materiału polimerowego o dużej odporności na działanie mgły i ciekłej wody, charakteryzującego się jednocześnie wysoką czułością, zaowocowało opublikowaniem licznych prac, w których wykorzystano różnorodne materiały polimerowe [6-7]. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań czujników wilgotności na bazie modyfikowanej chemicznie polietylenoiminy (PEI).

2. Budowa czujników

Badania polimerowych czujników wilgotności na bazie PEI obejmowały dwa podstawowe typy konstrukcji czujników: bez podłoża oraz z podłożem. Podstawowym etapem na drodze przygotowania obu typów czujników była odpowiednia preparatyka filmu polimerowego. W zależności od przyjętego typu czujnika, na otrzymany film polimerowy nanoszone mogą być elektrody lub film polimerowy nakładany może być na podłoże z naniesionymi wcześniej elektrodami grzebieniowymi.

2.1. Przygotowanie filmu polimerowego

PEI jest rozpuszczalną w wodzie poliaminą. Praktyczne wykorzystanie PEI do budowy czujników wilgotności możliwe jest po ograniczeniu jej rozpuszczalności w wodzie poprzez chemiczne modyfikacje. W tym celu PEI można poddać procesowi sieciowania oraz alkiłowania.

Jako bazowego substratu wykonywanych czujników użyto dostępnego w handlu wodny roztwór PEI o stężeniu wagowym 50%. Podstawową modyfikację polimeru przeprowadzono poprzez sieciowanie. Sieciowanie PEI przeprowadzono używając trzech podstawowych czynników sieciujących:

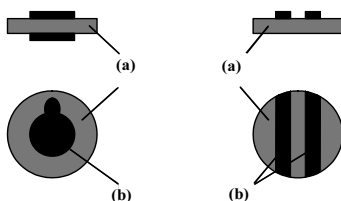
- α,ω -dichlorowcoalkanów, przykładowo takich jak: 1,2-dibromoetanem (DBE), 1,2-dichloroetan (DCE), bis-[2-(2-chloroetoksy)etyl]eter (B22CEEE),
- eteru diglicydyłowego 1,4-butanodiolu (BDDGE),
- eteru diglicydyłowego glikolu etylenowego (EGDGE).

Przewodności otrzymanych filmów były często bardzo niskie. W celu zwiększenia przewodności dodatkowo dodawano chlorek trójmetyloamoniowoglicydyłowego (GTMAC) i alkiłowano przy pomocy bromku etylu (EB).

W dużym uproszczeniu procedura przygotowania filmu polimerowego polega na odpowiednim mieszaniu, często w podwyższonej temperaturze, kilku podstawowych składników: polimeru (PEI), rozpuszczalnika (etanol lub dimetylosulfotlenek - DMSO), czynnika sieciującego oraz dodatkowych czynników wpływających na przewodność, doprowadzając roztwór do żelowania. Istotnym parametrem syntezy filmu są ilości lub stężenia użytych substratów. Często małe zmiany w proporcjach substratów miały duży wpływ na właściwości mechaniczne, chłonność wody oraz przewodności otrzymanych filmów. Szczegóły procesu chemicznego można znaleźć w naszych wcześniejszych pracach [8-10].

2.2. Konstrukcja czujników bez podłoża

W przypadku czujników bez podłoża alundowego elementem mechanicznie stabilizującym konstrukcję czujnika jest krążek wycięty z filmu polimerowego. Na powierzchnie krążka z polimeru nanoszone są metodą napyłania próżniowego elektrody złote o odpowiednim kształcie (rys. 1).



Rys. 1. Czujnik bez podłoża w wersji pojemnościowej (po lewej) i rezystancyjnej (po prawej): (a) – polimer; (b) – elektrody

Fig. 1. Capacitive (left) and resistive (right) type sensor without support: (a) – polymer; (b) – electrodes

Czujniki przygotowane były w dwóch podstawowych konfiguracjach, pojemnościowej (duże kolisty elektrody po obu stronach płaszczyzny krążka) i rezystancyjnej (równoległe płaskie elektrody po jednej ze stron krążka). Wadą czujników bez podłoża jest ich niska stabilność mechaniczna.

2.3. Konstrukcja czujników z podłożem

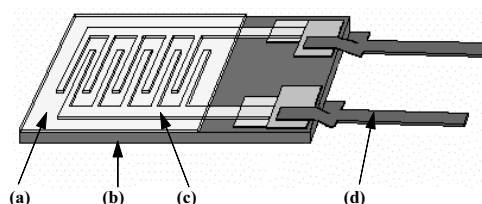
Czujnikami zapewniającymi odpowiednie wsparcie mechaniczne są czujniki z podłożem. W ramach prowadzonych badań wykorzystano dwa typy podłoży w postaci:

- płytek alundowych z porowatego Al_2O_3 ,
- obwodów drukowanych PCB z laminatu papierowo-fenolowego (FR2) lub szklano-epoksydowego (FR4).

Podłoża alundowe wykonano w postaci płytek o grubości 0,25 mm z naniesionymi metodą sitodruku elektrodami „grzebieniowymi”. W zależności od czujnika użyto elektrod złotych lub złoto-rutenowych. Odstęp pomiędzy elektrodami ustalono na 0,20 mm, 0,15 mm lub 0,10 mm. Podłoża te zostały wykonane w ramach współpracy z Wydziałem Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej.

Podłoża z laminatu PCB wykonano w sposób typowy dla obwodów drukowanych. Odstęp pomiędzy elektrodami przyjęto 0,15 mm. Użyto elektrod miedzianych oraz elektrod miedzianych połączonych lub ocynowanych.

Budowę czujnika z podłożem przedstawia rys. 2. Jest to typowy czujnik rezystancyjny.



Rys. 2. Czujnik z podłożem: (a) – film polimerowy; (b) – podłoże; (c) – elektrody; (d) – wyprowadzenia

Fig. 2. Alumina supported sensor: (a) – polymer film; (b) – support; (c) – electrodes; (d) – connections

Przygotowanie czujnika obejmowało naniesienie cienkiej warstwy polimeru na powierzchnie uprzednio starannie oczyszczonego podłoża z elektrodami. Podłoże częściowo zanurzano w doprowadzonym do początku żelowania, syropowatym roztworze PEI oraz czynnika sieciującego i rozpuszczalnika (metoda dip-coating). Po wyjęciu płytki z roztworu zawieszano ją pionowo, elektrodami do dołu. Nadmiar swobodnie spływającego poniżej poziomu elektrod roztworu usuwano bibułą. Dla części czujników procedurę tą powtarzano, nanosząc w ten sposób kilka warstw polimeru na czujnik. Następnie płytki umieszczano w ciepłym strumieniu powietrza na czas około 30 minut. Podczas tej operacji proces sieciowania zostaje zakończony, zaś nadmiar rozpuszczalnika ulega odparowaniu.

3. Stanowisko pomiarowe

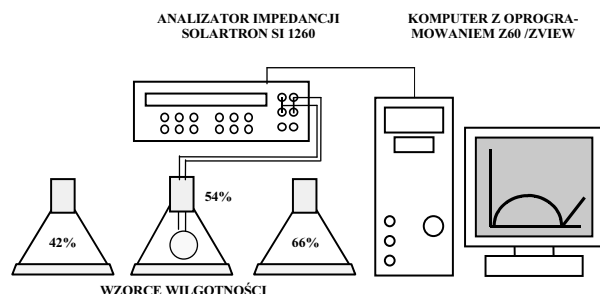
Uproszczony schemat blokowy układu pomiarowego przedstawiono na rys. 3.

Pomiary parametrów czujnika, przy różnych wartościach wilgotności względnej, wykonano z użyciem roztworów higrostatycznych, będących nasyconymi roztworami wodnymi określonych soli. Użyto 8 kolb, w których powietrze miało wilgotności względne: 20%, 33%, 42%, 54%, 66%, 76%, 86% i 97%. Pomiary przeprowadzono w warunkach kontrolowanej temperatury (23°C).

Wykonane wcześniej pomiary charakterystyk czasowych przy skokowej zmianie wilgotności [8] pozwoliły na określenie czasu niezbędnego do ustabilizowania się warunków pomiaru. Przyjęto (z dużym nadmiarem), że po 20 minutach od momentu umieszczenia czujnika w kolbie o danej wilgotności względnej zostaje osiągnięty stan równowagi pomiędzy czujnikiem a otaczającym go powietrzem.

Pomiary widm impedancyjnych przeprowadzono przy użyciu analizatora impedancji SI 1260 firmy Solartron w zakresie częstotliwości od 0,1 Hz do 1 MHz sygnałem o amplitudzie 20 mV.

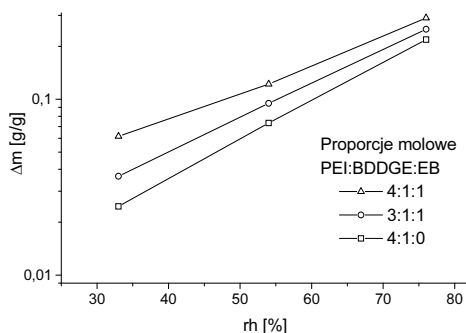
Automatyzację procesu pomiarowego zapewnia komputer PC z zainstalowanym oprogramowaniem Z60/ZView [11].



Rys. 3. Stawisko pomiarowe
Fig. 3. Measuring stand

4. Wyniki pomiarów

Zdolność filmów polimerowych do adsorbowania zawartej w powietrzu pary wodnej określić można badając zależności względnego przyrostu masy filmu polimerowego wywołanego adsorpcją pary wodnej od wilgotności względnej (rys. 4). Opierając się na tych badaniach możliwy jest wybór kompozycji polimeru zapewniającej najlepszy kompromis pomiędzy dobrą stabilnością mechaniczną, a dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi wody. W przypadku polimeru przygotowanego na bazie PEI, BDDGE i EB, film o kompozycji 4:1:1 był w stanie zaabsorbować największą ilość wody (do 30% swojej masy) jednocześnie nie wykazując zmian lub uszkodzeń po zanurzeniu w wodzie.

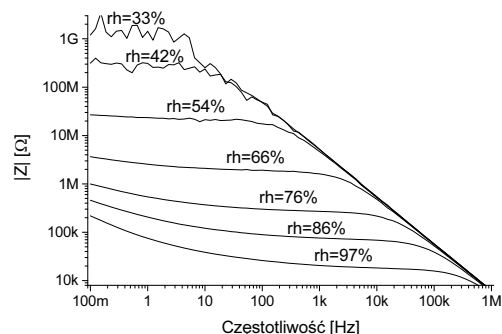


Rys. 4. Średni przyrost masy w wyniku absorpcji wody w przeliczeniu na 1g polimeru
Fig. 4. Average mass gain as a result of water absorption with respect to 1 g of polymer

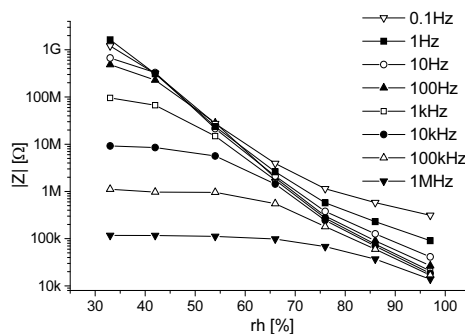
Przykładowe charakterystyki Bodego (zależności modułu impedancji w funkcji częstotliwości) wybranego czujnika wilgotności (kompozycja PEI:BDDGE:EB w proporcjach 4:1:1) przygotowanego na podłożu alundowym przedstawiono na rys. 5. Dla najniższych wartości wilgotności (rh równe 42% lub 33%) zmierzone krzywe są „zaszumione”. Wynika to z ograniczonego zakresu pomiarowego zastosowanego miernika. Zakres częstotliwości od 10 Hz do 100 Hz jest najbardziej odpowiedni do pomiarów wilgotności, ponieważ w tym zakresie częstotliwości zależność modułu impedancji od rh jest prawie liniowa w skali log-lin, co dodatkowo zostało zilustrowane na rys. 6. W wybranym zakresie częstotliwości czujnik jest bardzo czuły, wartość modułu impedancji zmienia się o ponad 4 rzędy wielkości przy zmianie wilgotności względnej z 33% do 97%.

Czujniki przygotowane z wykorzystaniem podłoży alundowych zapewniają doskonałą przyczepność filmom polimerowym. W niektórych zastosowaniach przeszkodą w szerokim zastosowaniu tego typu czujników może być jednak ich stosunkowo wysoki koszt. W wielu przypadkach struktury czujnikowe przygotowane

na bazie laminatu PCB mogą być zadawalającą, a jednocześnie znacznie tańszą alternatywą. Dodatkowo, czujniki takie zapewniają możliwość łatwej integracji czujnika z elementami elektronicznymi, co ma duże znaczenie praktycznie (czujnik i układ elektroniczny mogą znajdować się na jednej płytce PCB).

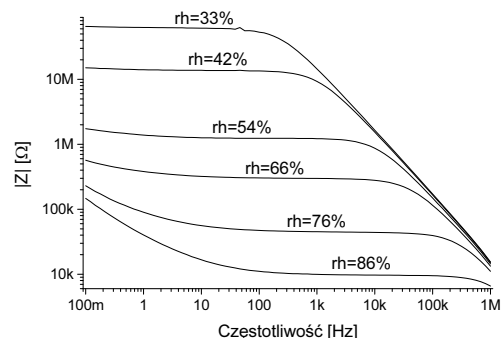


Rys. 5. Charakterystyki Bodego czujnika o kompozycji PEI:BDDGE:EB 4:1:1 dla różnych wartości rh
Fig. 5. Bode plots of sensor with 4:1:1 PEI:BDDGE:EB composition for different relative humidity values



Rys. 6. Moduł impedancji wyznaczony dla wybranych częstotliwości
Fig. 6. Module of impedance determined for various frequencies

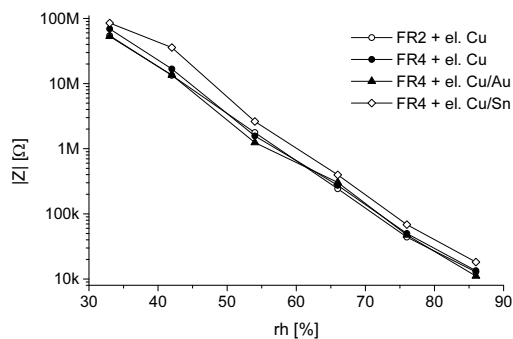
Na rys. 7 zamieszczono przykładowe charakterystyki Bodego czujnika z podłożem w postaci laminatu PCB. Film polimerowy miał kompozycje podobną do prezentowanego wcześniej czujnika z podłożem alundowym. Czujnik ten ma zbliżoną czułość do czujnika opisanego powyżej. Użyteczny zakres częstotliwości mieści się w zakresie od 10 Hz do 1 kHz.



Rys. 7. Charakterystyki Bodego czujnika z podłożem z laminatu FR4 dla różnych wartości rh
Fig. 7. Bode plots of FR4 laminate supported sensor for different relative humidity values

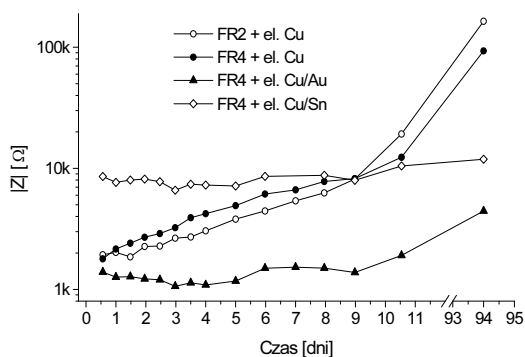
Porównanie wpływu rodzaju laminatu PCB oraz typu elektrod na właściwości metrologiczne czujnika ilustruje rys. 8. Jak widać dla wybranej z optymalnego zakresu działania czujnika częstotli-

wości przebieg zależności modułu impedancji w funkcji wilgotności dla badanych czujników jest zbliżony. Wybór zarówno różnych materiałów podłoża, jak i rodzaju elektrod nie wpływa znacząco na właściwości czujnika.



Rys. 8. Odpowiedź czujników dla różnych wartości rh ($f=100\text{Hz}$)
Fig. 8. Sensors response to different relative humidity values ($f=100\text{Hz}$)

W celu zbadania pełnej przydatności czujników z podłożem z laminatu PCB przeprowadzono długotrwałe testy w warunkach dużej wilgotności. Czujniki zostały umieszczone w kolbach o wilgotności 97%. Przez trzy miesiące mierzona była wartość modułu impedancji badanych czujników dla wybranej wartości częstotliwości (rys. 9). W przypadku czujników z elektrodami miedzianymi po pewnym czasie obserwowany jest systematyczny wzrost impedancji. Związane może to być z pogarszającą się przyczepnością filmu polimerowego do podłoża oraz z korozją elektrod, co potwierdza zielonkawy nalot na elektrodach. Długoterminową stabilnością charakteryzują się czujniki z elektrodami pozłoczonymi lub ocynowanymi. W przypadku czujników ocynowanych zmiany wartości modułu impedancji w czasie są minimalne. Czujnik ten jednak charakteryzuje się wartością modułu impedancji o rząd wielkości większą od pozostałych czujników. Związane to może być ze słabym kontaktem pomiędzy filmem polimerowym a ocynowanymi elektrodami. Dla czujnika z elektrodami pozłacanymi obserwowane są niewielkie zmiany modułu impedancji. Na powierzchni czujnika obserwowane są niewielkie ślady korozji. Oznacza to, że cienka warstwa złota nie stanowi wystarczająco dobrej ochrony elektrod przez degradacją w warunkach długotrwałego narażenia na działanie bardzo dużych wilgotności.



Rys. 9. Stabilność czujników w wilgotności 97% ($f=100\text{Hz}$)
Fig. 9. Stability of the sensors in relative humidity of 97% ($f=100\text{Hz}$)

5. Podsumowanie

Przedstawiono wyniki badań nad polimerowymi czujnikami wilgotności na bazie polietylenoiminy. PEI poddawana była różnego rodzaju modyfikacjom chemicznym, które obejmowały między innymi sieciowanie i alkirowanie. Badania te doprowadzi-

ły do wykonania i przebadania czujników wilgotności różniących się zarówno materiałem podłoża, materiałem i konfiguracją elektrod, jak i grubością i kompozycją filmu polimerowego.

Główną metodą określania parametrów czujników był pomiar ich widm impedancyjnych. Na podstawie otrzymanych zależności modułu impedancji w funkcji częstotliwości możliwe jest określenie optymalnego zakresu częstotliwości, dla którego zmiany modułu wraz ze zmianami wilgotności są liniowe (w skali log-lin). Pozwala to na praktycznie wykorzystanie czujnika przy pomiarze tylko na jednej, wybranej częstotliwości przy zachowaniu możliwości dokładnego pomiaru wilgotności [12].

Czujniki wilgotności z materiałem czułym w postaci polimeru do długotrwałego i stabilnego działania potrzebują zapewnienia odpowiedniej mechanicznej trwałości. Właściwość tę posiadają czujniki z podłożem alundowym. Tańszą alternatywą czujników na bazie podłoża alundowego mogą być czujniki przygotowane z wykorzystaniem laminatu PCB. Warunkiem poprawnej pracy czujnika w dłuższym okresie czasu jest jednak ocynowanie miedzianych elektrod takiego czujnika.

Istotny wpływ na właściwości czujników ma sposób przygotowania filmu polimerowego, a zatem właściwy dobór stężeń poszczególnych substratów, ich rodzaj oraz właściwa preparatyka. W przypadku badanych czujników otrzymanie czujnika o pożądanych właściwościach metrologicznych związane jest z kompromisem pomiędzy odpornością filmu na działanie wody, a wartością przewodności elektrycznej. Wśród badanych czujników najlepszymi właściwościami charakteryzowały się czujniki usieciowane BDDGE i EGDGE po dodaniu GTMAC zwiększającego przewodność warstwy filmu polimerowego.

6. Literatura

- [1] Z. Kabza, K. Kostyrko, S. Zator, A. Łobzowski, W. Szkolnikowski: Regulacja mikroklimatu pomieszczenia, Agenda Wydawnicza PAK, Warszawa, 2005.
- [2] N. Yamazoe, Y. Shimizu: Humidity sensors: Principles and applications. Sensors and Actuators, Vol. 10, 379-398, 1986.
- [3] B. M. Kulwicki: Humidity Sensors. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 74, 697-708, 1991.
- [4] C.-Y. Lee; G.-B. Lee: Humidity Sensors: A Review, Sensor Letters, Vol. 3, No. 1-4, 1-15, 2005.
- [5] G. Harsányi: Polymer Films in Sensor Applications, Technomic Publishing, Lancaster, 1995.
- [6] Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi: Humidity sensors based on polymer thin films. Sensors and Actuators B, Vol. 35, Iss. 1-3, 85-90, 1996.
- [7] B. Adhikari, S. Majumdar: Polymers in sensor. Applications. Progress in Polymer Science, Vol. 29, 699-766, 2004.
- [8] G. Jasiński: Konstrukcja i badania grubowarstwowych czujników wilgotności. Praca dyplomowa, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2001.
- [9] B. Chachulski, P. Jasinski, G. Jasinski: The influence of the choice of the cross-linking agent on the electrical properties of polyethyleneimine-based humidity sensors. Proceedings. SPIE, Vol. 5124, 138-143, 2003.
- [10] B. Chachulski, D. Faleta, J. Gebicki, P. Jasinski, G. Jasinski, A. Nowakowski: Investigations of a new humidity sensor with polymer film. Proceedings. SPIE, Vol. 6348, 63480D/1-8, 2006.
- [11] Z60/ZView – Impedance/Gain Phase Graphing and Analysis Software. Scribner Associates, Inc., Charlottesville, Virginia.
- [12] T. Zajt, G. Jasiński, B. Chachulski: Metody badania właściwości fizycznych polimerowych czujników wilgotności. Elektronizacja, Nr 6, 21-24, 2002.