

## 누액방지형 하이드로젤형 흡습제의 제조와 특성 연구

이종인\*\*\* · 윤재욱\*\* · 박수정\*\* · 박인서\*\* · 박정욱\*\* · 우인선\*\* · 차성경\*\* · 남병욱\*\*<sup>†</sup> · 배진우\*\*\*<sup>†</sup>

\*한국기술교육대학교 미래융합공학전공, \*\*한국기술교육대학교 응용화학공학과  
(2021년 2월 2일 접수, 2021년 3월 19일 수정, 2021년 3월 29일 채택)

## Preparation and Characterization on Leak-Proof Hydrogel-Based Desiccants

Jong In Lee\*\*\*, Jaekuk Yoon\*\*, Sujeong Park\*\*, In Seo Park\*\*, Jeong Uk Park\*\*,  
Insun Woo\*\*, Sung Kyung Cha\*\*, Byeong Uk Nam\*\*<sup>†</sup>, and Jin Woo Bae\*\*\*<sup>†</sup>

\*Future Convergence Engineering, Korea University of Technology and Education,  
1600, Chungjeol-ro, Byeongcheon-myeon, Cheonan 31253, Korea

\*\*Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education,  
1600, Chungjeol-ro, Byeongcheon-myeon, Cheonan 31253, Korea

(Received February 2, 2021; Revised March 19, 2021; Accepted March 29, 2021)

**초록:** 해상무역의 발달로 다양한 제품들의 해상운송이 증가하고 있다. 수분에 민감한 제품들은 이 과정에서 많은 양의 습기에 노출되어 고장이 발생한다. 흡습제는 이러한 습기를 제거하기 위해 사용되며, 흡습제로 조해성 이온염을 많이 사용하고 있다. 하지만, 이들은 습기를 흡습하여 물을 형성하는데 이러한 물이 누액될 경우 제품의 부식을 일으켜 금전적인 손실을 초래한다. 본 연구에서는 수분을 흡습하면서도 누액 문제를 해결하기 위해서 조해성이 우수한 calcium chloride(CaCl<sub>2</sub>) 또는 magnesium chloride(MgCl<sub>2</sub>)의 이온염에 치환도가 서로 다른 carboxymethyl cellulose(CMC) 고분자를 도입하여 하이드로젤형 흡습제를 제조하였다. 하이드로젤형 흡습제는 물리적 가교를 통해서 이온염의 함량이 많을수록, 조해성이 우수할수록, CMC의 치환도가 낮을수록 더 높은 수분 흡습률을 보였지만, 점도는 감소되는 경향을 보였다. 또한 이러한 특성들은 이온염에 따라 변화하는 pH에 영향을 받은 것으로 알 수 있었다.

**Abstract:** Maritime transport of various products has been increased with developing seaborne trade. Moisture-sensitive products are exposed to a large amount of moisture during transport and broken down. Ionic salts having deliquescence often used as a desiccant for moisture removal. Although ionic salts produce water by moisture absorption, the leak of ionic salt-based aqueous solution seriously disrupts the products, resulting in financial loss. In this study, hydrogel-based desiccants showing simultaneous leak-proof and high moisture absorption ratio were prepared by calcium chloride (CaCl<sub>2</sub>) or magnesium chloride (MgCl<sub>2</sub>) exhibiting deliquescence with carboxymethyl cellulose (CMC) having different degree of substitution. Moisture absorption ratio of the hydrogel-based desiccants depended on the kind and the content of the deliquescent ionic salts and the substitution degree of CMC because they decide to make the physical crosslinking. However, viscosity of the hydrogel-based desiccants inversely decreased with increasing moisture absorption ratio. Also, pH changes depend on the sort of the deliquescent ionic salts and strongly affects the moisture absorption ratio and viscosity.

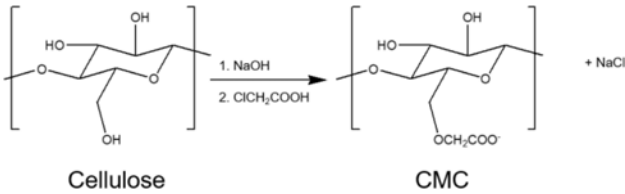
**Keywords:** deliquescence, hydrogel-based desiccant, physical crosslinking, moisture absorption ratio, viscosity.

## 서 론

해상무역이 발달함에 따라 다양한 제품들의 해상운송이 증

가하고 있다.<sup>1,2</sup> 이에 따라 수분에 민감한 제품들은 적도 지방과 같이 고온다습한 환경을 통과할 때 많은 양의 습기에 노출되어 제품에 문제가 발생한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 우수한 조해성으로 주변 환경의 습기를 제거할 수 있는 흡습제를 사용할 수 있다. 흡습제의 원료에는 조해성이 우수한 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH), 수산화칼륨(potassium hydroxide, KOH), 염화칼슘(calcium chloride,

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
bunam@koreatech.ac.kr, ORCID<sup>®</sup> 0000-0001-5248-7349  
jwbae@koraetech.ac.kr, ORCID<sup>®</sup> 0000-0001-7166-9201  
©2021 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.



Scheme 1. Reaction path from cellulose to carboxymethyl cellulose.

CaCl<sub>2</sub>), 염화마그네슘(magnesium chloride, MgCl<sub>2</sub>) 등의 이온염이 있다.<sup>3-5</sup> 하지만, 이러한 이온염들은 수분을 흡습하여 액체가 되기 때문에 액체를 채울 수 있는 용기가 필요하고 이로 인해 공간적인 제약이 존재한다. 또한 이온염들이 일정 수준 이상으로 수분을 흡습할 경우, 다량의 물이 생성됨에 따라 누액 문제가 발생할 수 있다.<sup>6</sup> 이렇게 누액이 발생하면 금속이나 전자제품 등을 부식시킬 수 있어 금전적인 손실을 초래한다.

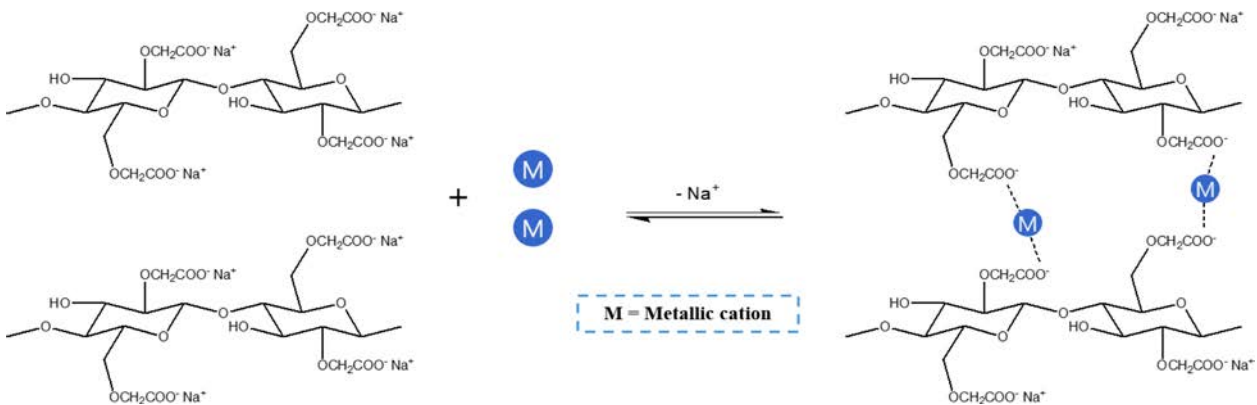
이러한 누액 문제에 대한 피해를 개선하기 위해 수분 흡습률이 우수하면서도, 액체가 흐르지 않는 흡습제의 개발이 필요하다. 본 연구에서는 이를 위해 조해성이 우수한 이온염에 carboxymethyl cellulose(CMC) 고분자를 도입하였다. CMC는 자연에 풍부하게 존재하는 셀룰로오스의 유도체로서 값이 저렴하고 독성이 없으면서도 우수한 수분 흡수능을 보이며 물에 쉽게 용해되는 특성을 갖고 있다.<sup>7-9</sup> CMC가 물에 용해되면 음전하 간의 반발력으로 고분자 사슬이 넓게 펼쳐짐에 따라 용매의 움직임에 방해한다. 이렇게 CMC는 많은 양의 물을 흡수하면서, 점도가 증가된 하이드로젤을 형성한다. 이 하이드로젤은 Scheme 1의 CMC 합성 경로에서 볼 수 있듯이 셀룰로오스의 수산화 작용기가 카르복시메틸기로 치환된 정도를 나타내는 치환도(degree of substitution, DS), 그리고 용액의 pH에 따라 수분 흡수능과 점도에 영향을 미친다.<sup>10,11</sup> Scheme 2는 CMC의 친수성 음이온이 조해성 이온염의 금속 양이온과 정전기적 인력에 의한 물리적 가교를 통해 수용액에서 녹지 않고 형태를 유지시킬 수 있는 3차원 망상구조의

형성 메커니즘을 보여준다.<sup>12,13</sup> 이때 CMC에 존재하는 COO<sup>-</sup> 작용기는 음전하를 지니고 있어 고분자 사슬 간 반발력이 작용하고 망 내의 공간이 확대되며, 삼투압 및 모세관 현상에 의해 많은 양의 수분을 망 내로 흡수할 수 있다.<sup>14</sup> 이러한 CMC의 특성을 이용해서 조해성 이온염이 만들어낸 수분을 흡수하는 능력이 우수하면서도 흡수한 수분을 통해 3차원 망상구조의 형성으로 고점도성을 보여 누액을 방지할 수 있는 하이드로젤형 흡습제를 제조하고자 하였다.

일반적으로 CMC는 높은 pH에서 점도의 급격한 감소가 일어나기 때문에 NaOH, KOH와 같은 강알칼리성을 보이는 이온염들은 하이드로젤형 흡습제의 원료로 부적합하다.<sup>15</sup> 따라서, 조해성이 우수한 두 가지 이온염인 CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>와 치환도가 서로 다른 CMC를 혼합하여 하이드로젤형 흡습제를 제조하였다. 제조한 하이드로젤형 흡습제 원료들을 일정한 온도 및 습도의 항온항습기(50 °C, 90% RH)에 노출시켜, 이들의 다양한 특성을 확인하였다. 하이드로젤형 흡습제의 물리적 가교를 확인하기 위해 Fourier transform infrared(FTIR)와 scanning electron microscope(SEM) 분석을 진행하였고, 물리적 가교의 정도는 가교율을 계산하여 확인하였다. 하이드로젤형 흡습제의 흡습 성능을 확인하기 위해 이온염과 CMC의 조성 및 함량비에 따라서 그리고 항온항습기에 노출된 시간에 따라서 수분 흡습률을 측정하였다. 또한 하이드로젤형 흡습제의 누액방지 성능을 알아보기 위해 점도를 측정하였다. 추가적으로 이온염에 따른 pH가 하이드로젤 형성에 미치는 영향도 알아보았다.

## 실 험

**재료.** 본 연구에 사용된 이온염인 CaCl<sub>2</sub>(purity >96.0%)와 MgCl<sub>2</sub>(purity >98.0%)는 모두 Samchun(Korea)의 제품을 사용하였다. CMC는 치환도가 서로 다른 두 종류의 CMC를 선정하여 치환도가 높은 CMC를 high degree of substitution carboxymethyl cellulose(HCMC), 치환도가 낮은 CMC를 low



Scheme 2. Reaction mechanism of physical crosslinking between ionic salt and CMC.

degree of substitution carboxymethyl cellulose(LCMC)로 구분하여 사용하였다. HCMC는 Zibo Jinsheng International Trading(China)의 FH4000을, LCMC는 Shanghai Jiuhe Import & Export(China)의 MU-1을 사용하였다. 사용된 시료들은 모두 80 °C 진공오븐에서 72시간 동안 건조 후 사용하였다.

**CMC의 치환도 및 점도.** 각 CMC의 치환도(DS) 측정은 ASTM D 1439-03에 따라 다음과 같이 진행하였다. 건조된 CMC 1 g을 500 mL 삼각플라스크에 정량하였다. 여기에 100 mL의 증류수와 0.5 N NaOH 25 mL를 첨가한 다음 120 °C에서 30분간 교반하면서 가열하였다. 그리고 과량의 NaOH 수용액을 첨가 후 0.5 N HCl로 역적정하였다. 종말점은 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 확인하였다. 그리고 식 (1)과 (2)에 따라 HCMC와 LCMC의 치환도는 계산되었다. 여기서 *A*는 CMC g당 소비된 당량(mmol/g), *B*는 첨가된 NaOH의 부피(mL), *C*는 NaOH 용액의 농도(N), *D*는 적정에 사용된 HCl의 부피(mL), *E*는 HCl 용액의 농도(N), *F*는 사용된 CMC의 질량(g)을 나타낸다. 또한 162는 무수글루코스 단위체의 분자량을, 58은 카복시메틸기로 치환됨에 따라 증가된 분자량을 나타낸다.

$$DS = 0.162A/(1-0.58A) \tag{1}$$

$$A = (BC-DE)/F \tag{2}$$

각 CMC의 점도는 1% 수용액으로 제조하여 상온에서 100 rpm으로 측정하였다. 이렇게 측정된 각각의 CMC 치환도 및 점도 측정 결과는 Table 1에 나타내었다. Table 1의 결과들로부터 사용되는 HCMC와 LCMC는 점도가 비슷한 것으로 보아 하이드로젤형 흡습제로 사용될 때, 분자량은 거의 차이가 없으면서도 치환도에 따른 영향만을 볼 수 있을 것으로 판단되었다.

**하이드로젤형 흡습제의 조성 및 제조.** 하이드로젤형 흡습제는 Table 2와 3의 조성대로 이온염과 CMC를 균일하게 혼합하였고, 이를 적도 지방과 유사한 환경인 50 °C, 90% RH 조건의 항온항습기(Da Wha, TEM1850, Korea)에서 일정 시간 노출시켰다.

**하이드로젤형 흡습제의 특성 분석.** 하이드로젤형 흡습제가 이온염과 CMC의 상호작용으로 3차원 망상구조의 물리적 가교를 이루는지 확인하기 위해서 FTIR(Bruker, Alpha II, USA)을 사용하여 4000-650 cm<sup>-1</sup> 범위에서 스캔 수 64, 분해능 2 cm<sup>-1</sup>로 측정하였다. 하이드로젤형 흡습제의 가교율을 측정하기 위해 건조된 하이드로젤형 흡습제를 증류수에 24시

**Table 1. Properties of the CMCs**

CMC type	DS	Viscosity (cps)
HCMC	0.80	2500
LCMC	0.50	2100

**Table 2. CaCl<sub>2</sub> Ionic Salts and CMC Hydrogel-based Desiccants Including CaCl<sub>2</sub> Ionic Salts**

(unit: g)

Sample	CaCl <sub>2</sub>	HCMC	LCMC
CC1	10	3	-
CC2	20	3	-
CC3	25	3	-
CC4	30	3	-
CC5	10	-	3
CC6	20	-	3
CC7	25	-	3
CC8	30	-	3
CC9	10	-	-
CC10	20	-	-
CC11	25	-	-
CC12	30	-	-

**Table 3. MgCl<sub>2</sub> Ionic Salts and CMC Hydrogel-based Desiccants Including MgCl<sub>2</sub> Ionic Salts**

(unit: g)

Sample	MgCl <sub>2</sub>	HCMC	LCMC
MC1	10	3	-
MC2	20	3	-
MC3	25	3	-
MC4	30	3	-
MC5	10	-	3
MC6	20	-	3
MC7	25	-	3
MC8	30	-	3
MC9	10	-	-
MC10	20	-	-
MC11	25	-	-
MC12	30	-	-

간 침지시킨 뒤에 60 °C 진공 건조기에서 24시간 건조하였다. 이후 식 (3)에 따라 가교율을 계산하였다.<sup>11,16</sup> *W*<sub>1</sub>은 건조된 초기 샘플의 질량을 나타내며, *W*<sub>2</sub>는 증류수에 침지 후 건조된 샘플의 질량을 나타낸다.

$$\text{Gel fraction (\%)} = W_2/W_1 \times 100 \tag{3}$$

하이드로젤형 흡습제의 수분 흡습률은 50 °C, 90% RH 조건의 항온항습기에서 72시간과 120시간 동안 노출시켜 식 (4)에 따라 계산하였다. *W*<sub>0</sub>는 흡습 전 샘플의 질량을 나타내며, *W*<sub>1</sub>는 흡습 후 샘플의 질량을 나타낸다.

$$\text{Moisture absorption ratio (\%)} = (W_i - W_o) / W_o \times 100 \quad (4)$$

SEM(JEOL, JSM-6010LA, Japan) 분석은 건조된 하이드로젤형 흡습제의 표면을 Pt 코팅 후 500배의 배율로 측정하였다. 하이드로젤형 흡습제의 점도는 회전형점도계(Brookfield, DVEERVJT0, USA)를 사용하여 상온에서 100 rpm으로 측정하였다. 마지막으로 하이드로젤형 흡습제의 pH는 pH meter(Istek, EcoMet P25, Korea)를 통해 측정하였다.

### 결과 및 토론

**하이드로젤형 흡습제의 물리적 가교.** 이온염과 CMC의 물리적 가교 형성 여부를 확인하기 위해 일부 조성에 대해 FTIR 분석을 진행하였고 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 1590  $\text{cm}^{-1}$  부근의 ① 피크는 CMC에 존재하는  $\text{COO}^-$  작용기의 신축 진동, 1412  $\text{cm}^{-1}$  부근의 ② 피크는 OH 신축 진동, 1320  $\text{cm}^{-1}$  부근의 ③ 피크는 CH 신축 진동, 그리고 1050  $\text{cm}^{-1}$  부근의 ④ 피크는 무수 글루코스 단위체의 C-O-C 신축 진동을 나타낸다.<sup>17</sup>  $\text{CaCl}_2$  하이드로젤형 흡습제와  $\text{MgCl}_2$  하이드로젤

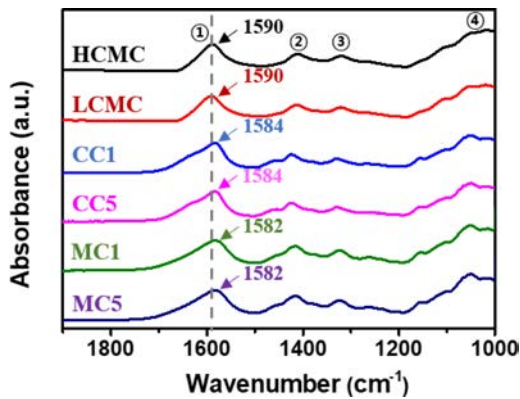


Figure 1. FTIR spectra of CMCs and CMC hydrogel-based desiccants.

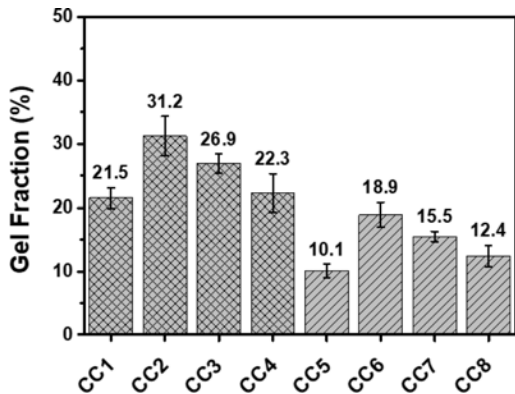


Figure 2. Gel fraction results of the CMC hydrogel-based desiccants including  $\text{CaCl}_2$  ionic salts.

형 흡습제는 습기에 노출되었을 때 CMC의 ① 피크가 1590  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 1584  $\text{cm}^{-1}$ 와 1582  $\text{cm}^{-1}$ 로 red shift된 것을 확인할 수 있었다. 이는 CMC의 친수성 음이온이 조해성 이온염의 금속 양이온과 정전기적 인력에 의한 상호작용으로 물리적 가교가 형성되었기 때문이다.<sup>18</sup> 따라서 FTIR 분석을 통해 두 가지  $\text{CaCl}_2$ 와  $\text{MgCl}_2$  이온염이 CMC와 각각 물리적 가교를 통해서 3차원 망상구조의 하이드로젤을 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 2는  $\text{CaCl}_2$ 의 함량 및 CMC의 치환도에 따른 하이드로젤형 흡습제의 가교율 결과이다. 이온염의 함량이 동일할 때 HCMC가 첨가된 하이드로젤형 흡습제(CC1-CC4)는 LCMC가 첨가된 하이드로젤형 흡습제(CC5-CC8)보다 가교율이 더 우수하였다. 또한 동일한 CMC에 대해  $\text{CaCl}_2$ 의 함량이 10 g에서 20 g으로 증가하였을 때에도 하이드로젤형 흡습제의 가교율이 증가하였다. 이는 CMC에 치환된 친수성 음이온이 많아질수록 그리고 이온염에 존재하는 금속 양이온이 많아질수록 정전기적 인력이 증가하여 더 많은 물리적 가교를 형성하였기 때문이다.<sup>12</sup> 반면,  $\text{CaCl}_2$ 의 함량이 25 g 이상으로 첨가된 하이드로젤형 흡습제의 가교율은  $\text{CaCl}_2$ 의 함량이 증가할수록 감소하고  $\text{CaCl}_2$ 의 함량이 20 g일 때보다 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이는 과량의  $\text{Ca}^{2+}$  이온 간 반발력이 강하게 작용함에 따라 이온염과 CMC 사이의 물리적 가교를 방해하기 때문이다.<sup>19</sup>

Figure 3은  $\text{MgCl}_2$ 의 함량 및 CMC의 치환도에 따른 하이드로젤형 흡습제의 가교율 결과이다. 동일한 CMC에 대해  $\text{MgCl}_2$ 의 함량이 10 g에서 20 g으로 증가하면 하이드로젤형 흡습제의 가교율이 증가하였지만,  $\text{MgCl}_2$ 의 함량이 25 g 이상으로 첨가된 하이드로젤형 흡습제의 가교율은  $\text{MgCl}_2$ 의 함량이 증가할수록 감소하였다.  $\text{MgCl}_2$ 가 첨가된 하이드로젤형 흡습제는 이온염의 함량, CMC의 치환도에 따른  $\text{CaCl}_2$  하이드로젤형 흡습제의 가교율과 유사한 거동을 보였다. 하지만, Figure 2의 결과와 비교하였을 때  $\text{CaCl}_2$  대비  $\text{MgCl}_2$ 가 첨가

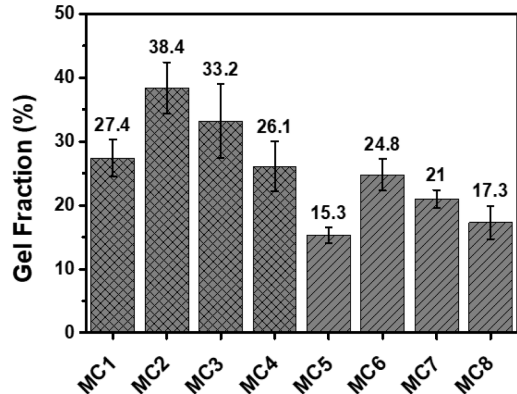
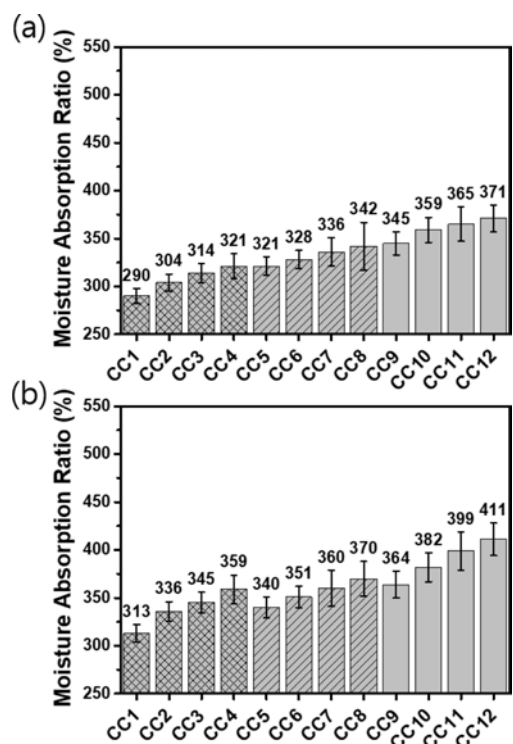


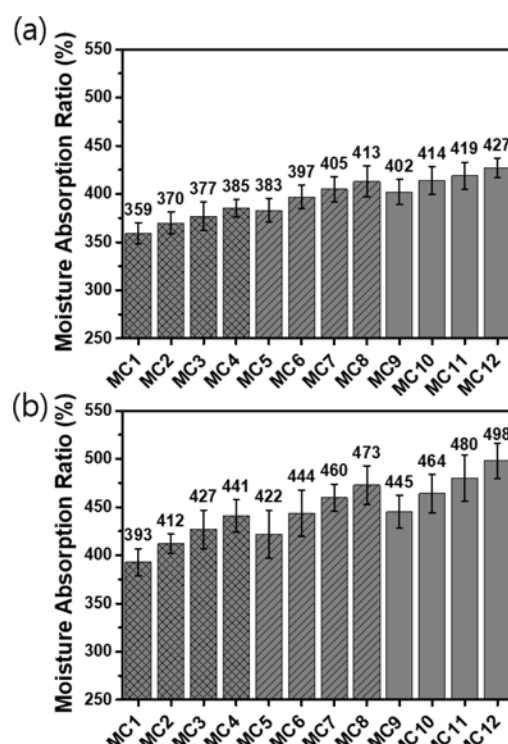
Figure 3. Gel fraction results of the CMC hydrogel-based desiccants including  $\text{MgCl}_2$  ionic salts.



**Figure 4.** Moisture absorption ratio results of the  $\text{CaCl}_2$  ionic salts and CMC hydrogel-based desiccants including  $\text{CaCl}_2$  ionic salts for (a) 72 hr; (b) 120 hr.

된 하이드로젤형 흡습제의 가교율이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 이것은 같은 질량의 이온염에 대해 물질량이 적어 이온 세기가 강한  $\text{MgCl}_2$ 가 CMC의 친수성 음이온과 더 많이 반응했기 때문으로 해석된다. 이를 통해 하이드로젤형 흡습제는 이온염의 함량이 20 g까지 증가할수록, CMC의 치환도가 높을수록 더 많은 물리적 가교를 형성하는 것으로 확인되었다.

**하이드로젤형 흡습제의 흡습 성능.** Figure 4(a)와 4(b)는  $\text{CaCl}_2$ 의 함량과 CMC의 치환도에 따라 각각 항온항습기에 72시간, 120시간 동안 노출된 하이드로젤형 흡습제의 수분 흡습률 결과이다.  $\text{CaCl}_2$ 의 함량이 증가하고 항온항습기에 노출되는 시간이 72시간에서 120시간으로 증가함에 따라 수분 흡습률이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 반면, CMC가 첨가된 하이드로젤형 흡습제(CC1-CC8)의 수분 흡습률은 CMC가 첨가되기 전(CC9-CC12)보다 감소하였다. 이는 CMC의 가리움 효과에 의해 수분과 반응하는  $\text{CaCl}_2$ 의 표면적이 감소하였기 때문으로 해석된다.<sup>20</sup> 또한 HCMC가 첨가된 하이드로젤형 흡습제(CC1-CC4)보다 LCMC가 첨가된 하이드로젤형 흡습제(CC5-CC8)의 수분 흡습률이 더 우수한 것을 확인할 수 있었다. 이는 치환도가 높은 HCMC가 조해성 이온염의 금속 양이온과 물리적 가교를 더 많이 형성하면서 수분이 흡수될 수 있는 공간이 감소되었기 때문으로 판단된다.<sup>9,10,16,21</sup>



**Figure 5.** Moisture absorption ratio results of the  $\text{MgCl}_2$  ionic salts and CMC hydrogel-based desiccants including  $\text{MgCl}_2$  ionic salts for (a) 72 hr; (b) 120 hr.

이러한 결과는 Figure 2에서  $\text{CaCl}_2$  함량이 동일할 때 HCMC가 첨가된 하이드로젤형 흡습제(CC1-CC4)가 LCMC가 첨가된 하이드로젤형 흡습제(CC5-CC8)와 비교하여 더 높은 가교율을 보인 결과와 일치하였다.

Figure 5(a)와 5(b)는  $\text{MgCl}_2$ 의 함량과 CMC의 치환도에 따라 각각 항온항습기에 72시간, 120시간 동안 노출된 하이드로젤형 흡습제의 수분 흡습률 결과이다.  $\text{MgCl}_2$ 가 첨가된 하이드로젤형 흡습제의 수분 흡습률은 이온염의 함량이 많을수록, CMC의 치환도가 낮을수록 더 우수하였다. 이는 Figure 4의  $\text{CaCl}_2$  하이드로젤형 흡습제의 수분 흡습률과 유사한 거동을 보였다. 더욱이  $\text{CaCl}_2$ 가 첨가된 하이드로젤형 흡습제보다  $\text{MgCl}_2$ 가 첨가된 하이드로젤형 흡습제의 수분 흡습률이 더 높은 것을 통해  $\text{MgCl}_2$ 의 조해성이 더 우수한 것으로 확인되었다. 이는  $\text{MgCl}_2$ 가  $\text{CaCl}_2$ 보다 양이온과 음이온 간의 크기 차이가 커서 더 많은 물 분자를 흡수하기 때문이다.<sup>22</sup>

Figure 6(a)와 6(b)는 동일한  $\text{MgCl}_2$  이온염에 대해 각각 HCMC와 LCMC가 첨가된 하이드로젤형 흡습제(MC4, MC8)를 건조시켜 관찰한 SEM 이미지이다. HCMC가 첨가된 MC4 하이드로젤형 흡습제는 작은 빈 공간이 많이 보이는 반면에, LCMC가 첨가된 MC8 하이드로젤형 흡습제는 상대적으로 큰 빈 공간이 많은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 빈 공간은 하이드로젤이 수분을 함유했던 공간으로 판단할 수 있었는데,

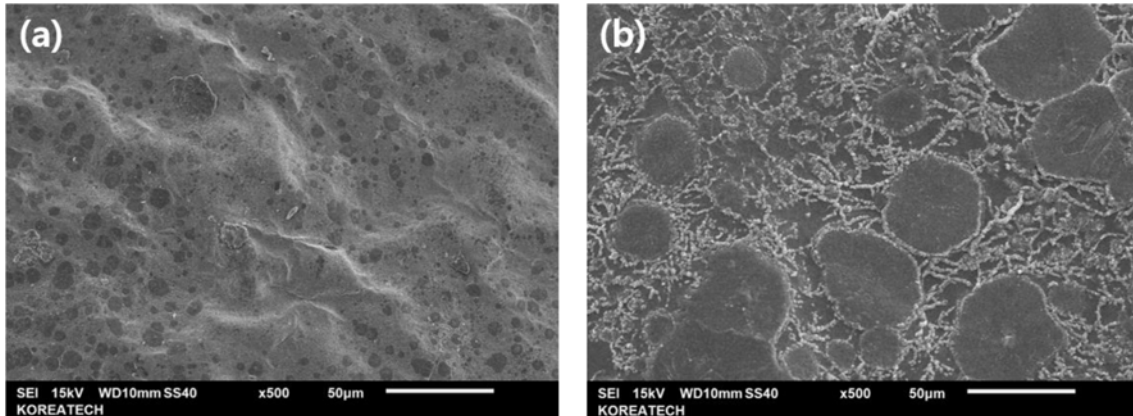


Figure 6. SEM images of the hydrogel-based desiccants for (a) MC4; (b) MC8.

HCMC가 첨가된 하이드로젤은 치환도가 높아서 많은 가교가 이루어져 수분을 함유할 수 있는 공간이 작는데 비해서 LCMC가 첨가된 하이드로젤은 적은 가교로 수분을 훨씬 많이 담을 수 있는 구조로 형성되기 때문이다.<sup>12</sup> 이러한 Figure 6의 결과는 치환도가 낮은 LCMC 기반의 하이드로젤형 흡습제(CC5-CC8, MC5-MC8)가 치환도가 높은 HCMC 기반의 하이드로젤형 흡습제(CC1-CC4, MC1-MC4)보다 높은 수분 흡습률을 보인 Figure 4와 Figure 5의 결과와 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

**하이드로젤형 흡습제의 누액방지 성능.** 하이드로젤형 흡습제의 누액방지 성능은 점도 측정을 통해 평가하였다. Table 4는  $\text{CaCl}_2$ 의 함량과 CMC의 치환도에 따른 하이드로젤형 흡습제의 시간에 따른 점도 결과이다. LCMC 기반의 하이드로젤형 흡습제(CC5-CC8)보다 HCMC 기반의 하이드로젤형 흡습제(CC1-CC4)의 점도가 우수한 것을 확인할 수 있었다. 이는 치환도가 높은 HCMC가  $\text{CaCl}_2$ 의 금속 양이온과 더 많은 물리적 가교를 형성하였기 때문으로 해석된다.<sup>11</sup> 또한  $\text{CaCl}_2$ 의 함량 증가 및 항온항습기에 노출되는 시간이 증가함에 따

Table 4. Viscosity Results of the CMC Hydrogel-based Desiccants Including  $\text{CaCl}_2$  Ionic Salts

Sample	Viscosity (cps)	
	72 hr	120 hr
CC1	47500	41800
CC2	21200	17000
CC3	13800	11200
CC4	7500	5300
CC5	25000	21600
CC6	12800	9500
CC7	5500	3900
CC8	3800	2300

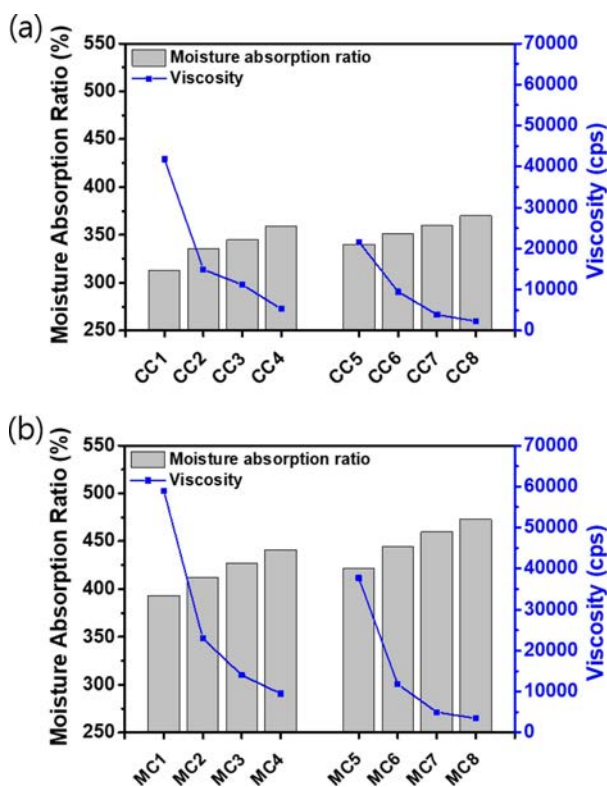
Table 5. Viscosity Results of the CMC Hydrogel-based Desiccants Including  $\text{MgCl}_2$  Ionic Salts

Sample	Viscosity (cps)	
	72 hr	120 hr
MC1	N/A	59000
MC2	29500	23000
MC3	17200	14000
MC4	13400	9500
MC5	43000	37700
MC6	15600	12300
MC7	7700	5000
MC8	6300	3500

라 하이드로젤형 흡습제의 점도는 감소하였다. 이는 더 많은 수분을 흡습함에 따라 하이드로젤형 흡습제의 농도가 감소하였기 때문이다.

Table 5는  $\text{MgCl}_2$ 의 함량과 CMC의 치환도에 따른 하이드로젤형 흡습제의 시간에 따른 점도 결과이다.  $\text{MgCl}_2$ 가 첨가된 하이드로젤형 흡습제는 이온염의 함량, 항온항습기에 노출되는 시간, CMC의 치환도에 따른  $\text{CaCl}_2$  하이드로젤형 흡습제의 점도와 유사한 거동을 보였다. 더욱이  $\text{CaCl}_2$ 가 첨가된 하이드로젤형 흡습제보다  $\text{MgCl}_2$ 가 첨가된 하이드로젤형 흡습제의 점도가 더 우수하였으며, 특히 항온항습기에 72시간 동안 노출된 MC1 하이드로젤형 흡습제는 점도가 매우 높아 회전형점도계의 최대 측정범위(60000 cps)를 초과하였다. 이는 동일한 함량의 이온염에 대해  $\text{MgCl}_2$ 의 금속 양이온이 CMC와 더 많은 물리적 가교를 형성한 효과에 의한 것으로써 이를 통해  $\text{MgCl}_2$  하이드로젤형 흡습제의 누액방지 성능이 더 우수한 것으로 판단되었다.

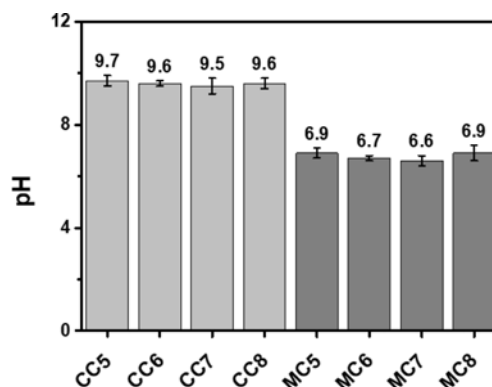
**하이드로젤형 흡습제의 성능비교.** 지금까지 얻어진 하이드로젤형 흡습제를 비교하기 위해서 항온항습기에 120시간 동



**Figure 7.** Correlation between moisture absorption ratio and viscosity of the hydrogel-based desiccants including (a)  $\text{CaCl}_2$  for 120 hr; (b)  $\text{MgCl}_2$  for 120 hr.

안 노출된 하이드로젤형 흡습제의 수분 흡습률과 점도의 상관관계를 Figure 7에 나타내었다. 이를 통해 하이드로젤형 흡습제는 LCMC에  $\text{CaCl}_2$ 와  $\text{MgCl}_2$  이온염이 도입되었을 때, 그리고 이온염의 조해성이 우수할 때 수분 흡습률이 높은 것을 확인할 수 있었다. 또한 LCMC가 첨가된 하이드로젤형 흡습제에  $\text{CaCl}_2$ 와  $\text{MgCl}_2$  이온염의 함량이 증가할수록 더 많은 수분을 흡습하지만, 하이드로젤형 흡습제의 점도는 감소하여 수분 흡습률과 점도는 반비례적인 상관관계를 확인하였다. 특히  $\text{CaCl}_2$ 와  $\text{MgCl}_2$  이온염의 함량이 증가할수록 수분 흡습률은 약간 증가하지만, 점도가 급격하게 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 이로써 CC5, CC6, MC5, 그리고 MC6을 제외하고는 5000 cps 이하의 낮은 점도로 흐름성이 관찰되어 누액방지 성능이 미비한 것으로 판단되었다.

하지만,  $\text{CaCl}_2$ 가 도입된 LCMC 기반의 하이드로젤형 흡습제(CC5, CC6)보다  $\text{MgCl}_2$ 가 도입된 LCMC 기반의 하이드로젤형 흡습제(MC5, MC6)가 수분 흡습률이 우수하면서 더 높은 점도를 보였다. 이에 대해 하이드로젤형 흡습제의 pH를 측정하여 이온염에 따른 pH 변화가 하이드로젤 형성에 미치는 영향을 확인해보고자 하였다. Figure 8은 이온염 함량에 따른 하이드로젤형 흡습제의 pH 결과를 나타낸다.  $\text{CaCl}_2$  하이드로젤형 흡습제는 9 이상의 높은 pH를 보였다. 이는 Solvay



**Figure 8.** pH results of the hydrogel-based desiccants including LCMC.

공정을 통해  $\text{CaCl}_2$ 를 생산하는 과정에서 부산물로 생성된 강알칼리성  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 영향으로 보였다.<sup>23</sup> 이렇게 pH가 높은  $\text{CaCl}_2$ 가 하이드로젤형 흡습제의 원료로 첨가되었을 때 CMC 사슬에 존재하는 친수성 음이온 사이의 반발력이 강하게 작용하는데, 이로 인해 하이드로젤에 존재하는 정전기적 인력이 감소함에 따라 하이드로젤형 흡습제의 점도가 감소한 것으로 판단되었다.<sup>10,24</sup> 반면,  $\text{MgCl}_2$  하이드로젤형 흡습제는 중성에 가까운 pH를 보였는데 이는  $\text{Mg}^{2+}$  이온이 극성으로 물 분자의 전자쌍을 받는 루이스 산이기 때문이다.<sup>25</sup> 이러한 결과는 Figure 1의 FTIR 결과에서  $\text{CaCl}_2$  하이드로젤형 흡습제가  $\text{MgCl}_2$  하이드로젤형 흡습제보다 정전기적 인력이 약해 CMC에 존재하는  $\text{COO}^-$  작용기의 신축 진동이 더 높은 파수에서 나타난 결과와 일치하였다. 따라서, pH가 거의 중성인  $\text{MgCl}_2$  이온염이 하이드로젤 형성에 안정적인 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과들로부터  $\text{MgCl}_2$  이온염의 함량이 20 g이고 LCMC가 3 g이 첨가된 MC6 하이드로젤형 흡습제는 수분 흡습률이 가장 우수하면서도 누액방지가 가능할 정도로 충분한 점도를 보여 최적화된 하이드로젤형 흡습제로 평가되었다.

## 결론

본 연구에서는 수분 흡습률이 우수하면서도 누액 문제를 해결하기 위해 조해성이 다른 이온염과 치환도가 서로 다른 CMC를 균일하게 혼합하여 하이드로젤형 흡습제를 제조하였다. 제조된 하이드로젤형 흡습제를 일정 시간 동안 고온 및 고습 조건의 항온항습기에서 평가하여 다양한 특성들을 분석하였다. 하이드로젤형 흡습제는 FTIR 분석을 통해 물리적 가교로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 하이드로젤형 흡습제의 수분 흡습률은 이온염의 함량이 많을수록, 이온염의 조해성이 우수할수록 더 많이 증가하였다. 그러나 CMC의 치환도가 높을수록 수분 흡습률은 낮아졌다. 이것은 SEM 분석을 통해서 확인해본 결과, 치환도가 높은 CMC가 많이 가교되어 수분을 흡수할 수 있는 공간이 오히려 감소하였기

때문이었다. 더욱이 하이드로젤형 흡습제의 점도는 이온염의 함량이 많을수록, 이온염의 조해성이 우수할수록, CMC의 치환도가 낮을수록 더 많은 수분이 흡습되기 때문에 낮아졌다. 이러한 반비례적인 상관관계를 통해서 수분 흡습률이 우수하면서 누액문제를 해결할 수 있었던 하이드로젤형 흡습제는 pH의 영향이 상대적으로 적은  $MgCl_2$  이온염과 낮은 치환도를 갖는 LCMC로 구성된 MC6 하이드로젤형 흡습제인 것으로 확인되었다.

**감사의 글:** 본 연구는 교육부의 재원으로 한국연구재단의 BK21 FOUR 사업과 산학공동기술개발과제[LINCPLUS-2020-45] 그리고 한국기술교육대학교 산학협력단 공용장비센터의 지원으로 연구되었음.

## 참 고 문 헌

- Ahn, Y. G.; Lee, M. K. The Factors Affecting World GDP Variation Using Vector Error Correction Model. *J. Ind. Bus. Econ.* **2018**, 31, 1925-1942.
- Ahn, Y. G.; Ko, B. W. Analysis of Factors Affecting on the Freight Rate of Container Carriers. *Korea Trade Rev.* **2018**, 43, 159-177.
- Romanov, A. N. Effect of High-hygroscopicity Salts on the Dielectric Properties of Saline Soils in the Decimeter Wave Band. *J. Commun. Technol. Electron.* **2008**, 53, 304-306.
- Inoue, T.; Miyazaki, M.; Kamitani, M.; Kano, J.; Saito, F. Dechlorination of Polyvinyl Chloride by Its Grinding with KOH and NaOH. *Adv. Powder Technol.* **2005**, 16, 27-34.
- Lee, J. H.; Wee, J. H. CO<sub>2</sub> Capture Performance of Dry Sorbents Manufactured by Coal Fly Ash. *J. Kor. Soc. Environ. Eng.* **2013**, 35, 547-553.
- Xu, S.; Fan, L.; Zeng, M.; Wang, J.; Liu, Q. Swelling Properties and Kinetics of CaCl<sub>2</sub>/Polyacrylamide Hygroscopic Hybrid Hydrogels. *Colloids Surf. A* **2010**, 371, 59-63.
- Zhu, Y. S.; Xiao, S. Y.; Li, M. X.; Chang, Z.; Wang, F. X.; Gao, J.; Wu, Y. P. Natural Macromolecule Based Carboxymethyl Cellulose as a Gel Polymer Electrolyte with Adjustable Porosity for Lithium Ion Batteries. *J. Power Sources* **2015**, 288, 368-375.
- Jo, S. Y.; Lim, Y. M.; Youn, M. H.; Gwon, H. J.; Park, J. S.; Nho, Y. C.; Shin, H. S. Fabrication and Characterization of PVA/CMC Hydrogels by Freezing-thawing Technique and Gamma-ray Irradiation. *Polym. Korea* **2009**, 33, 551-554.
- Jung, J. H.; Kim, J.; Lee, K. Y. Swelling Behavior of Low Toxic Absorbent Based on Biopolymer. *Polym. Korea* **2013**, 37, 478-485.
- Barbucci, R.; Magnani, A.; Consumi, M. Swelling Behavior of Carboxymethylcellulose Hydrogels in Relation to Cross-linking, pH, and Charge Density. *Macromolecules* **2000**, 33, 7475-7480.
- Fekete, T.; Borsa, J.; Takács, E.; Wojnárovits, L. Synthesis of Carboxymethylcellulose/Starch Superabsorbent Hydrogels by Gamma-irradiation. *Chem. Cent. J.* **2017**, 11, 1-10.
- Che Nan, N. F.; Zainuddin, N.; Ahmad, M. Preparation and Swelling Study of CMC Hydrogel as Potential Superabsorbent. *Pertanika J. Sci. & Technol.* **2019**, 27, 489-498.
- Sung, Y.; Kim, T. H.; Lee, B. Electron Beam Radiation Syntheses of Carboxymethylcellulose-based Composite Superabsorbent Hydrogels: Dependence of Gel Properties on Polymer Composition and Additives. *Clean Technol.* **2016**, 22, 258-268.
- Thakur, S.; Arotiba, O. A. Synthesis, Swelling and Adsorption Studies of a pH-responsive Sodium Alginate-poly (acrylic acid) Superabsorbent Hydrogel. *Polym. Bull.* **2018**, 75, 4587-4606.
- Dogsa, I.; Tomšič, M.; Orehek, J.; Benigar, E.; Jamnik, A.; Stopar, D. Amorphous Supramolecular Structure of Carboxymethyl Cellulose in Aqueous Solution at Different pH Values as Determined by Rheology, Small Angle X-ray and Light Scattering. *Carbohydr. Polym.* **2014**, 111, 492-504.
- Sultana, S.; Islam, M.; Dafader, N.; Haque, M.; Nagasawa, N.; Tamada, M. Effect of Mono and Divalent Salts on the Properties of Carboxymethyl Cellulose Hydrogel Under Irradiation Technique. *Int. J. Chem. Sci.* **2012**, 10, 627-634.
- Chai, M. N.; Isa, M. I. N. The Oleic Acid Composition Effect on the Carboxymethyl Cellulose Based Biopolymer Electrolyte. *J. Cryst. Proc. Technol.* **2013**, 3, 1-4.
- Lawrie, G.; Keen, I.; Drew, B.; Chandler-Temple, A.; Rintoul, L.; Fredericks, P.; Grøndahl, L. Interactions Between Alginate and Chitosan Biopolymers Characterized using FTIR and XPS. *Biomacromolecules* **2007**, 8, 2533-2541.
- Dengshan, B.; Mingjie, C.; Haiying, W.; Jufang, W.; Chuanfu, L.; Runcang, S. Preparation and characterization of double cross-linked hydrogel films from carboxymethylchitosan and carboxymethylcellulose. *Carbohydr. Polym.* **2014**, 110, 113-120.
- Lim, Y. H.; Adelodun, A. A.; Jo, Y. M. Adsorption of Low-level CO<sub>2</sub> using Activated Carbon Pellet with Glycine Metal Salt Impregnation. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.* **2014**, 30, 68-76.
- Zhu, Q.; Barney, C. W.; Erk, K. A. Effect of Ionic Crosslinking on the Swelling and Mechanical Response of Model Superabsorbent Polymer Hydrogels for Internally Cured Concrete. *Mater. Struct.* **2015**, 48, 2261-2276.
- Hong, Y. A Study on Humid Control Characteristics of Alkaline Desiccants. *Appl. Chem. Eng.* **2010**, 21, 169-173.
- Steinhaus, G. Cleaner Production in the Solvay Process: General Strategies and Recent Developments. *J. Clean. Prod.* **2008**, 16, 833-841.
- Wach, R. A.; Mitomo, H.; Yoshii, F.; Kume, T. Hydrogel of Biodegradable Cellulose Derivatives. II. Effect of Some Factors on Radiation-induced Crosslinking of CMC. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 81, 3030-3037.
- Alarcón, P. O.; Sossa, K.; Contreras, D.; Urrutia, H.; Nocker, A. Antimicrobial Properties of Magnesium Chloride at Low pH in the Presence of Anionic Bases. *Magnes. Res.* **2014**, 27, 57-68.

**출판자 공지사항:** 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.