

셀룰로오스 포장지의 기능성

김영호 · 박현진* · 김동만 · 김길환
한국식품개발연구원, *목포대학교

Functional Properties of Cellulose-Based Films

Young-Ho Kim, Hyun-Jin Park*, Dong-Man Kim and Kil-Hwan Kim

Korea Food Research Institute, *Mokpo National University

Abstract

Functional properties of packaging films prepared with cellulose derivatives were measured. As a presolvation treatments of celluloses, 95% ethanol solution for methylcellulose (MC), hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) and ethylcellulose (EC) and water for hydroxypropyl cellulose (HPC) were used. For film sheeting, the ethanol concentration of final cellulose solution should exceed 50% for MC, HPMC and HPC and 80% for EC. Thickness and functionalities of the prepared films were varied by type, molecular weight and viscosity of the cellulose and kind of plasticizer used. Tensile strength of MC, HPMC and HPC films were 67.7~275.4 MPa, 124.6~260.0 MPa, and 14.8~29.4 MPa, respectively. The strength of MC and HPMC films was higher than that of low density polyethylene (LDPE) films (13.1~27.6 MPa). Solubility of the cellulose films varied widely by plasticizer used and the films containing polyethyleneglycol (PEG) as a plasticizer was more soluble than the films by glycerol. Maximum water vapor permeability and oxygen permeability of the cellulose films was more than 1,000 folds and less than one-twelfth of the LDPE film, respectively.

Key words: cellulose, film, functionality

서 론

분해성 포장지는 일반적으로 분해유발원에 따라 광분해성(photodegradation), 물분해성(hydrodegradation) 또는 생분해성(biodegradation) 등으로 구분하고 있으나 이들에 대한 명확한 구분은 설정되어 있지 않다. 생분해성 포장지는 제조방법 및 제조원료에 따라 합성 포장지, 효소분해성 포장지, 미생물생산고분자 포장지 및 천연고분자 포장지 등으로 나눌 수 있다. 합성 포장지의 원료로서 Tokiwa 등¹⁾은 polycaprolactones, polyglycolates, polyacetates 등을 제시하고 있으나, 용융점이 낮고 가격이 비싼점이 단점으로 지적되고 있다. 효소분해성 포장지에 대한 연구는 최근 국내외적으로 활발하게 진행되고 있으며, 전분이 중요한 첨가제로 사용되고 있다. 즉, 폴리에틸렌과 같은 석유화학 수지와 특수하게 처리된 전분을 최고 70% 수준까지 결합시켜 플라스틱 포장지를 만들 수 있는데, 이들의 분해기작은 플라스틱 매트릭스 안에서 에스테르 결합을 하고 있던 전분이 전분분해효소 등의 작용으로 전분가지가 개열된 후, 순차적으로 플라스틱 매트릭스가 분해되는 것으로 보고되고 있다^{2,3)}. 미

생물이 생산하는 고분자(biopolymer)는 poly- β -hydroxyalkanoate(PHA), poly- β -hydroxybutyrate(PHB), poly-3-hydroxybutyrate-3-hydroxyvalerate(PHBV), poly-L-lactide(PLLD) 등이 있다. 이들은 *Alcaligenes*, *Azotobacter*, *Pseudomonas* 등 100여종의 미생물에 의하여 생산되는 것으로 알려지고 있으나⁴⁾ 실용화 단계에는 아직 미치지 못하고 있다.

자연계에 풍부하게 존재하는 천연고분자를 이용한 생분해성 포장지의 연구 개발을 위하여는 단백질원인 옥수수단백질(zein), 밀단백질(gluten), 콩단백질, 콜라젠, 케라틴, 카제인 등을 이용할 수 있으며, 탄수화물로서는 셀룰로오스, 아밀로오스, 풀루란, 캐라기난, 한천, 키틴질 등을 이용할 수 있다. 역사적으로 볼 때 가장 먼저 개발된 플라스틱 제품은 셀룰로오스, 카제인과 같은 천연고분자를 원료로 이용한 것들이었으나⁵⁾ 현재는 셀로판, 셀라이드용 필름, 면화약(cellulose nitrate) 등 제한적 소비만 이루어지고 있는 실정이다. 그러나 최근 플라스틱 포장지에 의한 환경오염 문제가 대두되면서 천연고분자의 분해성 포장지 개발에 대한 관심이 고조되고 있으며, 천연고분자에 의한 생분해성포장지는 축합반응(condensation reaction)으로 생산되기 때문에 가수분해가 쉽게 일어나는 것으로 알려지고 있다⁶⁾. 천연고분자를 생분해성 포장지로 개발할 경우 석유화학 합성수지 포장지에 비하여 가격경쟁에서 뒤떨어진다는 단점을 지니고 있으

Corresponding author: Young-Ho Kim, Korea Food Research Institute, Baekhyun-dong, Seongnam-si, Kyungki-do 463-420, Korea

나, 폐기처분된 포장지의 완전 분해로 환경오염을 최소화할 수 있으며 비료화 및 사료화가 가능한 장점이 있다.

본 연구는 자연계에 풍부하게 존재하는 천연고분자 중에서 셀룰로오스를 고분자원으로 하여 생분해성 포장지 제조 방법을 모색하였으며, 제조된 포장지의 기능성을 검토하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

셀룰로오스 포장지를 제조하기 위하여 사용한 셀룰로오스 유도체는 Sigma사, Aldrich사에서 구입하였으며 그 종류는 methylcellulose(MC), ethyl cellulose(EC), hydroxypropylcellulose(HPC) 및 hydroxypropylmethylcellulose(HPMC)이며, Table 1에 나타난 바와 같은 물성을 지니고 있다.

셀룰로오스 포장지의 제조

4종의 셀룰로오스 유도체를 이용하여 포장지를 제조한 공정은 Fig. 1에 나타난 바와 같다.

MC, HPMC 포장지 제조를 위해서 이들을 먼저 95% ethanol 용매로 각각 1차 용해시킨 후 물을 가하여 재용해시켰으며, HPC 포장지를 제조하기 위해서는 HPC를 먼저 물로 분산시킨 다음 ethanol 용매로 용해시켰다. EC의 경우 95% ethanol만을 사용하여 용해시켰다. 포장지 제조를 위한 셀룰로오스 용액 중의 ethanol 최종 농도는 MC, HPMC, HPC인 경우 50% 이상, EC인 경우는 80% 이상이어야 포장지 제조가 용이하였다. 셀룰로오스 포장지에 유연성 및 가소성을 부여하기 위하여 각각의 셀룰로오스 용액에 glycerol(Aldrich Chem., U.S.

A.), 또는 polyethyleneglycol 400(PEG 400, Aldrich Chem., U.S.A.)을 첨가한 다음 균질화 하였다. 균질화된 용액은 기공(air cell)형성을 최대한 방지하기 위하여 가온과정(85°C)을 거쳤다. 셀룰로오스 포장지 제조공정의 최종 단계인 건조공정에서는 건조속도의 차이에 따라 포장지에 잔존하는 기공의 크기와 수가 달라질 수 있기 때문에 일정한 건조온도를 유지시켰다.

포장지 두께 측정

포장지 두께는 0.0025 mm의 정밀도를 지닌 다이얼 캘리퍼스(Fowler, Japan)를 사용하여 무작위로 취해진 시료를 20번 측정한 후, 평균값으로 나타내었다.

인장강도(Tensile strength) 측정

인장강도는 KS A 1512⁽⁷⁾ 방법을 이용하여 Instron (Model 1125, Instron Engineering Corp., USA)으로 10 번씩 측정하였다. 각 포장지의 시험편은 너비 15±0.1 mm, 평행도 0.1 mm 이내, 길이 25cm로 절단하였으며, Instron의 grip 거리는 50 mm, crosshead 속도는 500 mm/min.로 조절하였다. 측정된 포장지의 인장강도값을 MPa로 표시하였다.

용해도(Solubility) 측정

용해도는 Tsuzuki⁽⁸⁾의 방법을 약간 수정하여 측정하였으며, 25°C 물에 용해되는 고형분의 양을 아래 식으로 계산하여 백분율로 나타냈다.

$$\text{용해도}(\%) = \frac{VW}{SP} \times 100$$

이때, S : 포장지 무게(g)

P : 포장지의 고형분 비율(%)

Table 1. Cellulose derivatives for preparation of packaging films

Polymer type	Property	Company
Methylcellulose (MC)	viscosity 2% sol. in water	Aldrich Chem. (U.S.A.)
	15 cp	
	25 cp	
Ethylcellulose (EC)	viscosity 5% sol. in 80/20 toluene/ethanol, ethoxy content 48%	Aldrich Chem.
	100 cp	
	300 cp	
Hydroxypropylcellulose (HPC)	M.W. 100,000	Aldrich Chem.
	M.W. 370,000	
	M.W. 1,000,000	
Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC)	viscosity 2% sol. in water	Sigma Chem. (U.S.A.)
	100 cp	
	4,000 cp	

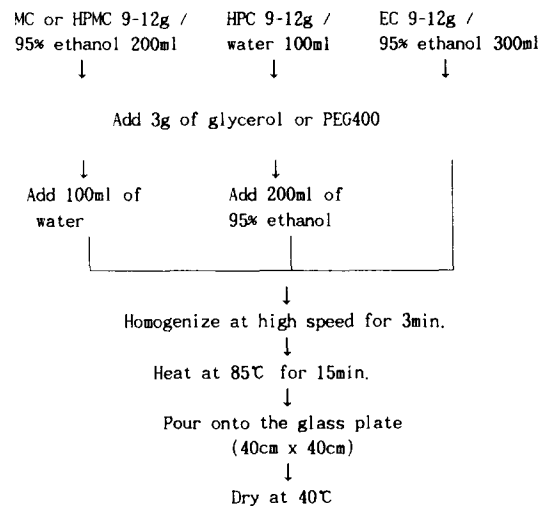


Fig. 1. Procedure for preparation of cellulose-based films

V : 전체 용액의 부피(ml)

W : 용액 중의 고형분 함량(g)

수증기투과도(Water vapor permeability) 측정

수증기투과도는 일정 시간 동안에 단위 면적의 포장지를 통과하는 수증기의 양을 나타낸 것으로, ASTM E 96-80⁽⁹⁾와 KS A 1013⁽¹⁰⁾ 방법을 이용하였으며 25℃, 0% 상대습도로 조절된 데시케이터 안에서 3일간 방치하여 포장지의 습도를 조절한 후 측정하였다. 수증기투과도는 다음 식으로 계산하였다.

$$\begin{aligned} & \text{수증기투과도}(g\text{ mm/m}^2\text{ hr mmHg}) \\ & = \text{시간 경과에 따른 투습컵의 무게 변화에서 도출된} \\ & \text{기울기}(g/hr)/\text{투습컵의 투습면적}(m^2)/\text{포장지를 가} \\ & \text{로 지르는 부분압}(mmHg) \times \text{포장지의 두께}(mm) \end{aligned}$$

산소투과도(Oxygen permeability) 측정

산소투과도는 ASTM D 3985-81⁽¹¹⁾ 방법을 이용하여 Ox-Tran 1000TM system(Modern Controls, Inc., USA)으로 측정하였다. 측정조건은 Greener와 Fennema의 방법⁽¹²⁾과 동일하게 상대습도 0%, 온도 30℃로 하였다.

결과 및 고찰

인장강도

포장지는 일반적인 기능성으로서 인장강도, 신전율, 투습성 등이 있으며, 포장목적에 따른 특수 기능성으로서 기체투과성, 내충격성, 내한성, 내유지성 등이 있다.

Table 2에 가소제로서 glycerol을 사용하여 제조한 셀룰로오스 포장지의 인장강도를 나타내었다. 셀룰로오스의 종류, 사용량, 점도 또는 분자량 등에 따라 인장강도의 차이를 보였는데, 제조된 모든 포장지에서 포장지의 두께가 두꺼워질수록, 셀룰로오스의 점도가 높거나 분자량이 커질수록 인장강도는 증가하는 양상을 보였다. 본 실험에서 제조한 셀룰로오스 종류에 따른 포장지 인장강도를 살펴보면, MC 포장지는 67.7~275.4 MPa, HPMC 포장지는 124.6~260.0 MPa 그리고 HPC 포장지는 14.8~29.4 MPa의 범위를 보였다. 이러한 인장강도는 13.1~27.6 MPa 범위인 LDPE 포장지와 비교하였을 때 MC 및 HPMC 포장지에서 상대적으로 높게 나타나고 있어 인장강도만을 고려할 때 MC 및 HPMC 포장지는 포장지로서의 충분한 인장강도가 있는 것으로 나타났다.

용해도

생분해성 포장지가 상품화되기 위해서는 화학물질 또는 물에 강한 내성을 지녀야 하지만 셀룰로오스로 제조한 포장지는 친수성 구조를 갖고 있기 때문에 물에 용해되는 성질이 있다.

셀룰로오스 포장지의 물에 대한 내성을 조사하기 위하여 용해도를 측정된 결과는 Table 3과 같다. 가소제의 종류에 따른 포장지의 용해도를 살펴보면 가소제로서 PEG를 사용한 포장지의 용해도가 9.8~34.4%로서 glycerol을 사용한 포장지의 용해도인 0.8~17.5% 보다 높게 나타났다. 셀룰로오스 종류에 따른 용해도를 비교해 보면 HPMC 포장지의 용해도가 가장 낮은 수준을 보였다.

한편, 용해도는 셀룰로오스의 종류에 관계없이 셀룰로오스의 점도가 높아지거나 분자량이 커질수록 감소하는 경향을 보였기 때문에, 물에 대한 내성이 강한 셀룰로오스 포장지를 제조하려면 점도가 높거나 분자량이 큰 셀룰로오스를 선택하는 것이 바람직하며 이와 더불어 가소제의 선별적 사용이 필요한 것으로 생각되었다.

Table 2. Tensile strength of cellulose-based films

Type of cellulose	Thickness (mm)	Tensile strength (MPa)
MC ⁽¹⁾	15 cp ⁽⁵⁾	0.061 (0.015) ⁽⁶⁾
		0.066 (0.008)
	25 cp	0.046 (0.005)
		0.076 (0.005)
		0.124 (0.013)
400 cp	0.102 (0.020)	
HPMC ⁽²⁾	100 cp	0.069 (0.010)
		0.086 (0.010)
	4,000 cp	0.165 (0.025)
		0.089 (0.020)
HPC ⁽³⁾	100,000	0.114 (0.008)
		0.034 (0.035)
		0.041 (0.010)
		0.080 (0.008)
LDPE ⁽⁴⁾	100,000	29.38 (3.42)
		13.1-27.6 ⁽⁷⁾
		14.79 (1.08)

Table 3. Solubility of cellulose-based films

Type of cellulose	Solubility (%)	
	Glycerol added	PEG added
MC ⁽¹⁾	15 cp ⁽⁵⁾	3.81 (0.97) ⁽⁶⁾
	25 cp	4.40 (1.12)
	400 cp	1.55 (1.34)
HPMC ⁽²⁾	100 cp	1.80 (0.53)
	4,000 cp	1.19 (0.34)
HPC ⁽³⁾	MW 100,000	17.52 (1.28)
	MW 370,000	4.01 (0.45)
	MW 1,000,000	0.82 (0.12)
EC ⁽⁴⁾	100 cp	—
	100 cp	15.20 (1.55)

⁽¹⁾Methylcellulose, ⁽²⁾Hydroxypropylmethylcellulose, ⁽³⁾Hydroxypropylcellulose, ⁽⁴⁾Low density polyethylene, ⁽⁵⁾Centipoise, ⁽⁶⁾Values in parentheses refer to standard deviation, ⁽⁷⁾Cited in part from Encyclopedia Modern Plastics (1989)

⁽¹⁾Methylcellulose, ⁽²⁾Hydroxypropylmethylcellulose, ⁽³⁾Hydroxypropylcellulose, ⁽⁴⁾Ethylcellulose, ⁽⁵⁾Centipoise, ⁽⁶⁾Values in parentheses refer to standard deviation

Table 4. Water vapor permeability of cellulose-based films

Type of cellulose	Thickness (mm)	Permeability (g mm/m ² hr mmHg)
MC ⁽¹⁾	15 cp ⁽⁷⁾	0.078 (0.012) ⁽⁸⁾
	25 cp	0.071 (0.015)
	400 cp	0.076 (0.007)
HPMC ⁽²⁾	100 cp	0.048 (0.002)
	100 cp	0.088 (0.010)
	100 cp	0.154 (0.015)
	4,000 cp	0.127 (0.007)
HPC ⁽³⁾	MW 100,000	0.030 (0.010)
	MW 370,000	0.093 (0.017)
	MW 1,000,000	0.167 (0.012)
EC ⁽⁴⁾	100 cp	0.129 (0.010)
	300 cp	0.177 (0.002)
Cellophane ⁽⁵⁾	0.035 (-)	0.1930 (-)
LDPE ⁽⁶⁾		0.0003 ⁽⁹⁾

⁽¹⁾Methylcellulose, ⁽²⁾Hydroxypropylmethylcellulose, ⁽³⁾Hydroxypropylcellulose, ⁽⁴⁾Ethylcellulose, ⁽⁵⁾Cited from Aydt *et al.*⁽¹⁴⁾, ⁽⁶⁾Low density polyethylene, ⁽⁷⁾Centipoise, ⁽⁸⁾Values in parenthesis refer to standard deviation, ⁽⁹⁾Cited in part from Encyclopedia Modern Plastics (1989)

Table 5. Relationships of thickness (T) versus water vapor permeability (P) of cellulose-based films

Type of cellulose	Linear equation	Correlation coefficient(r)
MC ⁽¹⁾	$P = -0.135 + 4.012 T$	0.999
HPMC ⁽²⁾	$P = -0.038 + 2.296 T$	0.976
HPC ⁽³⁾	$P = -0.031 + 0.906 T$	0.998

⁽¹⁾Methylcellulose, ⁽²⁾Hydroxypropylmethylcellulose, ⁽³⁾Hydroxypropylcellulose

수증기투과도

Table 4에 셀룰로오스 포장지의 수증기투과도를 나타내었다. 수증기투과도는 포장지 두께에 따라 0.0558~0.3403 g mm/m² hr mmHg 범위를 나타내었으며, 이러한 값은 수증기투과도가 0.0003 g mm/m² hr mmHg인 LDPE 포장지보다 최고 1,000배 이상 높은 것으로 나타났다.

셀룰로오스 포장지의 수증기투과도는 조절될 수 있으며, 이러한 수증기투과도는 포장지 두께와는 무관한 것으로 보고한 결과도 있으나⁽¹³⁾ 본 실험에서는 Table 5에 나타낸 바와 같이 포장지 두께가 두꺼워질수록 직선적으로 증가하는 양상을 보였다.

산소투과도

Table 6에 셀룰로오스로 제조한 포장지의 산소투과도를 나타냈다. 포장지의 산소투과도는 셀룰로오스의 종류와 포장지 두께에 따라 0.0014~0.0024 g mm/m² hr mmHg의 범위를 나타내어 0.0054~0.0181 g mm/m² hr mmHg의 산소투과도를 나타낸 LDPE 포장지보다 산소

Table 6. Oxygen permeability of cellulose-based films

Type of cellulose	Thickness (mm)	Permeability (g mm/m ² hr mmHg)
MC ⁽¹⁾	15 cp ⁽⁴⁾	0.048 (0.002) ⁽⁵⁾
	25 cp	0.066 (0.002)
	400 cp	0.106 (0.012)
HPC ⁽²⁾	MW 100,000	0.030 (0.002)
	MW 1,000,000	0.078 (0.002)
LDPE ⁽³⁾	-	0.0054-0.0181 ⁽⁶⁾

⁽¹⁾Methylcellulose, ⁽²⁾Hydroxypropylcellulose, ⁽³⁾Low density polyethylene, ⁽⁴⁾Centipoise, ⁽⁵⁾Values in parenthesis refer to standard deviation, ⁽⁶⁾Cited in part from Encyclopedia Modern Plastics (1989)

투과능력이 낮은 것으로 나타났다. 포장지 두께에 따른 산소투과도를 살펴보면 단백질 포장지인 경우 두께가 증가될수록 감소되는 것으로 보고되었으나⁽¹⁵⁾ 본 실험의 셀룰로오스 포장지에서는 두께가 증가될수록 산소투과도가 증가되는 양상을 보였다.

요 약

4종의 셀룰로오스를 이용하여 시험제조한 셀룰로오스 포장지의 기능성을 검토하였다. 셀룰로오스 포장지를 제조하기 위해서 MC, HPMC, EC의 경우 95% 에탄올로 1차 용해시켰으며, HPC인 경우는 물로 먼저 용해시켰다. 포장지 제조를 위한 셀룰로오스 용액 중 ethanol 최종 농도는 MC, HPMC 및 HPC인 경우 최소 50%, EC에서는 최소 80% 이상이어야 포장지 제조가 용이하였다. 셀룰로오스 종류, 사용량, 분자량 또는 점도, 가소제 종류 등에 따라 각기 제조된 포장지의 두께 및 기능성은 달리 나타났다. 본 실험에서 제조한 셀룰로오스 포장지의 인장강도는 MC 및 HPMC 포장지인 경우 LDPE 필름의 인장강도(13.1~27.6 MPa)보다 우수한 것으로 나타났다. 포장지 제조시 첨가한 가소제의 종류에 따른 용해도는 glycerol을 사용한 것보다 PEG 사용시 높은 용해도를 보였다. 셀룰로오스 포장지의 수증기투과도는 LDPE 포장지보다 최고 1,000배 이상 높게 나타났으나, 산소투과도는 12배 이상 낮게 나타났다.

문 헌

1. Tokiwa, T., Ando, T. and Takeda, K.: Design of polyester-based biodegradable materials. In *Degradable Materials-Perspectives, Issues and Opportunities*, S.A. Barenberg, J.L. Brash, R. Narayan and A.E. Redpath Eds., CRC Press, Inc., p.179(1990)
2. Maddever, W.J. and Chapman, G.M.: Additives-Modified starch based biodegradable plastics. *Plast. Eng.*, 45(7), 31(1989)
3. *Modern plastics*. March, p.22(1990)

4. Dawes, E. and Senior, P.: The role and regulation of energy reserve polymers in micro-organisms. *Adv. Microbial Physiol.*, 10, 135(1973)
5. Whitehouse, A.B.: The biodegradability of cellulose film. *Pollution Engineering*, May, 71(1990)
6. Tao, B.Y.: An overview of biodegradable plastics technology and research. *ASAE Paper* No. 906609 (1990)
7. 공업진흥청: 식품포장용 플라스틱 필름(KS A 1512). 한국공업표준협회(1981)
8. Tsuzuki, T.: Collagen films. In *Edible Coatings and Soluble Packaging*. R. Daniels Ed., Noyes Data Co., New Jersey, U.S.A. p30 (1973)
9. ASTM: Standard methods for water vapor transmission of materials (E96-80). *Annual Book of ASTM Standard*, American Society For Testing and Materials, Philadelphia, U.S.A.(1987)
10. 공업진흥청: 방습포장재료의 투습도 시험방법(KS A 1013). 한국공업표준협회(1981)
11. ASTM: Standard methods for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor (D3985-81). *Annual Book of ASTM Standard*, American Society For Testing and Materials, Philadelphia, U.S.A.(1989)
12. Greener, I.K. and Fennema, O.: Barrier properties and surface characteristics of edible bilayer films. *J. Food Sci.* 54(6), 1393 (1989)
13. Schwartzberg, H.G.: Modeling of gas vapor transport through hydrophilic films. In *Food Packaging and Preservation. Theory and Practice*. M. Mathlouthi (Ed.), Elsevier Applied Science Pub. Co., London, p.115 (1986)
14. Aydin, T.P., Weller, C.L. and Testin, R.F.: *Packaging for Climatic Protection*. The Institute of Packaging, Newnes-Butterworths, London (1991)
15. Park, H.J.: Edible coatings for fruits and vegetables, determination of gas diffusivities, prediction of internal gas composition and effects of coating on shelf life. Ph.D. Thesis, Georgia University(1991)

(1993년 11월 15일 접수)