

Methyl cellulose와 hydroxypropylated methyl cellulose 필름의 물성

한윤정 · 김석신*

가톨릭대학교 식품영양학과

Physical Properties of Methyl Cellulose and Hydroxypropylated Methyl Cellulose Films

Youn-Jeong Han and Suk-Shin Kim*

Department of Food Science and Nutrition, The Catholic University of Korea

Abstract In this study, we prepared methyl cellulose (MC) and hydroxypropylated methyl cellulose (HPMC) films with polyethylene glycol (PEG) or polyphosphates as elongation enhancing materials, and with lipid layers as moisture barrier materials. We then determined their physical properties and compared the data with target physical properties such as a tensile property of 13.0 MPa, elongation of 130%, and water vapor permeability of $3.47 \times 10^{-2} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$. The PEG and polyphosphates were required for enhancing elongation, while the coating method seemed better than the emulsion method when applying the lipid layers. With respect to elongation, the MC films were better than the HPMC films.

Key words: methyl cellulose (MC), hydroxypropylated methyl cellulose (HPMC), polyphosphates, coating method, emulsion method

서 론

Methyl cellulose(MC) 또는 hydroxypropylated methyl cellulose (HPMC) 등의 변성cellulose는 필름 형성 능력이 뛰어난 고분자로서 가식성 필름 제조에 많이 사용되고 있다. 이에 대한 연구 보고로는 MC와 밀랍 복합필름의 차단성에 관한 연구(1), MC와 지방산 복합필름의 차단성이나 물성에 관한 연구(2,3), MC와 polyethylene glycol(PEG) 복합필름의 물성변화에 대한 연구(4,5), MC와 com zein 복합필름의 물성에 대한 연구(6), MC나 HPMC에 칼슘을 첨가하였을 때 물성 비교 연구(7), MC와 hydroxypropyl cellulose(HPC)로 제조한 필름의 물성 비교 연구(8), MC, HPMC 및 ethyl cellulose(EC)로 제조한 필름의 물성 비교 연구(9,10), HPMC와 지방산 복합필름의 차단성 비교연구(11,12), HPMC와 hydroxyethyl cellulose(HEC)의 물성 비교 연구(13), HPC나 EC의 물성 비교 연구(14-16) 등이 있다.

위에서 살펴본 바와 같이 변성cellulose 중에서 MC와 HPMC가 필름형성능력이 우수하기 때문에 가식성 필름으로 많이 사용되었고, 특히 MC와 HPMC는 점증제, 겔화제, 유화제, 안정제로서 사용가능한 식품첨가물(17)이기에 안전성 면에서도 별 문제가 없는 것이 장점이다. 대부분의 기존 연구는 차단성 또는 인장강도 증가 위주의 연구이었으며, 가식성 필름을 실제로 적용할 때, 예를 들어 polyvinyl chloride(PVC)나 linear low density polyethylene (LLDPE)로 만든 랩 필름의 대체가능성을 모색하고자 할 때, 중요한 성질로 대두되는 유연성을 증가시키기 위해 신장률에 초점

을 맞춘 연구는 드물었다. 특히 신장률 증가를 위해 물성개량제로 널리 사용되고 있는 복합인산염(polyphosphate)을 첨가한다든가 지질소재를 유화법(emulsion method)과 코팅법(coating method)으로 첨가한다든가 하여 물성을 비교하고자 하는 연구는 많지 않았다.

이에 따라 본 연구에서는 MC와 HPMC를 기본 소재로 하여 이에 PEG와 복합인산염을 첨가할 경우 물성에 끼치는 영향을 살펴보고, 또한 stearic acid, acetylated monoglyceride(AMG) 및 sucrose fatty acid ester를 혼합한 지질소재를 유화법이나 코팅법으로 첨가하여 필름으로 제조한 후 물성을 비교하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

MC(Hercules Inc., 점도 400, Wilmington, DE, USA)와 HPMC(Sam Sung Fine Chemical, 점도 4000, Seoul, Korea)는 Sam Sung Fine Chemical, Seoul, Korea에서 공급받았고, PEG 400은 Sigma-Aldrich(St. Louis, Mo, USA)에서 구입하였으며, 복합인산염(alpha-polygel)은 SeoDo Bio Natural Ingredients, Ansan, Korea에서 제공받아 실험에 사용하였다. 또한 sucrose fatty acid ester(Mitsubishi Chemical Corp., HLB 16, Yokohama, Japan)와 AMG는 Ilshin Wells, Chungju, Korea에서 제공받았고, stearic acid와 95% 에탄올은 Sigma-Aldrich(St. Louis, Mo, USA)사에서 구입하여 실험에 사용하였다.

가식성 필름 제조

MC나 HPMC를 기재로 사용한 가식성 필름은 Fig. 1에 나타난 방법으로 Table 1과 같은 배합비로 제조하였다.

실험 1에서는 복합인산염 0.05 g을 첨가한 군과 첨가하지 않은 군으로 나누어, MC 3.0 g 또는 HPMC 3.0 g에 PEG 0.0-4.0 g과

*Corresponding author: Suk-Shin Kim, Department of Food Science and Nutrition, The Catholic University of Korea, Buchon, Gyeonggi-do 422-743, Korea
Tel & Fax: 82-2-2164-4316
E-mail: kimsukshin@catholic.ac.kr
Received July 18, 2007; accepted August 21, 2007

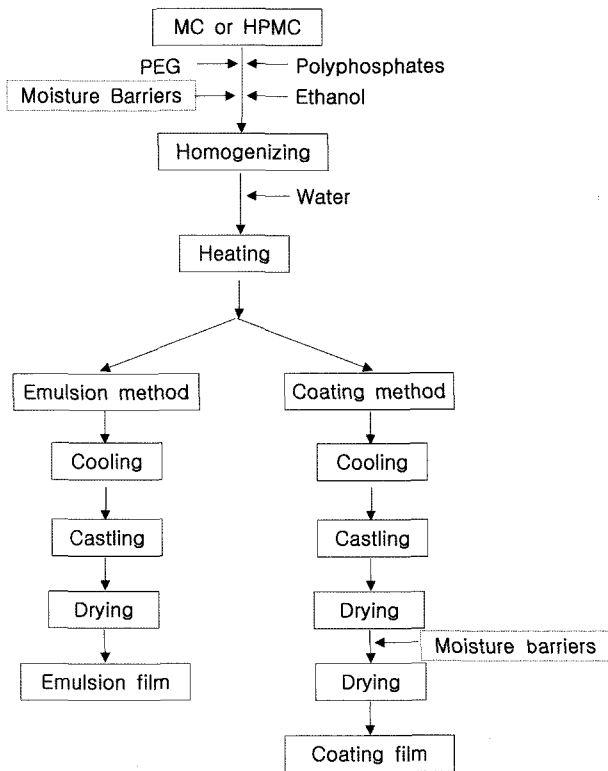


Fig. 1. Preparation of MC and HPMC films using emulsion method and coating method.

각각 10 mL의 ethanol을 넣고 homogenizer(Heidolph Instruments Co., Schwabach, Germany)로 2,000 rpm에서 5분간 분산시키고 나서, 물 190 mL를 가해 hot plate 상에서 85°C까지 가열한 다음 30°C incubator에서 식혀 teflon(Norton, Akron, OH, USA)으로 코팅한 30 cm × 30 cm 크기의 유리판에 붓고 실온(약 25°C)에서 24 시간 이상 건조한 후 떼어내 필름으로 사용하였으며, 총 20종의 필름을 제조하였다.

실험 II에서는 지질소재를 첨가하지 않은 군과 유화법이나 코팅법으로 첨가한 군으로 나누어 필름을 제조하되 무첨가군의 경우는 실험 I과 같은 방법으로 제조하였다. 유화법의 경우 MC 3.0 g 또는 HPMC 3.0 g에 PEG 3.0 g과 복합인산염 0.05 g, 10 mL의 ethanol을 넣고 homogenizer로 2,000 rpm에서 5분간 분산시키고, 별도로 sucrose fatty acid ester 0.5 g, AMG 0.15 g, stearic acid 0.1 g의 혼합물을 1 g 당 15 mL의 기준으로 ethanol을 가하여 hot plate 상에서 85°C까지 가열 교반하며 녹인 뒤, 이를 MC 또는 HPMC 용액에 혼합하고 물 190 mL를 가해 hot plate 상에서 다시 85°C까지 가열한 다음 30°C incubator에서 식혀 teflon으로 코팅한 30 cm × 30 cm 크기의 유리판에 붓고 실온(약 25°C)에서 24시간 이상 건조한 후 떼어내어 기재 필름을 만든 후, 별도로 sucrose fatty acid ester 0.5 g, AMG 0.15 g, stearic acid 0.1 g의 혼합물에 1 g 당 15 mL의 기준으로 ethanol을 가하여 hot plate 상에서 85°C까지 가열 교반하여 녹인 것에 위

의 기재 필름을 담그어 양면 coating한 후 다시 실온에서 건조하여 필름으로 사용하였으며, 총 3종의 필름을 제조하였다.

가식성 필름의 물성측정

두께 측정: 필름의 두께는 1 μm의 정밀도를 가진 micrometer (Mitutoyo Co., Kawasaki, Japan)로 중심과 주위부분을 10회씩 측정하였고, 측정결과 각 부위의 상대오차가 5% 이내인 필름만을 물성측정에 사용하였다.

인장강도 및 신장율 측정: 필름의 인장강도(tensile strength)와 신장률(elongation)은 ASTM D882-88 표준시험법(18)에 따라 폭 2.54 mm × 길이 100 mm로 절단하고 25°C, 50% RH 조건에서 48 시간 평형시킨 후 texture analyzer(TX-HD, Stable Micro System, Surrey, UK)를 사용하여 측정하였다. 측정할 때 cross head speed는 8.3 mm/sec(500 mm/min), grip separation은 50 mm로 하였다. 9회 반복 실험하여 평균 및 표준편차를 산출하였고 측정된 인장강도 값은 MPa로, 신장률은 %로 표시하였다.

수증기 투과도 측정: 필름의 수증기 투과도(water vapor permeability: WVP)는 투습컵법(19)을 적용하여 투습컵(내경 46 mm, 외경 87 mm, 깊이 21 mm)으로 25°C, 50% RH에서 측정하였다. 투습도(water vapor transmission rate, WVTR)는 시간에 따른 무게 감소 그래프의 기울기를 투습컵의 단면적으로 나누어 구하였다. WVP를 계산할 때 식(1)을 활용하여 WVTR값을 보정하여 구하였다(20). 모든 데이터는 3회 반복 실험한 평균값을 취하였다.

$$WVP = WVTR \times L/\Delta P \quad (1)$$

여기서 WVP는 수증기 투과도($\text{ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$), WVTR은 투습도($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), L은 필름의 두께(m), ΔP 는 필름 양면의 보정된 수증기 분압 차이(Pa)이다.

통계 처리: SigmaPlot ver. 9.0을 사용하여 선형회귀분석과 유의차($p < 0.05$) 검정을 행하였다.

결과 및 고찰

PEG와 복합인산염 첨가에 따른 MC와 HPMC 복합필름의 물성 비교

우선 MC 또는 HPMC 필름의 목표 물성을 시판되는 PVC 랩 필름과 LLDPE 랩 필름의 물성치(Table 2)를 기준으로 가식성 필름 물성의 한계를 감안하여 다음과 같이 설정하였다. 즉, 인장강도의 경우 PVC 랩 필름의 인장강도 13.48 MPa를 기준으로 13.0 MPa를 목표로 삼았다. 그러나 신장률의 경우는 LLDPE 랩 필름의 신장률 값 377.81%는 가식성 필름 중에서 가장 신장률이 큰 밀gluten 필름의 신장율이 237.9%인 점을 감안해볼 때, 도달하기 매우 어려운 목표이므로, cudlan 복합필름의 목표물성(21)을 참고하고, 생분해성 랩 필름의 신장율 260%(22)의 절반 정도인 130%를 목표로 설정하였다. 수증기투과도 역시 친수성인 가식성 필름의 한계를 감안하여 소수성인 LLDPE 랩 필름의 수증기투과도 $3.47 \times 10^{-3} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 의 10배인 $3.47 \times 10^{-2} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 설정하였다.

실험 I(Table 1의 배합비 참조)에서는 MC 3.0 g 또는 HPMC 3.0 g에 복합인산염 0.05 g을 첨가한 군과 첨가하지 않은 군으로 나누고, 여기에 PEG 400의 첨가량을 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 g으로 조정하여 필름을 제조한 후 필름 물성을 비교하였다. MC에 PEG

Table 1. Experiments for preparing MC and HPMC films

Experiments	Samples	Method of lipid application	MC (g)	HPMC (g)	PEG (g)	Polyphosphate (g)	Lipid layer*	
I	I-M ₀	-	3.0	-	0.0	-	-	
	I-M ₁				1.0			
	I-M ₂				2.0			
	I-M ₃				3.0			
	I-M ₄				4.0			
	I-MP ₀				0.0			
	I-MP ₁				1.0			
	I-MP ₂				2.0			0.05
	I-MP ₃				3.0			
	I-MP ₄				4.0			
	I-H ₀		0.0					
	I-H ₁		1.0					
	I-H ₂		2.0					
	I-H ₃		3.0					
	I-H ₄		4.0					
	I-HP ₀		-	3.0	0.0			
	I-HP ₁		1.0					
	I-HP ₂		2.0	0.05				
	I-HP ₃		3.0					
	I-HP ₄		4.0					
II	II-M ₀	-	3.0	-	3.0	0.05	0.75	
	II-M _c	Coating						
	II-M _e	Emulsion						
	II-H ₀	-						
	II-H _c	Coating						
II-H _e	Emulsion	-	3.0	3.0	0.05	0.75		

*Lipid layer: stearic acid 0.1 g + AMG 0.15 g + sucrose fatty acid ester 0.5 g.

Table 2. Physical properties of commercial cling films

Commercial cling films	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Water vapor permeability (ng · m/m ² · s · Pa)
Film A (PVC film)	13.48 ± 0.09	543.57 ± 6.77	2.66 × 10 ⁻³ ± 1.16 × 10 ⁻⁴
Film B (LLDPE film)	18.19 ± 0.28	377.81 ± 15.21	3.59 × 10 ⁻³ ± 10 ⁻⁴

400을 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 g 첨가하고 복합인산염을 첨가하지 않은 군의 두께는 43 ± 2 μm-45 ± 4 μm로서 PEG 400 첨가량에 따른 유의차가 없었고, 복합인산염을 첨가한 군의 두께는 44 ± 2 μm-46 ± 5 μm로서 복합인산염 첨가에 따른 유의차가 없는 것으로 나타났다. Turhan과 Sahbaz(4)도 이러한 경향을 보고한 바 있다. HPMC의 경우도 PEG 400을 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 g 첨가하고 복합인산염을 첨가하지 않은 군의 두께는 46 ± 4 μm-48 ± 4 μm로서 PEG 400 첨가량에 따른 유의차가 없었고, 복합인산염을 첨가한 군의 두께는 46 ± 3 μm-49 ± 4 μm로서 복합인산염 첨가에 따른 유의차가 없었던 것으로 나타났다. 또한 MC와 HPMC 필름의 두께 사이에도 유의차가 없는 것으로 나타났다.

Fig. 2에 복합인산염 첨가여부와 PEG 첨가량에 따른 인장강도의 변화를 나타내었다. 복합인산염을 첨가하지 않았을 때, PEG 미첨가군의 경우 MC 49.2 MPa, HPMC 60.7 MPa의 높은 인장강도를 지닌 것으로 나타났고, MC보다 HPMC의 인장강도가 더 큰 것으로 나타났다. 이는 본 연구에 사용된 MC의 점도가 400 cP, HPMC의 점도는 4,000 cP인 점으로 보아 분자량의 차이에 기인

된 것으로 보이며, Kim 등(10)도 점도나 분자량에 따라 인장강도가 증가한다는 연구결과를 보고하였다. 또한 Turhan과 Sahbaz(4)는 PEG를 첨가하지 않았을 때 MC 필름의 인장강도를 33 MPa로 보고하였다. 그러나 PEG를 첨가함에 따라 인장강도는 감소하여 PEG 4.0 g 첨가시 인장강도는 MC 7.7 MPa, HPMC 8.1 MPa까지 감소함으로써 목표 인장강도 13.0 MPa보다 MC 5.2 MPa, HPMC 4.9 MPa 만큼 부족하기 때문에 PEG를 4.0 g 첨가하면 인장강도 측면에서 불리할 것으로 생각되었다. PEG 첨가량이 2 g일 때 인장강도는 MC 17.5 MPa, HPMC 15.2 MPa로서 목표 인장강도 13.0 MPa보다 컸으며, PEG 첨가량이 3 g일 때는 MC 12.2 MPa, HPMC 10.5 MPa로서 목표 인장강도 13.0 MPa보다 낮았으나 그 차이는 MC 0.8 MPa, 2.5 MPa인 점을 감안해 볼 때 인장강도 이외의 물성, 즉 신장률이나 수증기투과도를 고려하여 판단해 볼 필요가 있을 것으로 판단되었다. Turhan과 Sahbaz(4)도 MC에 PEG 1.32 g(용매 100 mL 기준) 첨가한 필름의 인장강도를 18 MPa로 보고한 바 있다.

복합인산염을 첨가하였을 때, PEG 미첨가군의 경우 MC 55.6

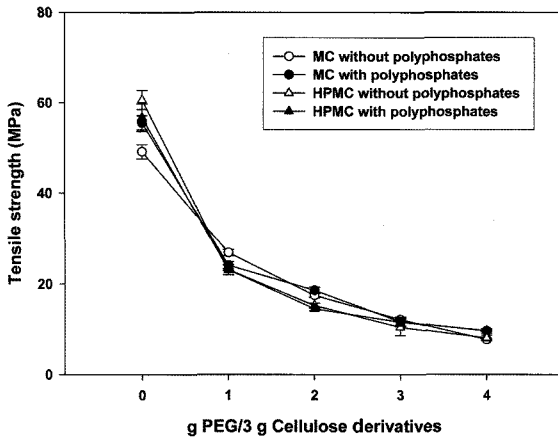


Fig. 2. Tensile strength of edible films of MC or HPMC with PEG and/or polyphosphates.

MPa, HPMC 56.8 MPa의 인장강도를 지닌 것으로 나타났고, MC와 HPMC의 인장강도 값 사이에 유의차가 없었으며, 복합인산염 미첨가군의 경우와 비교해 보아도 인장강도 값에 유의차는 없는 것으로 나타났다. 그리고 복합인산염 첨가군의 경우도 미첨가군과 마찬가지로 PEG를 첨가함에 따라 인장강도는 감소하여 PEG 4.0 g 첨가시 인장강도는 MC 9.6 MPa, HPMC 9.7 MPa까지 감소함으로써 목표 인장강도 13.0 MPa 보다 MC 3.4 MPa, HPMC 3.3 MPa 만큼 부족하기 때문에 PEG를 4.0 g 첨가하면 인장강도 측면에서 불리할 것으로 생각되었다. PEG 첨가량이 2 g일 때 인장강도는 MC 18.6 MPa, HPMC 14.5 MPa로서 목표 인장강도 13.0 MPa 보다 컸으며, PEG 첨가량이 3 g일 때는 MC 11.7 MPa, HPMC 11.6 MPa로서 목표 인장강도 13.0 MPa보다 낮았으나 그 차이는 MC 1.3 MPa, 1.4 MPa인 점을 감안해 볼 때 인장강도 이외의 물성, 즉 신장률이나 수증기투과도를 고려하여 판단해 볼 필요가 있을 것으로 판단되었다. 또한 복합인산염의 첨가군과 미첨가군 사이에 PEG 첨가에 따른 인장강도의 변화는 유의차가 없는 것으로 밝혀졌다.

Fig. 3에 복합인산염 첨가여부와 PEG 첨가량에 따른 신장률의 변화를 나타내었다. 복합인산염을 첨가하지 않았을 때, PEG 미첨가군의 경우 MC 9.0 %, HPMC 3.0%의 낮은 신장률을 지닌 것으로 나타나 유연성이 극히 부족함을 보여주었으며, MC보다 HPMC의 신장률이 더 작은 것으로 나타났다. 이것 역시 본 연구에 사용된 MC의 점도가 400 cP, HPMC의 점도는 4,000 cP인 점으로 보아 분자량의 차이에 기인된 것으로 보이며, Turhan과 Sahbaz(4)도 PEG를 첨가하지 않았을 때 MC 필름의 신장률을 14%로 보고하였다. 그러나 PEG를 첨가함에 따라 신장률은 증가하여 PEG 3.0 g 첨가시 신장률은 MC 75.4%, HPMC 79.2%까지 증가하여 최대치를 보인 후 PEG 4.0 g 첨가시 신장률은 MC 74.7%, HPMC 73.0%로 정체 내지 감소하는 경향을 보여주었으며, 여전히 목표 신장률 130% 보다 크게 부족한 것으로 나타났다. Turhan과 Sahbaz(4)도 MC에 PEG 1.32 g(용매 100 mL 기준) 첨가한 필름의 신장률을 74 %로 보고한 바 있다.

복합인산염을 첨가하였을 때, PEG 미첨가군의 경우 MC 3.2%, HPMC 2.9%의 신장률을 지닌 것으로 나타났고, MC와 HPMC의 신장률 값 사이에 유의차가 없었으며, 복합인산염 미첨가군의 경우와 비교해 보아도 신장률 값에 유의차는 없는 것으로 나타났다. 그리고 복합인산염 첨가군의 경우도 미첨가군과 마찬가지로 PEG를 첨가함에 따라 신장률은 증가하여 PEG 3.0 g 첨가시 신

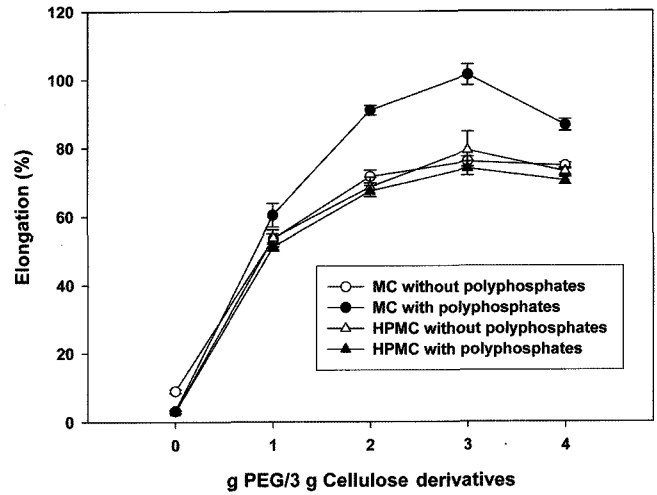


Fig. 3. Elongation of edible films of MC or HPMC with PEG and/or polyphosphates.

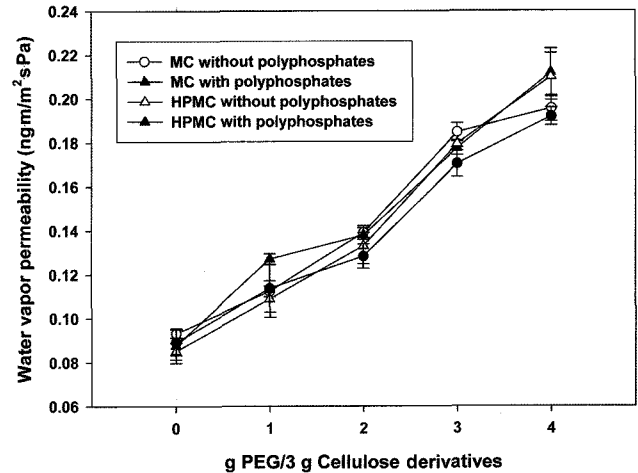


Fig. 4. Water vapor permeability of edible films of MC or HPMC with PEG and/or polyphosphates.

장률은 MC 101.4%, HPMC 73.9%까지 증가하여 최대치를 보인 후 PEG 4.0 g 첨가시 신장률은 MC 86.6%, HPMC 70.3%로 감소 내지 정체하는 경향을 보여주었다. 특히 MC에 복합인산염을 첨가한 군의 경우 나머지 세 군보다 신장률이 크게 증가하였으나, 나머지 세 군 사이에는 신장률 변화에 유의차가 없었다. MC에 복합인산염을 첨가하고 PEG 3.0 g을 첨가한 경우 목표 신장률 130%보다 28.6% 부족하지만 신장률을 가장 높일 수 있는 배합기준인 것으로 나타났다. 따라서 인장강도나 수증기투과도가 목표치보다 부족하더라도 본 연구에서 가장 중요시하는 신장률을 고려하여 판단해 볼 때 복합인산염을 첨가하고 PEG 3.0 g을 첨가하는 것이 유리할 것으로 생각되었다.

Fig. 4에 복합인산염 첨가여부와 PEG 첨가량에 따른 수증기투과도의 변화를 나타내었다. 복합인산염을 첨가하지 않았을 때, PEG 미첨가군의 경우 수증기투과도는 MC $9.38 \times 10^{-2} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, HPMC $8.56 \times 10^{-2} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 이고, MC와 HPMC 사이에 유의차가 없는 것으로 나타났고, 목표 수증기투과도 $3.47 \times 10^{-2} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 보다 5.09×10^{-2} - $5.91 \times 10^{-2} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 만큼 큰 값을 보였다. Turhan과 Sahbaz(4)은 PEG를 첨가하지

않았을 때 MC 필름의 수증기투과도를 $5.09 \times 10^{-2} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 보고한 바 있다. 그러나 PEG를 첨가함에 따라 수증기투과도는 증가하여 PEG 4.0g 첨가시 수증기투과도는 MC $1.96 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, HPMC $2.09 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 까지 증가함으로써 목표 수증기투과도 $3.47 \times 10^{-2} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 보다 MC $1.61 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, HPMC $1.74 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 만큼 크기 때문에 PEG를 4.0g 첨가하면 수증기투과도 측면에서 불리할 것으로 생각되었다. PEG 첨가량이 3g일 때에도 MC $1.85 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, HPMC $1.79 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로서 목표 수증기투과도 $3.47 \times 10^{-2} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 보다 MC $1.50 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, HPMC $1.44 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 만큼 큰 점을 감안해 볼 때 수증기투과도를 감소시킬 수 있는 지질 소재의 첨가가 필요하다는 것을 알 수 있었다.

복합인산염을 첨가하였을 때, PEG 미첨가군의 경우 MC $8.80 \times 10^{-2} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, HPMC $8.91 \times 10^{-2} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 의 수증기투과도를 지닌 것으로 나타났고, MC와 HPMC의 수증기투과도 값 사이에 유의차가 없었으며, 복합인산염 미첨가군의 경우와 비교해 보아도 수증기투과도 값에 유의차는 없는 것으로 나타났다. 그리고 복합인산염 첨가군의 경우도 미첨가군과 마찬가지로 PEG를 첨가함에 따라 수증기투과도는 증가하여 PEG 4.0g 첨가시 수증기투과도는 MC $2.12 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, HPMC $1.92 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 까지 증가함으로써 목표 수증기투과도 $3.47 \times 10^{-2} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 보다 MC $1.77 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, HPMC $1.57 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 만큼 크기 때문에 PEG를 4.0g 첨가하면 수증기투과도 측면에서 불리할 것으로 생각되었다. PEG 첨가량이 3g일 때에도 MC $1.77 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, HPMC $1.70 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로서 목표 수증기투과도 $3.47 \times 10^{-2} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 보다 MC $1.42 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, HPMC $1.35 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 만큼 큰 점을 감안해 볼 때 복합인산염 첨가 여부와 관계없이 수증기투과도를 감소시킬 수 있는 지질 소재의 첨가가 필요하다는 것을 알 수 있었다. 복합인산염의 첨가군과 미첨가군 사이에 PEG 첨가에 따른 수증기투과도의 변화는 유의차가 없는 것으로 밝혀졌다.

이상을 종합해 볼 때 MC나 HPMC 필름의 인장강도를 크게 손상시키지 않는 범위 내에서 유연성과 관련된 신장률을 증가시키기 위해서는 복합인산염을 첨가하고 PEG를 3.0g 첨가하는 것이 좋으나 수증기투과도를 감소시킬 수 있는 지질소재도 아울러 첨가해야 할 것으로 판단하였다.

처리방법에 따른 MC 또는 HPMC 지질 복합필름의 물성 비교

실험 II(Table 1의 배합비 참조)에서는 MC 3.0g 또는 HPMC 3.0g에 PEG 3g, 복합인산염 0.05g을 기본배합으로 하고 이에 지질소재를 유화법이나 코팅법으로 첨가한 군과 무첨가군으로 나누어 필름을 제조한 후 필름 물성을 비교하였다. MC에 지질소재를 coating법으로 첨가한 군의 두께는 $47 \pm 4 \mu\text{m}$, 유화법으로 첨가한 군의 두께는 $46 \pm 4 \mu\text{m}$ 로서 두 군 사이에 유의차가 없었고, HPMC의 경우도 coating법이 $50 \pm 4 \mu\text{m}$, 유화법도 $50 \pm 4 \mu\text{m}$ 로서 두 군 사이에 유의차가 없었으며, MC와 HPMC 사이에도 유의차가 없는 것으로 나타났다.

Fig. 5에 인장강도를 나타내었는데 MC의 경우 지질을 첨가하지 않았을 때 11.7MPa에서 coating법의 경우 12.9MPa로 유의차가 없었으나 emulsion법의 경우는 오히려 7.2MPa로 감소하였다. HPMC의 경우도 지질을 첨가하지 않았을 때 11.6MPa에서 coating법의 경우 12.9MPa로 유의차가 없었으나 emulsion법의 경우는 오히려 5.3MPa로 크게 감소하였다. Song과 Kim(5)도 MC에 PEG

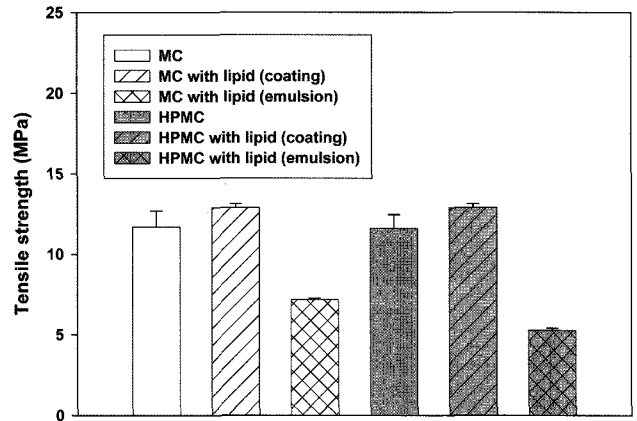


Fig. 5. Tensile strength of edible films of MC or HPMC with lipid applied by coating or emulsion methods.

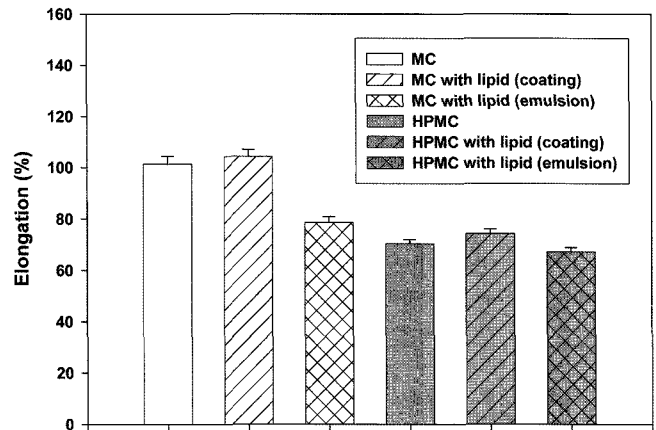


Fig. 6. Elongation of edible films of MC or HPMC with lipid applied by coating or emulsion methods.

와 지방산 또는 beeswax를 첨가한 필름의 인장강도를 3.4-13.4 MPa로 보고한 바 있다. 이로부터 coating법으로 제조한 MC 또는 HPMC 필름의 인장강도는 목표 인장강도 13.0MPa 보다 0.1MPa만큼 적을 정도로 우수한 물성을 지녔기 때문에 emulsion법보다 coating법을 적용하는 것이 유리할 것으로 판단되었다.

Fig. 6에 나타낸 신장률의 경우 MC는 지질을 첨가하지 않았을 때 101.4%에서 coating법의 경우 104.3%로 유의차가 없었으나 emulsion법의 경우는 오히려 78.5%로 감소하였다. 또한 HPMC의 경우 지질 무첨가시 70.3%에서 coating법의 경우 74.3%로 유의차가 없었으나 emulsion법의 경우는 오히려 67.2%로 감소하였다. Park 등(2)은 MC에 zein과 지방산을 emulsion법으로 첨가한 필름의 신장률을 28.4-72.6%로 보고한 바 있다. 이로부터 coating법으로 제조한 MC 필름의 인장강도는 목표 인장강도 130% 보다는 25.7%만큼 적지만 MC 필름에 대한 기존의 연구결과보다 우수한 물성을 지닌 것으로 판단되므로 emulsion법보다 coating법을 적용하는 것이 유리할 것으로 생각되었다.

Fig. 7에 나타낸 수증기투과도의 경우 MC는 지질을 첨가하지 않았을 때 $1.77 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 에서 coating법의 경우 $1.34 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 감소하였으나 emulsion법의 경우는 오히려 $1.59 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 증가하였다. HPMC의 경우도 지질 무첨가시 $1.70 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 에서 coating법의 경우 $1.30 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 감소하였으나, emulsion법의 경

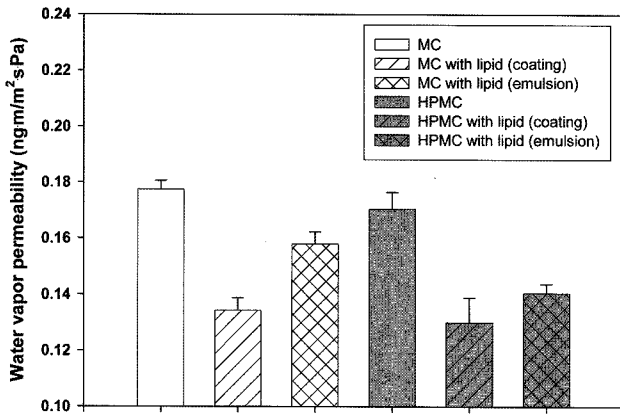


Fig. 7. Water vapor permeability of edible films of MC or HPMC with lipid applied by coating or emulsion methods.

우 $1.40 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 증가하였다. Park 등(2)은 MC에 zein과 지방산을 emulsion법으로 첨가한 필름의 수증기투과도를 $3.47 \times 10^{-3} - 6.89 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 보고하였고, Koh와 Chinnan(6)은 MC에 zein을 복합시킨 필름의 수증기투과도를 $1.60 \times 10^{-1} - 3.60 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 보고하였다. 이로부터 coating법으로 제조한 MC나 HPMC 필름의 수증기투과도는 목표 수증기투과도 $3.47 \times 10^{-2} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 보다는 $9.93 \times 10^{-1} - 9.53 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 만큼 적지만 기존의 연구결과보다 우수한 물성을 지닌 것으로 판단되므로 emulsion법보다 coating법을 적용하는 것이 유리할 것으로 생각되었다.

이상을 종합해 볼 때 MC나 HPMC에 PEG와 복합인산염으로 기재 필름을 제조하고 여기에 지질소재를 coating법으로 가할 경우 수증기 차단성만 조금 더 개선하면 목표물성을 달성할 수 있을 것으로 판단되었고 물성 특히 신장률 면에서 HPMC보다 MC가 더 적합한 필름소재인 것으로 생각되었다.

요 약

본 연구는 MC와 HPMC를 기본 소재로 하여 이에 PEG와 복합인산염을 첨가할 경우 필름의 물성과, stearic acid, AMG 및 sucrose fatty acid ester로 구성된 지질소재를 유화법이나 코팅법으로 가하여 필름으로 제조한 후 물성을 비교하고자 하였다. 우선 연구의 목표 물성을 인장강도 13.0 MPa, 신장율 130%, 수증기투과도 $3.47 \times 10^{-2} \text{ ng} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 설정하였다. 목표 물성과 비교한 결과 MC나 HPMC에 PEG와 복합인산염으로 기재 필름을 제조하고 여기에 지질소재를 coating법으로 첨가할 경우 수증기 차단성만 조금 더 개선하면 목표물성을 달성할 수 있을 것으로 판단되었고 신장률 면에서 HPMC보다 MC가 더 적합한 것으로 생각되었다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 가톨릭대학교 교비연구비의 지원으로 이루어졌음.

문 헌

- Greener IK, Fennema O. Barrier properties and surface characteristics of edible, bilayer films. *J. Food Sci.* 54: 1393-1399 (1989)
- Park JW, Testin RF, Park HJ, Vergano PJ, Weller CL. Fatty acid concentration effect on tensile strength, elongation, and water vapor permeability of laminated edible films. *J. Food Sci.* 59: 916-919 (1994)
- Ayrancit E, Tunc S. The effect of fatty acid content on water vapour and carbon dioxide transmissions of cellulose-based films. *Food Chem.* 72: 231-236 (2001)
- Turhan KN, Sahbaz F. Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose-based edible films. *J. Food Eng.* 61: 459-466 (2004)
- Song TH, Kim CJ. Preparation of cellulose-based edible film and its physical characteristics. *Korean J. Food Sci. Technol.* 28: 1-7 (1996)
- Koh HY, Chinnan MS. Characteristics of corn zein and methyl cellulose bilayer edible films according to preparation protocol. *Food Sci. Biotechnol.* 11: 310-315 (2002)
- Song TH, Kim CJ. Effect of calcium addition on physicochemical properties of cellulose-based edible films. *Korean J. Food Sci. Technol.* 31: 99-105 (1999)
- Park HJ, Weller CL, Vergano PJ, Testin RF. Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. *J. Food Sci.* 58: 1361-1370 (1993)
- Shrestha AK, Arcot J, Paterson JL. Edible coating materials-their properties and use in the fortification of rice with folic acid. *Food Res. Intl.* 36: 921-928 (2003)
- Kim YH, Park HJ, Kim DM, Kim KH. Functional properties of cellulose-based films. *Korean J. Food Sci.* 26: 133-137 (1994)
- Kamper SL, Fennema O. Water vapor permeability of edible bilayer films. *J. Food Sci.* 49: 1478-1485 (1984)
- Kamper SL, Fennema O. Water vapor permeability of an edible, fatty acid, bilayer films. *J. Food Sci.* 49: 1482-1485 (1984)
- Mutalik V, Manjeshwar LS, Wali A, Sairam M, Raju KVS, Aminabhavi TM. Thermodynamics/hydrodynamics of aqueous polymer solutions and dynamic mechanical characterization of solid films of chitosan, sodium alginate, guar gum, hydroxy ethyl cellulose and hydroxypropyl methyl cellulose at different temperatures. *Carbohydr. Polym.* 65: 9-21 (2006)
- Bajdik J, Regdon Jr G, Marek T, Eros I, Süvegh K, Pintye-Hódi K. The effect of the solvent on the film-forming parameters of hydroxypropyl-cellulose. *Intl. J. Pharm.* 301: 192-198 (2005)
- Yakimets I, Wellner N, Smith AC, Wilson RH, Farhat I, Mitchell J. Effect of water content on the fracture behaviour of hydroxypropyl cellulose films studied by the essential work of fracture method. *Mech. Mater.* 39: 500-512 (2007)
- Tarvainen M, Sutinen R, Peltonen S, Mikkonen H, Maunus J, Vaha-Heikkilä K, Lehto V, Paronen P. Enhanced film-forming properties for ethyl cellulose and starch acetate using *n*-alkenyl succinic anhydrides as novel plasticizers. *Eur. J. Pharm. Sci.* 19: 363-371 (2003)
- KFDA: Food Additives Database. KFDA Homepage (<http://fa.kfda.go.kr/Index.html>) (2007)
- ASTM. Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA (1989)
- ASTM. Annual Book of ASTM Standards. Destination E96-80 standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA (1989)
- Gennadios A, Weller CL, Gooding CH. Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *J. Food Eng.* 21: 395-409 (1994)
- Han YJ, Roh HJ, Kim SS. Preparation and physical properties of cudlan composite edible films. *Korean J. Food Sci. Technol.* 39: 158-163 (2007)
- Lim MJ, Sim JH, Choi JM, Kim YS. A study on development of eco-friendly wrap using biodegradable resin K. *Korean Ind. Eng. Chem.* 16: 800-808 (2005)