

## 대두단백 코팅 종이의 수분저항성 및 물리적 성질

하상형·박천석·김병용<sup>†</sup>

경희대학교 생명자원연구소, 식품공학과

### Effect of Water Resistance and Physical Properties of Soy Protein Isolate-coated Liner Board

Sang-Hyung Ha, CheonSeok Park and Byung-Yong Kim<sup>†</sup>

*Institute of Life Science and Resources, Dept. of Food Science and Biotechnology,  
Kyung Hee University, Yongin 449-701, Korea*

#### Abstract

To improve the water-resistance and physical properties of soy protein isolate (SPI)-coated paper, effects of concentrations of soy protein isolate and plasticizer were examined. Physical properties such as elongation strength (ES), elongation rate (E), water vapor permeability (WVP), and water solubility (WS) were evaluated. The film made from 5% soy protein isolate (SPI) and 40% glycerol (plasticizer) suggested a good application for a film preparation. SPI coated paper showed the highest ES (21.62 MPa) and the lowest WVP (2.06 ng-m/m<sup>2</sup>-sPa) and WS (1.17%). This study suggested that soy protein isolate (SPI) can be used as a coating material for the coated paper to improve the water-resistance.

**Key words:** soy protein isolate, film, coating, liner board

#### 서 론

국내에서 포장재로 사용되는 종이 판지류는 약 40%를 차지하고 있으며, 그중 골판지 포장의 약 90%를 차지하고 있다(1). 골판지는 파형으로 성형한 골심지와 라이너와 접착제로 이루어져 있으며, 타 포장 재료에 비해 재활용의 가능성, 저렴한 가격, 간편한 인쇄의 장점이 있으나 저장 시 수분 흡수에 따른 강도 저하의 문제점을 보이고 있다(2). 이와 같은 종이의 내수성을 보강하는 방법으로 첨가제의 개발, 원료의 다양화 및 제조공정의 개선 등이 있다(3-10). 일반적으로 골판지의 수분민감성을 감소시키기 위하여, 왁스의 코팅 방법이 있으나 불균일한 표면 도공과 재활용 시 반점 발생 및 완전 생분해가 되지 않아 환경에 문제가 되고 있다(3). 생분해가 되는 포장재에 대해서도 많은 연구가 이루어지고 있는데, Kester와 Fennema(4)는 일반적인 생분해성 film과 coating 재질을 제시하였고, Krochta와 Mulder-Johnston(5)은 폐기 후 토양 중의 미생물에 의해 분해가 가능한 환경친화성 포장재에 대한 연구를 수행하였다. McHugh 등(7)은 친수성 edible film을 제조하여 그 두께와 vapor 투과도를 조절하는 변형된 제조공정을 제시하였다. 일반적으로 단백질로 제조한 필름은 산소나 이산화탄소와 같은 가스의 투과성은 매우 낮으나 대부분이 친수성을 나타내므로 수증기의 투과에 대

해서는 비교적 낮은 저항성을 갖고 있다(6-8). 특히 대두 단백질의 경우 가격이 저렴하고 친수성 edible film의 소재로서 많이 사용되고 있으나, 낮은 수분저항성과 물리적 강도를 가지고 있어 사용에 제한성을 보이고 있다. Ghorpade 등(9), Rhim 등(10) 및 Gennadios 등(11)은 aldehyde를 사용하여 단백질과의 가교결합을 형성하고 단백질의 경화와 불용화를 일으켜 수분저항성을 증대시키고자 하였다.

따라서 본 연구의 목적은 생고분자 소재인 대두단백 필름 형성에 있어서, 최적 대두단백 농도와 glycerol과 같은 가소제의 농도를 결정 한 후, 라이너 원지에 코팅하여 수분저항성, vapor 투과도 및 포장재질로서의 물성변화를 측정하여 대두단백 필름을 코팅한 라이너지의 효과를 알아보려고 하였다.

#### 재료 및 방법

##### 재료

본 실험에서 사용한 라이너 용지는 SC 마닐라 SK 180이며 대두단백(soy protein isolate)은 중국산 대두단백을 구입하여 4°C 냉장고에 보관하면서 필름 제조용 시료로 사용하였다. Glycerol과 NaOH, formaldehyde는 Daejung Chemical & Metals(Korea) 제품을 이용하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail: bykim@khu.ac.kr  
Phone: 82-31-201-2627, Fax: 82-31-202-0540

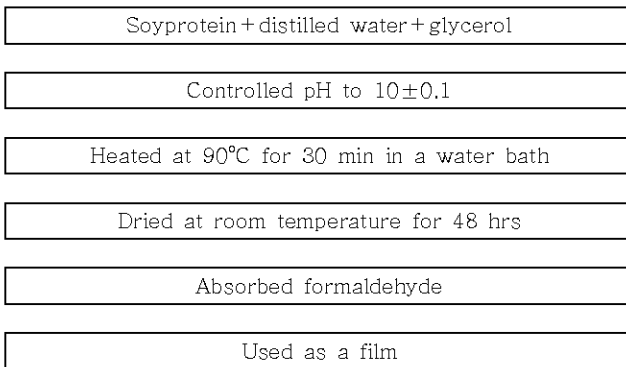


Fig. 1. Preparation of soy protein isolate coated linerboard.

#### 필름의 제조

모든 대두단백 필름은 Fig. 1과 같은 방법으로 제조하여 실험용 필름으로 사용하였다. 즉 Grennadios 등(11)의 방법에 따라 대두단백 필름을 제조한 뒤 종이에 코팅하여 formaldehyde(37%, w/w) 500 mL 정도를 넣어 그 내부를 formaldehyde 증기로 포화시킨 테시케이터 내에 넣고 2시간 동안 흡착시켰다.

모든 필름은 물성 측정항목에 따라 투습도 측정용은 7×7 cm, 수분용해도 측정용은 1.5×1.5 cm, 인장강도 및 연신율 측정용은 7×7 cm 크기로 절단하여 사용하였다.

#### 필름의 두께

각 필름의 두께는 10 μm의 정밀도를 갖는 마이크로미터(Dial Thickness Gauge 7301, Mitutoyo, Japan)를 사용하여 측정하였다. 투습도 및 연신강도 측정용 시료는 중심부와 주변 네 부위의 두께를 측정하였고 그 평균값을 사용하여 필름의 투습계수 및 연신강도 계산에 나타내었다. 모든 필름 시료는 25°C, RH 50% 조절된 항온항습기(model JS-THC 3500, Korea)에서 48시간 동안 수분함량을 조절한 후 필름의 특성 측정에 사용하였다.

#### 투습계수

필름의 투습계수(water vapor permeability: WVP)는 필름의 투습도(water vapor transmission rate: WVTR)를 측정한 후 다음 식에 따라 결정하였다.

$$WVP = (WVTR \times L) / \Delta p$$

여기서 WVTR은 필름의 투습도(g/m<sup>2</sup>·s), L은 필름의 평균 두께(m), Δp는 필름 양쪽의 수증기압차(Pa)를 나타낸다. WVTR은 ASTM 표준방법(12)을 수정하여 25°C와 50% 상대습도 구배 하에서 측정하였다. Poly-methylmethacrylate로 제작한 투습컵을 사용하여 18 mL의 증류수를 넣고 투습도 측정용 필름을 투습컵의 입구(diameter 4.6 cm)에 밀착시켜 밀봉한 후 무게를 측정하여 25°C와 50% RH로 조절된 항온항습기에 넣고 6시간 동안 매 1시간 간격으로 투습컵의 무게를 측정하였다. WVP의 계산 시에 필름의 하부와 증류

수의 표면 사이에 있는 공기의 저항에 의한 영향은 McHugh 등(7)과 Gennadios 등(13)의 방법에 따라 보정하였다.

#### 수분용해도

필름의 수분용해도(water solubility: WS)는 Rhim 등(14)의 방법에 따라 측정하였다. 건조기(105°C)에서 24시간 건조하여 건물함량을 측정된 필름 3매를 비커(50 mL)에 증류수 약 30 mL와 함께 넣고 밀봉한 후 25°C 정온기에 넣고 가끔 흔들며 주면서 24시간 후에 용해되지 않은 필름을 꺼내어 105°C의 건조기에서 24시간 동안 건조시켜 건물함량을 측정하였다. 필름의 용해도는 초기의 건물에 대한 물의 용해된 양의 백분율로 나타내었다.

#### 연신강도 및 연신율

대두단백 필름의 연신강도(elongation strength, ES)와 연신율(elongation rate, ER)은 Kim 등(15)의 방법에 따라 rheometer(CR-200D, Sun Scientific, Japan)와 투습컵을 사용하여 측정하였다. 대두단백 필름(7×7 cm)을 투습컵에 장착하고 50 mm/min의 cross-head 속도로 필름이 파괴될 때까지 압착하였다. ES와 ER의 계산을 위해 필름은 압착되면서 원뿔 모양으로 일정하게 변형된다고 가정하였고, 필름의 연신율은 변형 전 초기 면적에 대한 변형 후의 필름의 원뿔 모양의 표면적에 대한 비율로 나타내었다. 또한 필름의 연신강도는 필름이 파괴될 때의 힘을 측정하여 변형된 필름의 단위면적당 필름의 장력으로 정의하였다.

#### 통계처리

각 필름의 투습도, 수분용해도, 연신강도, 연신율은 각각 따로 제조한 필름을 실험단위로 하여 3회 반복 측정하여 평균값과 표준편차를 계산하였다. 각 평균값의 유의적인 차이 검정은 유의수준 α=0.05를 사용하여 Duncan's multiple range test를 실시하였다.

## 결과 및 고찰

#### 대두단백 농도에 따른 필름

대두단백 농도에 따른 필름의 특성을 알아보기 위하여 2.0~8.0%의 대두단백 농도 범위에서 필름을 제조하였다. 농도에 따른 필름의 연신강도와 연신율은 Table 1에 나타내었다. 대두단백 농도가 2~8%로 증가할수록 필름의 두께는 26.5~138.3 μm로 현저히 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 연신강도는 0.15에서 0.42 MPa로, 연신율은 7.07에서 11.37%로 각각 증가하였다. 그러나 연신강도 및 연신율의 경우 5% (w/w) 이상의 농도에서는 유의적인 차이를 보이지 않았다.

대두단백 필름의 투습계수(water vapor permeability: WVP)는 Fig. 2에 표시한 바와 같이 대두단백 농도 증가에 따라 1.17~2.52 ngm/m<sup>2</sup>·sPa로 유의차를 나타내며 증가하였다. 이때 대두단백 농도가 증가할수록 필름 두께의 증가를 볼 수 있는데, 이는 친수성을 갖는 가식성 필름들이

Table 1. Changes in force (ES) and elongation at failure (E) of SPI film with different SPI concentrations

Concentration of SPI (%)	Thickness (μm)	ES <sup>1)</sup> (MPa)	E <sup>2)</sup> (%)
2.0	26.50±6.00 <sup>a3)</sup>	0.15±0.02 <sup>c</sup>	7.07±1.11 <sup>c</sup>
3.5	48.60±3.50 <sup>d</sup>	0.24±0.02 <sup>bc</sup>	7.68±0.77 <sup>bc</sup>
5.0	88.60±2.40 <sup>c</sup>	0.35±0.02 <sup>a</sup>	8.39±1.03 <sup>abc</sup>
6.5	115.00±2.00 <sup>b</sup>	0.33±0.03 <sup>ab</sup>	10.83±0.92 <sup>ab</sup>
8.0	138.30±2.40 <sup>a</sup>	0.42±0.01 <sup>a</sup>	11.37±1.23 <sup>a</sup>

<sup>1)</sup>Elongation strength.

<sup>2)</sup>Elongation rate.

<sup>3)</sup>Each value is the mean of three replicates with the standard deviation. Any two means in the same column followed by the same letter are not significantly ( $p>0.05$ ) different by Duncan's multiple range test.

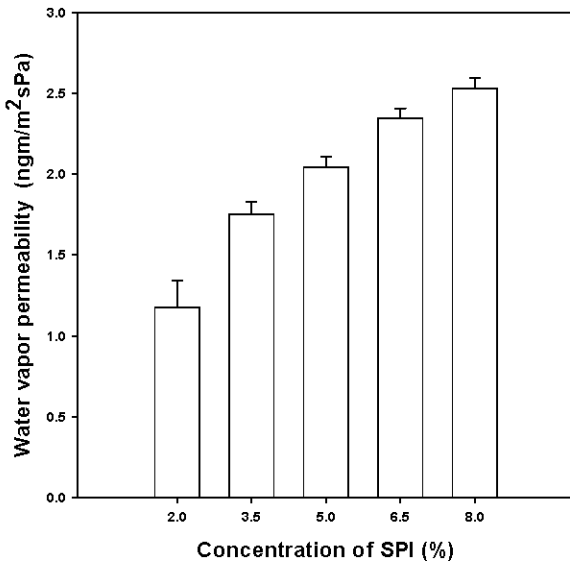


Fig. 2. Changes in water vapor permeability (WVP) of SPI films with different SPI concentrations.

두께가 증가함에 따라 투습계수가 증가하는 특징적인 두께의 영향을 나타낸 것으로 사료된다(7,13,16).

대두단백 농도 증가에 따른 수분용해도를 Fig. 3에 나타내었다. 수분에 대한 필름의 저항성을 나타내는 수분용해도는 대두단백 농도가 2~8%로 증가함에 따라 유의적인 차이를 보이며 18.7~25.3%로 증가하였다. 그러나 5% 이상의 농도에서는 유의적인 차이를 보이지 않았다. 따라서, 본 연구에서는 대두단백 필름을 만드는 공정 중에 가장 기초가 되는 대두단백 기본용액의 농도별 필름을 만들어 그 물성측정을 통해 대두단백질 5%를 최적농도로 정하였다.

가소제 농도에 따른 필름

대두단백 5% 농도 기준으로 가소제로서 glycerol을 10~50%(대두단백 무게대비 w/w) 첨가하여 필름을 제조하였다. 일반적으로 가소제는 저 휘발성의 물질로 고분자의 유연성, 복원력, 흐름성을 증진시키기 위해 첨가되는 물질로 그 중 글리세롤은 분자량이 작고 쉽게 수소결합 등을 형성함으

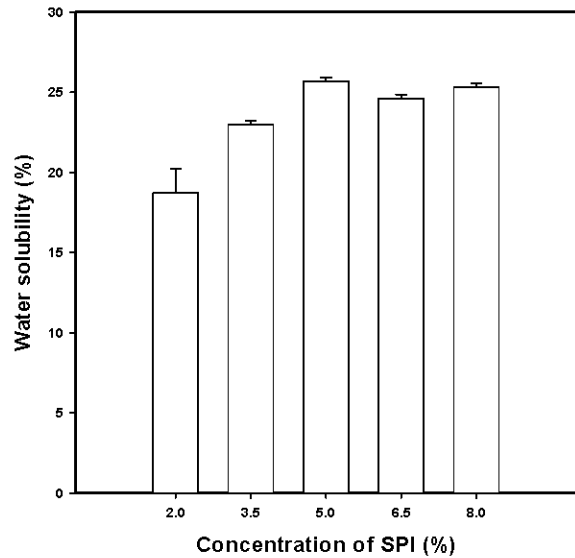


Fig. 3. Changes in water solubility of SPI films with various concentrations of SPI.

Table 2. Changes in force (ES) and elongation at failure (E) of SPI film with different glycerol concentrations

Concentration of glycerol (%)	Thickness (μm)	ES <sup>1)</sup> (MPa)	E <sup>2)</sup> (%)
10	none	none	none
20	83.60±1.70 <sup>a3)</sup>	2.92±0.72 <sup>a</sup>	2.64±0.50 <sup>c</sup>
30	85.60±0.80 <sup>a</sup>	0.44±0.01 <sup>b</sup>	9.28±0.24 <sup>b</sup>
40	90.00±5.20 <sup>a</sup>	0.29±0.03 <sup>b</sup>	11.37±1.23 <sup>ab</sup>
50	89.50±4.50 <sup>a</sup>	0.21±0.01 <sup>b</sup>	13.00±1.68 <sup>a</sup>

<sup>1)</sup>Elongation strength.

<sup>2)</sup>Elongation rate.

<sup>3)</sup>Each value is the mean of three replicates with the standard deviation. Any two means in the same column followed by the same letter are not significantly ( $p>0.05$ ) different by Duncan's multiple range test.

로써 기계적 성질과 투과성 등 고분자소재의 특성을 변화시킬 수 있는 것으로 알려져 있다(16,17). 필름의 연신강도 및 연신율의 결과는 Table 2에 나타내었다. 이때 대두단백 대비 10%의 glycerol 첨가 시에는 필름의 바스리짐 현상으로 필름을 제조할 수 없었다. Glycerol 농도가 20%에서 50%로 증가할수록 연신강도는 2.92에서 0.21(MPa)로 감소하였으나, 연신율은 2.64에서 13.0(%)으로 증가함을 보였다. 이는 친수성 소재인 glycerol이 필름 base 용액에 첨가됨에 따라 대두단백과 수소결합을 형성하여 내부 분자들 간의 인력을 약화시키기 때문으로 생각된다(13).

가소제 농도 변화에 따른 대두단백 필름의 두께 변화는 83.6~89.5 μm로 증가하였으나 유의적인 차이를 보이지 않았다. 가소제 변화에 따른 투습계수는 Fig. 4에 나타내었다. 가소제 농도가 증가함에 따라 1.5~2.0 ngm/m<sup>2</sup>sPa으로 유의적인 차이를 보이며 증가하였으나 40% 가소제 농도에서부터 그 차이를 보이지 않았다. 이는 친수성을 갖는 가식성 필름들이 두께가 증가함에 따라 투습계수가 증가하는

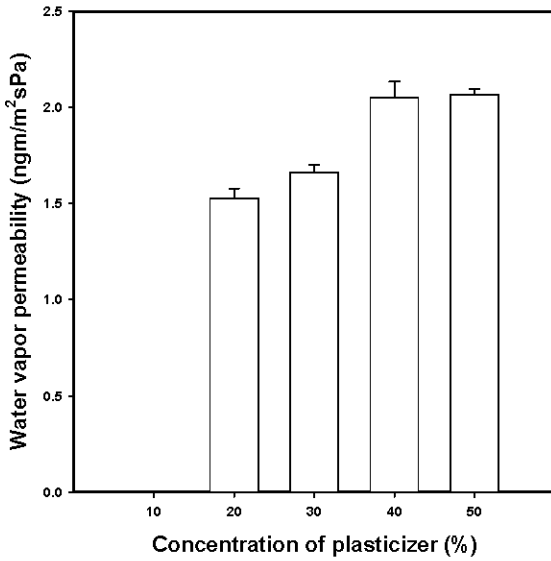


Fig. 4. Changes in water vapor permeability (WVP) of SPI films with different glycerol concentrations.

특징적인 두께의 영향을 나타내었다(13,16).

필름의 유연성을 증진시키기 위하여 가소제의 농도 변화에 따른 필름의 물성을 측정 한 본 실험에서는, 대두단백 대비 10% 농도에서는 필름 형성 과정 중 필름의 바스러짐 현상으로 필름을 제조할 수 없었으며, 20~30% 농도에서는 필름은 형성되나 유연성이 부족하여 필름제조 적성 면에서 대두단백 대비 40%의 glycerol을 첨가하는 것이 적절하다고 판단하였다.

대두단백 용액을 이용한 종이코팅 효과

앞의 조건을 이용하여 라이너지에 5%(대두단백 대비 가소제 40%)의 대두단백 용액을 코팅하여 수분저항성과 기계적 물성을 증진시키고자 하였다. Table 3에는 라이너지의 코팅 용액 종류에 따른 두께 변화, 연신강도와 연신율을 나타내었다. 무처리 라이너지인 control의 두께는 243.6 μm이었으나 대두단백(SPI) 용액이 코팅되어짐에 따라 유의적인 차이를 보이며 274.3 μm로 증가하였다. 연신강도는 코팅을 하지 않은 라이너지의 경우 15.96 MPa를 나타내었으나, 라이너지에 대두단백 용액을 코팅한 후 2시간 동안 테시케이터 내에서 formaldehyde를 흡착한 필름과 formaldehyde 처리를 하지 않고 대두단백 용액만을 코팅한 필름의 경우 각각 21.62, 17.7 MPa의 연신강도를 보였다. 이때 formaldehyde 흡착 처리된 라이너지의 뚜렷한 강도 증가는 대두단백과 formaldehyde 사이에 가교결합을 형성하여 단백질의 경화가 일어났기 때문으로 여겨진다(9,10). 연신율은 라이너지의 경우 0.78%를 나타내었으며, formaldehyde 흡착 처리된 라이너지는 0.58%, formaldehyde 미처리 라이너지의 경우엔 0.84%로 큰 변화를 나타내진 않았다.

대두단백 용액 코팅에 따른 수분용해도는 Fig. 5에 나타내었다. Aldehyde는 단백질과 반응해 가교결합 형성하여 불용

Table 3. Changes in force (ES) and elongation at failure (E) of soy protein isolate coated liner board

Liner board	Thickness (μm)	ES <sup>1)</sup> (MPa)	E <sup>2)</sup> (%)
Control <sup>5)</sup>	243.60±1.80 <sup>5)</sup>	15.96±0.37 <sup>b</sup>	0.78±0.01 <sup>a</sup>
SPI+FA <sup>4)</sup>	269.00±2.00 <sup>a</sup>	21.62±0.81 <sup>a</sup>	0.58±0.00 <sup>b</sup>
SPI	274.30±1.80 <sup>a</sup>	17.70±0.76 <sup>b</sup>	0.84±0.03 <sup>a</sup>

<sup>1)</sup>Elongation strength.

<sup>2)</sup>Elongation rate.

<sup>3)</sup>Each value is the mean of three replicates with the standard deviation. Any two means in the same column followed by the same letter are not significantly (p>0.05) different by Duncan's multiple range test.

<sup>4)</sup>Formaldehyde.

<sup>5)</sup>Control is a paper without SPI and FA.

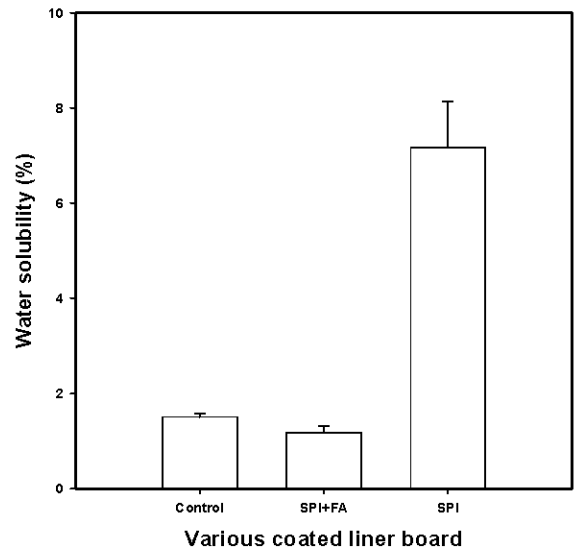


Fig. 5. Changes in water solubility of soy protein isolate coated liner board.

Control is paper except to SPI and FA.

화시켜 수분용해도를 감소시킨다고 알려져 있다(9). 본 실험에서도 formaldehyde 처리된 라이너지의 경우 대조군에 비하여 수분용해도가 감소한 것을 볼 수 있다. 이는 대두단백과 가소제로 사용된 glycerol 이 수용성인 것을 감안하면 formaldehyde 처리된 대두단백용액 코팅이 수분용해도 감소에 효과를 보이는 것으로 판단된다. 이와는 달리 formaldehyde 미처리 코팅용액의 경우엔 7.1%로 대조군에 비하여 수분용해도가 크게 증가하였는데, 이는 수용성인 단백질과 glycerol이 증류수에 모두 녹아버렸기 때문으로 여겨진다.

대두단백 용액 코팅에 의한 투습계수의 변화는 Fig. 6에 나타내었다. 대조군인 라이너지의 투습계수 2.8 ng/m<sup>2</sup>·sPa에 비해 대두단백 용액 코팅 시 각각 2.0, 2.2 ng/m<sup>2</sup>·sPa 으로 투습계수가 감소하여 대두단백 용액에 의한 코팅이 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

대두단백 필름 코팅에 의한 라이너지의 수분저항성과 물리적 성질의 변화에 대하여 살펴보았듯이, 대두단백 필름의

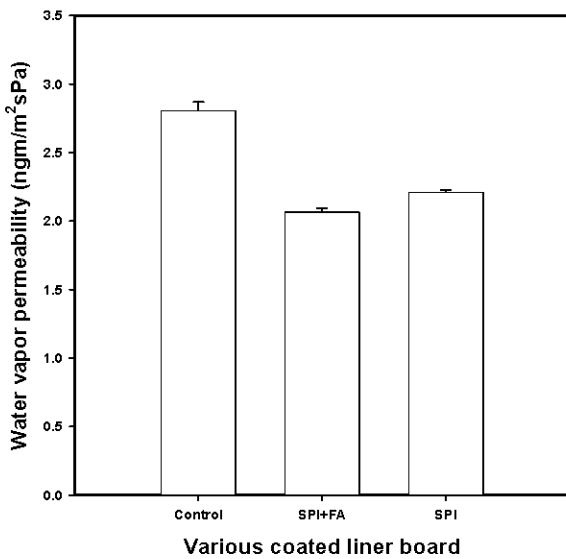


Fig. 6. Changes in water vapor permeability (WVP) of soy protein isolate coated liner board. Control is paper except to SPI and FA.

불용화를 위한 formaldehyde 처리로 직접적인 식품 포장에 사용할 수 없으나, 미처리 라이너지에 비하여 강도와 수분저항성의 증가를 보여 냉동 보관물의 포장재로서의 가능성을 보였다.

요 약

대두단백 필름을 코팅한 라이너지의 효과를 알아보기 위하여 대두단백 2~8%의 농도 범위에서 필름을 제조하였다. 필름 제조시 친수성 소재인 대두단백의 불용화를 위하여 모든 필름은 formaldehyde로 포화된 데시케이터에서 2시간 동안 흡착하여 사용하였다. 필름의 연신강도, 연신율, 투습도 및 수분용해도를 측정 후 최적 농도를 5%로 판단하였다. 필름의 제조적성을 위해 첨가된 가소제 glycerol은 대두단백 대비 40% 농도에서 필름제조에 가장 적합하였다. 앞의 조건을 이용하여 제조된 용액을 라이너지에 코팅하여 그 물성과 수분저항성을 측정하였다. Formaldehyde 처리된 대두단백 코팅 라이너지는 미처리 라이너지에 비하여 연신강도는 15에서 21 MPa로 증가하였고, 수분용해도와 투습계수는 1.17%와 2.06 ngm/m<sup>2</sup>sPa로 감소하여 물리적 성질과 수분저항성 모두 증진된 것을 알 수 있었다.

문 헌

1. 산업자원부. 2000. 포장기술선진화 개발전략. (사)한국포장개발연구원.
2. 조병목. 1994. 골판지 원지의 기초 물성과 품질강도의 국제 비교. 골판지 포장물류 8: 92-101.
3. Miltz J, Segal Y, Atad S. 1989. The effect of polymeric impregnation on the properties of paper and corrugated board. *Tappi* 72: 63-66.
4. Kester JJ, Fennema OR. 1986. Edible films and coatings: a review. *Food Technol* 40: 47-59.
5. Krochta JM, Mulder-Johnston CD. 1997. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technol* 51: 61-74.
6. Krochta JM. 1992. Control of mass transfer in foods with edible coatings and films. In *Advances in Food Engineering*. Singh RP, Wirakartakusuman MA, eds. CRC Press, Boca Raton, FL. p 517-538.
7. McHugh TH, Avena-Bustillos R, Krochta JM. 1993. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *J Food Sci* 58: 899-903.
8. Kim DH. 1995. Food protein. In *Food chemistry*. Tamgundang, Seoul, Korea. p 655-717.
9. Ghorpade VM, Li H, Gennadios A. 1995. Chemically modified soy protein films. *Trans ASAE* 38: 1805-1811.
10. Rhim JW, Gennadios A, Weller CL, Cezeirat C, Hanna MA. 1998. Soy protein isolate-dialdehyde starch films. *Industr Crops Products* 8: 195-203
11. Gennadios A, Ghorpade VM, Weller CL, Hanna MA. 1996. Heat curing of soy protein films. *Trans ASAE* 39: 575-579.
12. ASTM. 1995. Standard test methods for water vapor transmission of materials (E96-95). In *Annual Book of ASTM Standards*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA. Vol 4, p 697-704.
13. Gennadios A, Weller CL, Gooding CH. 1994. Measurement errors in water permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *J Food Eng* 21: 395-409.
14. Rhim JW, Park JW, Jung ST, Park HJ. 1997. Formation and properties of corn zein coated κ-carrageenan films. *Korean J Food Sci Technol* 29: 1184-1190.
15. Kim EJ, Kim BY, Rhim JW. 2005. Enhancement of the Water-resistance and physical properties of sodium alginate film. *Food Sci Biotechnol* 14: 108-111.
16. Rhim JW. 1999. Measurement of water vapor permeability of bio-polymer films. *J Korean Soc Packaging Sci Tech* 5: 37-46.
17. Han CH, Um IC, Kweon HY, Park YH. 2000. Effect of glycerol addition on the structure and properties of soluble wool keratose films. *J Korean Fiber Soc* 37: 442-447.

(2006년 8월 7일 접수; 2006년 9월 19일 채택)