

Curdlan 복합 가식성 필름의 제조와 물성

한윤정 · 노희진¹ · 김석신*

가톨릭대학교 식품영양학과, ¹동양제과 기술개발연구소

Preparation and Physical Properties of Curdlan Composite Edible Films

Youn-Jeong Han, Hoe-Jin Roh¹, and Suk-Shin Kim*

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

¹Tong Yang Confectionery Co., R&D Center

Abstract In this study, we prepared curdlan composite films and determined their properties in order to select the most appropriate setting methods, moisture barrier materials, and viscoelasticity enhancing materials. High set curdlan films with polyethylene glycol (PEG) showed higher tensile strength and moisture barrier properties than low set films. Films with oleic acid as a moisture barrier material had greater tensile strength, elongation and moisture barrier properties than films with acetylated monoglyceride (AMG). Lastly, films using polyisobutylene (PIB) as a viscoelasticity enhancing material showed higher elongation than films with polybutene (PB).

Key words: curdlan, composite films, physical properties, polyethylene glycol (PEG), oleic acid, acetylated monoglyceride (AMG), polyisobutylene (PIB), polybutene (PB)

서 론

가식성 필름 제조시 사용되는 다당류로는 전분, cellulose, pectin, alginate, carrageenan, chitosan, gum 등이 있는데 이 물질들은 필름에 적정한 강도는 제공하지만 친수성이 강해 수증기 투과도가 높은 경우가 많다. 단백질로는 collagen, gelatin, casein, whey protein, corn zein, wheat gluten, soy protein 등이 있는데 이들 역시 친수성 때문에 기체투과도는 낮지만 수분투과도는 높은 편이다. 지질류로 paraffin wax, carnauba wax 등의 왁스류와 triglyceride, fatty acid, acetylated monoglyceride(AMG) 등을 사용하는데 지질류는 다당류나 단백질 소재에 비해 수증기 차단성이 좋으나 기계적 강도나 신장율이 부족한 경향이 있어 다른 소재와 병용하여 복합필름 형태로 많이 이용된다.

최근 *Alcaligenes faecalis* var. *myxogenes*에 의해 생산되는 다당류 curdlan(1,2)에 대해 많은 관심이 집중되고 있다. Curdlan은 $\beta(1,3)$ D-glucan으로 다른 다당류와 달리 물에 잘 녹지 않는다. Curdlan의 gel 형성기작에는 60°C에서 가열한 후 냉각하여 얻어지는 가역적 gel 형성 기작의 low set 방식과 80°C 이상의 온도에서 가열하여 얻어지는 비가역적 gel 형성기작의 high set 방식이 있다(1,2). Curdlan은 가열살균이나 동결공정에서도 안정한 물성을 유지하고, 항종양, 면역증진 효과가 있는 건강기능성 식이섬유로도 관심을 끌고 있으며, 미국, 일본, 대만, 한국에서 식품첨가물로 인정받아 널리 사용되고 있다. Curdlan에 대한 연구는 curdlan의 물성이나 구조 연구(3-9), curdlan의 유도체 제조(10), 육

제품의 탄력성 증가(11), 약물방출시스템(drug delivery system, DDS) 연구(12,13) 등이 있으며 그 밖의 응용분야(1,2)로 국수의 흡수율 저하, 동물성 지방 대체품으로의 활용, 건강기능성 강화 등에 대한 연구가 보고되고 있다. 하지만 curdlan을 이용한 가식성 필름에 대한 연구는 시도된 바 없다.

한편 polyisobutylene(PIB)과 polybutene(PB)은 제과회사에서 천연치클을 대체하는 껌 기초제의 구성성분으로 사용되고 있다. 이들에 대한 연구로는 rheology 성질(14-16), 열분해성질(17-19), LDPE 필름에서의 성분이행(20) 등이 보고되어 있다. 그러나 PB와 PIB를 가식성 필름 소재로 활용하는 연구는 없었으며 특히 소수성이 강한 curdlan과 혼합하여 복합필름의 형태로 만들고자 하는 연구는 전혀 시도된 바 없다.

이에 따라 본 연구에서는 첫째, curdlan에 가소제로서 polyethylene glycol (PEG)을 첨가한 군과 첨가하지 않은 군을 low set 방식과 high set 방식으로 나누어 가식성 필름을 제조하여 물성을 비교함으로써 low set 방식과 high set 방식 중 한 가지 방식을 필름 제조방식으로 선정하고자 하였다. 둘째, curdlan에 가소제 PEG를 첨가하고 이에 방습소재로 AMG 또는 oleic acid를 첨가한 군과 첨가하지 않은 군을 위에서 결정된 방식으로 제조하고 이의 물성을 비교함으로써 적절한 방습소재를 선정하고자 하였다. 셋째, curdlan에 가소제 PEG와 위에서 결정된 방습소재를 첨가하고, 물성개량제로서 PB 또는 PIB를 첨가한 군을 위에서 결정된 방식으로 제조하고 이의 물성을 비교함으로써, PB와 PIB의 첨가효과를 판단하고 적절한 물성개량제를 선정하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

Curdlan은 Takeda화학(Takeda Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan)에서 구입하였고, 식품용 PB와 PIB는 동양제과(주)에서 제

*Corresponding author: Suk Shin Kim, Department of Food Science and Nutrition, The Catholic University of Korea, Buchon City, Kyonggi-do 422-743, Korea
Tel & Fax: 82-2-2164-4316
E-mail: kimsukshin@catholic.ac.kr
Received January 15, 2007; accepted March 16, 2007

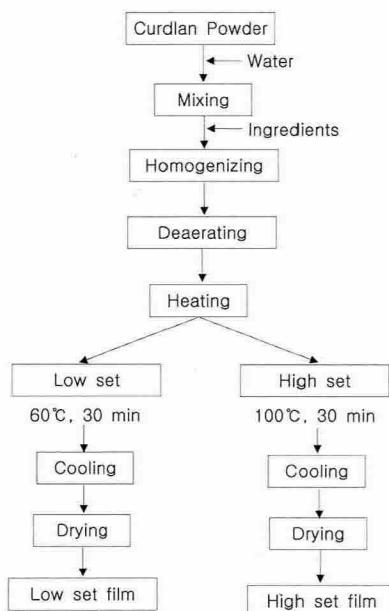


Fig. 1. Preparation of low set and high set composite films of curdlan with various ingredients.

공받았으며, PEG 400과 oleic acid는 Sigma Chemical(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였고, AMG는 일신유화의 제품(SOLFA-AMG-T90)을 제공받아 실험에 사용하였다.

가식성 필름 제조

Curdlan 복합 가식성 필름은 Fig. 1에 나와 있는 방법으로 제조하였다. 즉, curdlan 3 g에 300 mL의 증류수를 넣고 혼합한 후 가소제, 방습소재, 물성 개량제를 Table 1과 같이 첨가하고 이를 homogenizer(Heidolph DIAX600, Merck, Dietikon, Switzerland)로 2,000 rpm에서 15분간 균질화시킨 다음 vacuum pump(DDA-V152-

AA)로 탈기하고 이를 low set방식의 경우 60°C에서, high set방식의 경우 100°C에서 30분간 가열하고 실온에서 냉각시킨 teflon(BYTAC, Norton performance Plastics Corp. Akron, OH, USA)으로 코팅한 30 cm×30 cm 크기의 유리판에 붓고 35°C incubator에서 건조한 후 떼어내 필름으로 제조하였다.

이 때 Table 1에 나타낸 것처럼 세 가지 실험을 통해 제조된 필름의 물성을 측정하여 성능을 비교하였다. 첫 번째 실험에서는 low set 방식과 high set 방식 중 한 가지 방식을 필름 제조방식으로 선정하고자 curdlan에 가소제인 PEG를 0.0, 1.5, 2.0 g 첨가한 후 이에 low set 방식과 high set 방식을 적용하여 6종의 필름을 제조하였다. 두 번째 실험에서는 방습소재의 첨가 효과를 파악하고자 curdlan 3.0 g에 PEG를 2.0 g 첨가하고, 이에 AMG나 oleic acid를 0.0, 0.1, 0.2, 0.3 g 첨가하여 high set 방식으로 8종의 필름을 제조하였다. 세 번째 실험에서는 물성 개량제 PB와 PIB의 첨가효과를 판단하고자 curdlan 3.0 g에 PEG 2.0 g과 위에서 결정된 oleic acid 0.3 g을 가한 후, 이에 PIB 또는 PB를 0.15, 0.30 g 첨가하여 4종의 필름을 제조하였다.

가식성 필름의 물성측정

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

인장강도 및 신장을 측정: 필름의 인장강도(tensile strength)와 신장을(elongation)은 ASTM D882-88 표준시험법(21)에 따라 폭 2.54 mm×길이 100 mm로 절단한 후 25, 50% RH 조건에서 48시간 평형시킨 후 texture analyzer(TX-HD, Stable Micro System, Godalming, UK)를 사용하여 측정하였다. 측정 시 cross head speed는 8.3 mm/sec(500 mm/min), grip separation은 50 mm로 하였다. 9회 반복 실험하여 평균 및 표준편차를 산출하고 측정된 인장강도 값은 MPa로, 신장을은 %로 표시하였다.

Table 1. Experiments for preparing curdlan composite films

Experiments	Samples	Setting methods	Ingredients				
			Curdlan (g)	PEG (g)	AMG (g)	Oleic acid (g)	PIB (g)
I	I-L ₀	Low set	3.0	0.0	-	-	-
	I-L ₁			1.5	-	-	-
	I-L ₂			2.0	-	-	-
	I-H ₀	High set	3.0	0.0	-	-	-
	I-H ₁			1.5	-	-	-
	I-H ₂			2.0	-	-	-
II	II-A ₀	High set	3.0	2.0	0.0	0.0	-
	II-A ₁			2.0	0.1	0.0	-
	II-A ₂			2.0	0.2	0.0	-
	II-A ₃			2.0	0.3	0.0	-
	II-O ₀			2.0	0.0	0.0	-
	II-O ₁			2.0	0.0	0.1	-
	II-O ₂			2.0	0.0	0.2	-
III	III-A ₁	High set	3.0	2.0	-	0.3	0.15
	III-A ₂			2.0	-	0.3	0.30
	III-B ₁			2.0	-	0.0	0.15
	III-B ₂			2.0	-	0.0	0.30

수증기 투과도 측정: 필름의 수증기 투과도(water vapor permeability)는 일정한 시험조건하에서 평행한 두 표면 사이에 있는 필름의 단위면적을 통과하는 수분의 시간당 투과속도를 말하는 것으로 투습컵법(22)을 적용하였다. 이때 필름은 황산칼륨을 사용하여 50% RH로 조절한 데시케이터 내에 25°C에서 48시간 보관한 후 실험에 사용하였다. 중류수를 투습컵 내부에 넣어 RH 100%로 조절하고 각각의 필름을 투습컵에 고정시켰는데 이때 필름과 투습컵 사이의 공기누출을 방지하기 위해 high vacuum grease로 밀봉하였다. 장치된 투습컵을 25°C, 50% RH로 조절된 데시케이터에 보관하면서 시간당 투습컵의 무게감소를 측정함으로써 필름을 투과하는 수증기의 양을 측정하였고 투습컵의 무게변화를 0.1 mg 단위까지 측정하였다. 수증기 투과곡선의 기울기를 다음 식에 대입하여 필름의 수증기 투과도를 계산하였으며 3회반복 실험한 평균값을 취하였다.

$$WVP = \frac{(W \cdot X)}{A \cdot T \cdot (P_1 - P_2)}$$

여기서 WVP는 수증기 투과도($\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$), W는 24시간당 필름을 투과하는 수증기의 양(g), X는 필름의 두께(mm), A는 필름의 수증기 투과면적(m^2), T는 시간(24 hr), $P_1 - P_2$ 는 필름 양면의 수증기압 차이($\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$)이다.

결과 및 고찰

Curdlan 복합필름의 목표 물성 설정

Table 2에 여러 가지 필름(LDPE, cellophane, methyl cellulose, 옥수수전분, chitosan, 우유단백질 및 밀 gluten)의 물성을 비교하였다. 식품포장재로 자주 쓰이는 합성수지인 LDPE 필름의 물성(23)은 인장강도 8.6-17.3 MPa, 신장을 500%, 수증기투과도 0.08

$\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 로서 적절한 강도와 우수한 유연성과 차단성을 보유하고 있음을 알 수 있다. 이에 비해 탄수화물 계열의 cellophane(24), methyl cellulose 필름(25), 옥수수전분 필름(26), chitosan 필름(27) 등은 인장강도 33-110 MPa, 신장을 2.72-25%, 수증기투과도 4.44-13.22 $\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 로서 LDPE 필름에 비해 강도는 높으나 유연성과 차단성이 부족함을 알 수 있다. 이 경우 가소제를 첨가하면 유연성은 향상되나 인장강도와 차단성이 감소하는 것은 감수해야 하는 어려움이 있다. 한편 단백질 계열에 속하는 우유단백질 필름(28)의 물성은 인장강도 6.3-9.1 MPa, 신장을 22.1-38.5%, 수증기투과도 80.1-86.1 $\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 로서 탄수화물 계열 필름이나 LDPE 필름에 비해 강도와 차단성이 부족한 것으로 나타났다. 한편 밀 gluten 필름(29)의 경우 신장을 237.9%, 수증기투과도 4.8 $\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 로서 유연성과 차단성은 우수하나 인장강도가 2.6 MPa에 불과해 포장용 필름으로는 부적합한 것으로 보인다. 이에 따라 본 연구의 curdlan 복합필름의 목표 물성은 인장강도의 경우 LDPE의 인장강도 8.6-17.3 MPa의 중간값인 13.0 MPa로, 신장을의 경우 밀 gluten 필름의 신장을 237.9%의 절반 정도인 120%로, 수증기투과도는 cellophane의 수증기투과도 근사값인 7 $\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$ 로 설정하였다.

Low set과 high set 방식으로 제조된 curdlan 복합필름의 물성 비교

Curdlan 3.0 g에 가소제로서 PEG 400을 0.0, 1.5, 2.0 g 첨가한 다음 이를 low set한 경우와 high set한 경우로 구분하여 필름 물성을 비교하였다(Table 3). 인장강도의 경우 high set 필름이 15.51-39.13 MPa으로서 low set 필름의 7.00-17.85 MPa보다 2배 가까이 높은 것으로 나타났고, 두 경우 모두 가소제를 첨가하면 인장강도가 50% 미만으로 감소하였는데, high set 필름은 가소제를 첨

Table 2. Physical properties of various films

Samples	Physical Properties				References
	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Water vapor permeability ($\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$)		
LDPE	8.6-17.3	500	0.08		23
Cellophane	48.4-110	15-25	7.27		24
Methyl cellulose	33	14	4.44		25
Corn starch	53.19	2.72	4.82		26
Chitosan	39.10	10.84	13.22		27
Milk protein	6.3-9.1	22.1-38.5	80.1-86.1		28
Wheat gluten	2.6	237.9	4.8		29

Table 3. Physical properties of composite films of low set and high set curdlan with PEG

Samples	Setting methods	Ingredients			Physical properties ¹⁾		
		Curdlan (g)	PEG (g)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Water vapor permeability ($\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{kPa}$)	
I-L ₀	Low set	3.0	0.0	17.85 ± 1.82 ^{a,2)}	7.54 ± 0.12 ^a	14.25 ± 0.35 ^a	
I-L ₁			1.5	7.00 ± 0.36 ^b	68.42 ± 0.29 ^b	19.73 ± 0.25 ^b	
I-L ₂			2.0	8.15 ± 0.21 ^b	67.42 ± 0.67 ^b	19.52 ± 0.33 ^b	
I-H ₀	High set	3.0	0.0	39.13 ± 1.41 ^c	1.94 ± 0.06 ^c	7.88 ± 0.17 ^c	
I-H ₁			1.5	15.51 ± 0.35 ^a	62.21 ± 0.74 ^d	16.85 ± 0.38 ^d	
I-H ₂			2.0	16.04 ± 0.20 ^a	63.35 ± 0.80 ^d	16.61 ± 0.43 ^d	

¹⁾Mean ± standard deviation of nine determinations.

²⁾Means sharing no common superscript in the same column are significantly different with each other ($p < 0.05$).

Table 4. Physical properties of composite films of high set curdlan with PEG, AMG or oleic acid

Samples	Ingredients				Physical properties ¹⁾		
	Curdlan (g)	PEG (g)	AMG (g)	Oleic acid (g)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Water vapor permeability (g · mm/m ² · 24 hr · kPa)
II-A ₀			0.0	0.0	16.04 ± 0.20 ^{a,2)}	63.35 ± 0.80 ^a	16.61 ± 0.43 ^a
II-A ₁			0.1	-	13.95 ± 0.63 ^b	73.66 ± 1.33 ^b	15.69 ± 0.65 ^a
II-A ₂			0.2	-	13.59 ± 1.07 ^b	75.60 ± 1.24 ^b	15.59 ± 0.81 ^a
II-A ₃	3.0	2.0	0.3	-	13.58 ± 0.54 ^b	75.98 ± 1.54 ^b	15.19 ± 0.54 ^a
II-O ₀			0.0	0.0	16.04 ± 0.20 ^a	63.35 ± 0.80 ^a	16.61 ± 0.43 ^a
II-O ₁			-	0.1	15.44 ± 0.28 ^a	74.32 ± 1.77 ^b	15.50 ± 0.30 ^a
II-O ₂			-	0.2	15.14 ± 0.25 ^a	79.31 ± 0.40 ^c	15.13 ± 0.25 ^b
II-O ₃			-	0.3	14.51 ± 0.64 ^a	80.30 ± 1.02 ^c	13.09 ± 0.39 ^c

¹⁾Mean±standard deviation of nine determinations.²⁾Means sharing no common superscript in the same column are significantly different with each other ($p < 0.05$).

가해도 인장강도 목표치 13 MPa을 초과하였으나, low set 필름의 경우는 가소제를 첨가하면 목표치의 절반 정도의 수준으로 감소하였다. 또한 PEG를 1.5 g 첨가한 필름보다 2.0 g 첨가한 필름의 인장강도가 더 큰 경향을 보였으나 유의차는 없는 것으로 나타났다. 신장율의 경우는 high set 필름이나 low set 필름 모두 가소제를 첨가하면 62%-68%로 증가하였으며 high set 필름의 경우 (1.940-63.35%)가 low set 필름의 경우(7.54-68.42%)보다 신장율이 다소 작은 것으로 나타났다. 두 경우 모두 PEG를 첨가했을 때 신장을 목표치 120%의 절반 정도인 60% 수준의 신장을 얻을 보였으나 이 값들은 cellophane(24)의 15-25%나 우유단백질 필름(28)의 22.1-38.5%보다 높기 때문에 그만큼 유연성은 향상되었다고 볼 수 있다. 수증기투과도는 high set 필름이 7.88-16.85 g · mm/m² · 24 hr · kPa로서 low set 필름의 14.25-19.73 g · mm/m² · 24 hr · kPa보다 낮은 것으로 나타났으며, high set 필름의 경우 가소제를 첨가하기 전에는 목표치와 근사한 7.88 g · mm/m² · 24 hr · kPa를 보였으나 가소제를 첨가하면 두 경우 모두 수증기 투과도 목표치 7 g · mm/m² · 24 hr · kPa에 도달하지 못했다. 또한 PEG를 1.5 g 첨가한 시료와 2.0 g 첨가한 시료의 수증기 투과도 사이에는 유의차가 없는 것으로 나타났다. 이를 종합해 볼 때 high set 필름이 low set 필름보다 신장율은 다소 작지만 인장강도가 높고 수증기투과도가 낮기 때문에 curdlan 복합필름 제조에는 high set 방법이 더 유리하고 PEG는 2.0 g 첨가하는 것이 적절할 것으로 판단하였다.

AMG이나 oleic acid를 첨가한 Curdlan 복합필름의 물성 비교

Curdlan 3.0 g에 PEG를 2.0 g 첨가한 후 이에 AMG를 0.0, 0.1, 0.2, 0.3 g 첨가한 군과 oleic acid를 0.0, 0.1, 0.2, 0.3 g 첨가한 군으로 나누어 high set 방법으로 복합필름을 만들어 물성을 비교하였다(Table 4). 인장강도의 경우 oleic acid 첨가군이 14.51-15.44 MPa로서 AMG 첨가군의 13.58-13.95 MPa보다 인장강도가 큰 것으로 나타났으나, 두 경우 모두 인장강도 목표치인 13 MPa을 초과하였다. AMG 첨가군과 oleic acid 첨가군 모두 첨가량이 증가할수록 인장강도는 작아지는 경향을 보였으나 유의차는 없었다. 이와 대조적으로 신장율의 경우 AMG 첨가군과 oleic acid 첨가군 모두 첨가량이 증가할수록 신장율이 커지는 경향을 보였으며, oleic acid 첨가군의 신장율이 74.32-80.30%로서 AMG 첨가군의 73.66-75.98%보다 신장율이 큰 것으로 나타났으나 목표치인 120%에는 40% 정도 못 미치는 수준이므로 신장율의 개선이 필요하다고 판단되었다. 수증기투과도의 경우 oleic acid 첨가군이 13.09-

15.50 g · mm/m² · 24 hr · kPa로서 AMG 첨가군의 15.19-15.69 g · mm/m² · 24 hr · kPa 보다 수증기 차단성이 나은 것으로 나타났으나 두 경우 모두 수증기 투과도 목표치인 7 g · mm/m² · 24 hr · kPa를 달성하지 못했다. 다행히 oleic acid이건 AMG이건 첨가량이 증가할수록 수증기투과도가 작아지는 경향을 보였으며, 특히 oleic acid 0.3 g 첨가군이 수증기투과도가 가장 작은 것으로 나타났다. Ryu(30) 등도 oleic acid가 좋은 방습소재임을 보고한 바 있다. 이를 종합해 볼 때 oleic acid 첨가군이 AMG 첨가군보다 인장강도와 신장율이 더 크고, 수증기투과도는 더 낮은 편인데다가 특히 oleic acid를 0.3 g 첨가한 경우 신장율과 수증기 차단성 면에서 유리한 것으로 나타났다. 따라서 curdlan 복합필름의 방습소재로서 oleic acid 0.3 g을 첨가하는 것이 적절할 것으로 판단할 수 있었다.

Polyisobutylene과 polybutene의 첨가에 따른 Curdlan 복합필름의 물성 비교

Curdlan 3.0 g에 PEG 2.0 g과 oleic acid 0.3 g을 첨가하고, 이에 PIB 0.15, 0.30 g을 첨가한 군과 PB 0.15, 0.30 g을 첨가한 군으로 구분하여 복합필름을 만들어 물성을 비교하였다(Table 5). 인장강도의 경우 PIB 첨가군이 14.28-14.33 MPa로서 PB 첨가군의 14.15-14.68과 비교해 볼 때 유의차가 없었고, 첨가량이 더 많은 경우의 인장강도가 더 큰 경향을 보였으나 유의차는 없었으며, 두 경우 모두 목표치인 13 MPa을 초과하였다. 신장율의 경우 PIB 첨가군이 83.87-114.28%로서 PB 첨가군의 82.00-103.19% 보다 큰 것으로 나타났고, 첨가량이 더 많은 경우의 신장율이 오히려 더 작아지는 경향을 보였다. PB 첨가군의 신장율은 목표치인 120%에는 17% 정도 못 미치는 수준이었으나 PIB 첨가군의 신장율은 목표치보다 6% 부족하므로 목표치에 더 가깝다고 볼 수 있었다. 또한 수증기투과도의 경우도 PIB 첨가군과 PB 첨가군 모두 첨가량이 큰 경우의 수증기투과도가 더 큰 경향을 보였으나 유의차는 없었다. PIB 첨가군의 11.96-12.43 g · mm/m² · 24 hr · kPa과 PB 첨가군의 12.27-12.57 g · mm/m² · 24 hr · kPa 사이에는 유의차가 없는 것으로 나타났으나 수증기투과도 목표치인 7 g · mm/m² · 24 hr · kPa를 달성하지 못했다. 이를 종합해 볼 때 인장강도와 수증기투과도는 PIB 첨가군이나 PB 첨가군 모두 비슷했지만 신장율의 경우는 PIB 첨가군이 PB 첨가군보다 더 큰 것으로 나타났으므로 유연성과 관련된 물성개량 측면에서 볼 때 PIB를 첨가하는 것이 더 유리할 것으로 판단하였다.

Fig. 2에 curdlan 복합필름을 시료(1) curdlan + PEG, 시료(2)

Table 5. Physical properties of composite films of high set curdlan with PEG, oleic acid, polyisobutylene or polybutene

Samples	Ingredients					Physical properties ³⁾		
	Curdlan (g)	PEG (g)	Oleic acid (g)	PIB ¹⁾ (g)	PB ²⁾ (g)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Water vapor permeability (g · mm/m ² · 24 hr · kPa)
III-A ₁				0.15	0.0	14.28 ± 0.10 ^{a4)}	114.28 ± 1.83 ^a	11.96 ± 0.66 ^a
III-A ₂				0.30		14.33 ± 0.28 ^a	83.87 ± 0.87 ^b	12.43 ± 0.29 ^a
III-B ₁	3.0	2.0	0.30		0.15	14.15 ± 0.88 ^a	103.19 ± 1.73 ^c	12.27 ± 0.32 ^a
III-B ₂				0.0	0.30	14.68 ± 0.20 ^a	82.00 ± 1.27 ^b	12.57 ± 0.25 ^a

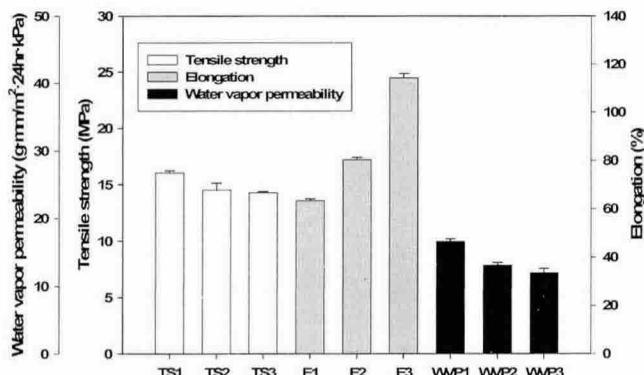
¹⁾Polyisobutylene²⁾Polybutene³⁾Mean±standard deviation of nine determinations.⁴⁾Means sharing no common superscript in the same column are significantly different with each other ($p < 0.05$).

Fig. 2. Comparison of physical properties of curdlan composite films. TS1 = tensile strength for curdlan + PEG, TS2 = tensile strength for curdlan + PEG + oleic acid, TS3 = tensile strength for curdlan + PEG + oleic acid+polyisobutylene; E1 = elongation for curdlan + PEG, E2 = elongation for curdlan + PEG + oleic acid, E3 = elongation for curdlan + PEG + oleic acid + polyisobutylene; WVP1 = water vapor permeability for curdlan + PEG, WVP2 = water vapor permeability for curdlan + PEG + oleic acid, WVP3 = water vapor permeability for curdlan + PEG + oleic acid + polyisobutylene.

curdlan + PEG + oleic acid, 시료(3) curdlan + PEG + oleic acid + PIB의 세 가지 경우로 나누어 물성을 비교하였다. 인장강도와 수증기투과도의 경우 시료(1), 시료(2), 시료(3)의 순서로 작아지고 시료(2)와 시료(3) 사이에는 유의차가 없는 것으로 나타났으나, 신장율의 경우는 시료(1), 시료(2), 시료(3)의 순서로 오히려 커지고 있는 것으로 나타났다. 이를 종합해 볼 때 curdlan에 가소제 PEG 와 방습소재 oleic acid와 유연성과 관련된 물성개량제 PIB를 첨가하는 것이 유연성과 관련된 물성 면에서 볼 때 유리할 것으로 판단할 수 있었다.

요 약

본 연구는 curdlan 복합필름을 제조하고 물성을 비교하기 위해 수행되었다. 우선 low set 방식과 high set 방식 중 적절한 방식을 선정하였고, 순차적으로 AMG나 oleic acid 중에서 적절한 방습소재를 선정하였으며, PB와 PIB 중에서 적절한 물성개량제를 선정하고자 하였다. 그 결과 high set 필름이 low set 필름보다 신장율은 다소 작지만 인장강도가 높고 수증기투과도가 낮기 때문에 curdlan 복합필름 제조에는 high set 방법이 더 적합하며 이 때 PEG는 2.0 g 첨가하는 것이 유리할 것으로 판단하였다. 또한

oleic acid 첨가군이 AMG 첨가군보다 인장강도와 신장율이 더 크고, 수증기투과도는 더 낮은 편이며 특히 oleic acid 0.3 g 첨가한 경우 신장율과 수증기 차단성 면에서 유리하므로 방습소재로서 oleic acid를 0.3 g 첨가하는 것이 적합할 것으로 판단하였다. PIB 첨가군이나 PB 첨가군 모두 인장강도와 수증기투과도는 비슷하나 신장율의 경우는 PIB 첨가군이 PB 첨가군보다 더 큰 것으로 나타났으므로 유연성과 관련된 물성개량 측면에서는 PIB 첨가가 더 유리할 것으로 판단하였다. 종합적으로 curdlan에 가소제 PEG와 방습소재 oleic acid와 물성개량제 PIB를 첨가하는 것이 유연성과 관련된 물성 면에서 가장 유리할 것으로 판단하였다.

감사의 글

본 연구는 2006년도 가톨릭대학교 교비연구비의 지원으로 이루어졌음.

문 헌

1. Jezequel V. Curdlan: A new functional β -glucan. Cereal Food World 43: 361-364 (1998)
2. Takeda Technical Information. Curdlan Properties and Food Application. Takeda Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan, pp. 1-19 (2001)
3. Funami T, Funami M, Yada H, Nakao Y. A rheological study on the effects of heating rate and dispersing method on the gelling characteristics of curdlan dispersions. Food Hydrocolloid 14: 509-518 (2000)
4. Funami T, Funami M, Yada H, Nakao Y. Rheological and thermal studies on gelling characteristics of curdlan. Food Hydrocolloid 13: 317-324 (1999)
5. Hirashima M, Takaya T, Nishinari K. DSC and rheological studies on aqueous dispersions of curdlan. Thermochim. Acta 306: 109-114 (1997)
6. Tada T, Matsumoto T, Masuda T. Dynamic viscoelasticity and small-angle X-ray scattering studies on the gelation mechanism and network structure of curdlan gels. Carbohyd. Polym. 39: 53-59 (1999)
7. Zhang H, Huang L, Nishinari K, Watase M, Konno A. Thermal measurements of curdlan in aqueous suspension during gelation. Food Hydrocolloid 14: 121-124 (2000)
8. Nakata M, Kawaguchi T, Kodama Y, Konno A. Characterization of curdlan in aqueous sodium hydroxide. Polymer 39: 1475-1481 (1997)
9. Kim YT, Kim EH, Cheong C, Williams DL, Kim CW, Lim ST. Structural characterization of β -D(1,6)-linked glucans using NMR spectroscopy. Carbohyd. Res. 328: 331-341 (2000)
10. Renn DW. Purified curdlan and its hydroxyalkyl derivatives: preparation, properties and applications. Carbohyd. Polym. 33: 219-225 (1997)
11. Funami T, Yada H, Nakao Y. Thermal and rheological properties

- of curdlan gel in minced pork gel. *Food Hydrocolloid* 12: 55-64 (1998)
12. Kanke M, Katayama H, Nakamura M. Application of curdlan to controlled drug delivery. II. *In vitro* and *in vivo* drug release studies of theophylline-containing curdlan tablets. *Biol. Pharm. Bull.* 18: 1104-1108 (1995)
13. Kanke M, Tanabe E, Katayama H, Koda Y, Yoshitomi H. Application of curdlan to controlled drug delivery. III. Drug release from sustained release suppositories *in vitro*. *Biol. Pharm. Bull.* 18: 1154-1158 (1995)
14. Bair S. The high-pressure, high-shear stress rheology of polybutene. *J. Non-Newton. Fluid* 97: 53-65 (2001)
15. Choi HJ, Vinay III SJ, Jhon MS. Rheological properties of particle suspension in a polymer liquid. *Polymer* 40: 2869-2872 (1999)
16. van Nieuwkoop J, Muller von Czernicki MMO. Elongation and subsequent relaxation measurements on dilute polyisobutylene solutions. *J. Non-Newton. Fluid* 67: 105-123 (1996)
17. Sawaguchi T, Seno M. Thermal degradation of polyisobutylene: effect of rotational motion around C-C bond on the β scission leading to monomer formation. *Polymer Degrad. Stabil.* 54: 23-32 (1996)
18. Grimbley MR, Lehrle RS. The thermal degradation mechanism of polyisobutylene. Part 1: comparison of results with statistical predictions provides a general interpretation of the mechanisms of decomposition. *Polymer Degrad. Stabil.* 49: 223-229 (1995)
19. Sawaguchi T, Seno M. Effects of the molecular weight of molecular chains constituting the reaction medium on the thermal degradation of polyisobutylene. *Polymer* 39: 4249-4259 (1998)
20. Castle L, Nichol J, Gilbert J. Migration of polyisobutylene from polyethylene/polyisobutylene films into foods during domestic and microwave oven use. *Food Addit. Contam.* 9: 315-330 (1992)
21. ASTM. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA (1989)
22. ASTM. Standard methods for water vapor transmission of materials. Destination: E96-80. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, PA, USA (1989)
23. Salame M. Barrier polymers. pp. 48-54. In: *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*. Bakker M (ed). John Wiley and Sons, New York, NY, USA. (1986)
24. Taylor CC. Cellophane. pp. 159-163. In: *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*. Bakker M (ed). John Wiley and Sons, New York, NY, USA. (1986)
25. Turhan KN, Sahbaz F. Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose-based edible films. *J. Food Eng.* 61: 459-466 (2004)
26. Han YJ, Kim SS. Relationship between RVA properties and film physical properties of native corn starch and hydroxypropylated corn starch. *Korean J. Food Sci. Technol.* 34: 1023-1029 (2002)
27. Srinivasaa PC, Rameshb MN, Tharanathan RN. Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. *Food Hydrocolloid* 21: in press (2007)
28. Maynes JR, Krochta JM. Properties of edible films from total milk protein. *J. Food Sci.* 59: 909-911 (1994)
29. Gennadios A, Weller CL, Testin RF. Modification of physical and barrier properties of edible wheat gluten-based films. *Cereal Chem.* 70: 426-429 (1993)
30. Ryu SY, Rhim JW, Kim SS. Preparation and physical properties of zein-coated high-amylose corn starch film. *Lebensm. -Wiss. Technol.* 35: 680-686 (2002)