

## 벤토나이트를 첨가한 카제인나트륨 기반 코팅지 제조 및 특성 연구

황지현<sup>1</sup> · 이정현<sup>1</sup> · 정제영<sup>3</sup> · 심진기<sup>3</sup> · 김도완<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>강릉원주대학교, 생명과학대학, 해양바이오식품학과

<sup>2</sup>강릉원주대학교, 해람제빵연구소

<sup>3</sup>한국생산기술연구원, 패키징기술센터

## Preparation and Characterization of Sodium Caseinate Coated Papers with Bentonite

Jihyeon Hwang<sup>1</sup>, Jeonghyeon Lee<sup>1</sup>, Jeyoung Jung<sup>3</sup>, Jin Kie Shim<sup>3</sup>, and Dowan Kim<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Marine Bio Food Science, College of Life Science, Gangneung-Wonju National University

<sup>2</sup>Haeram Institute of Bakery Science, Gangneung-Wonju National University

<sup>3</sup>Korea Packaging Center, Korea Institute of Industrial Technology

**Abstract** This study reports on the preparation of sodium caseinate-cardanol (CasNa/CL)-based papers coated with different amounts of bentonite (BN) for use as a sustainable packaging material. Their chemical and morphological structures, mechanical properties, water vapor permeability, surface properties, and antioxidant activity of coated papers was assessed as a function of the BN content. The drying of the CasNa/CL coated papers led to the formation of pinholes on their surfaces owing to the presence of trapped water resulting from the difference in the drying rate between the external surface and the inside of the coated layers. Increasing the BN content reduced the pinholes on surface of CasNa/CL/BN coated papers and highly decreased the water vapor transmittance rate of the papers from  $387.3 \pm 1.9$  g/m<sup>2</sup>·day to  $269.25 \pm 4.5$  g/m<sup>2</sup>·day. Free radical scavenging assays indicated the addition of CL to the CasNa exhibited the antioxidant activity and antioxidant activity of CasNa/CL/BN did not changed as increase of BN contents. The improved water vapor barrier property and antioxidant activity of CasNa/CL/BN coated papers can be promised for various packaging applications.

**Keywords** Paper coating, Sodium caseinate, Bentonite, Cardanol, Water vapor barrier property, Antioxidant activity

## 서론

식품 포장은 식품 내 구성하고 있는 성분의 물리적·화학적 변화 및 손실을 방지하고 식품 품질 변화를 최소화하기 위한 목적으로 사용되어 왔다<sup>1)</sup>. 식품에 사용되는 포장재는 생분해되지 않거나 재활용이 어려운 소재 및 구조로 설계되어 사용되고 있다. 따라서, 전 세계적으로 석유계 기반 플라스틱 포장 및 이중 소재를 사용한 다층구조의 포장 소재

의 사용과 폐기로 인해 발생하는 환경적 문제에 대응하여 자연 유래 소재와 생분해성 소재를 활용하여 지속 가능한 포장 소재를 개발하고자하는 노력이 증가하고 있다<sup>1-3)</sup>. 자연 유래 소재 중 하나인 종이는 우수한 기계적강도, 재활용성 및 생분해성을 보유하고 있고 포장소재로써 지함, 트레이(Tray), 리드(lid), 파우치(pouch) 그리고 컵 등의 형태로 광범위하게 사용되고 있다<sup>3)</sup>. 하지만, 플라스틱소재로 합지 또는 코팅되지 않은 원지의 경우, 친수성과 다공성 구조로 인해 식품 포장소재로써 단독으로 사용하는데 어려움이 있다<sup>4,5)</sup>. 고습환경에서 종이를 사용할 때, 수분은 종이의 주성분인 셀룰로오스의 수산기 사이에 작용하고 있는 수소 결합을 방해하여 종이의 기계적 강도를 저하시킨다. 또한, 다공성 구조는 기체 및 오일 등과 같은 물질의 이동이 용이

\*Corresponding Author: Dowan Kim  
Department of Marine Bio Food Science, College of Life Science,  
Gangneung-Wonju National University, 25457, Republic of Korea  
Tel: +82-33-640-2337  
E-mail: dowankim@gwnu.ac.kr

하여 식품 품질 변화에 부정적인 영향을 미친다.<sup>4,7)</sup> 따라서, 연구자 및 산업계에서 제인, 키토산, 밀랍 등을 활용하여 보다 안전하고 고 기능성을 보유한 지속 가능한 종이용 코팅 소재를 개발하고자 노력하고 있다<sup>4,6,7)</sup>.

카제인 나트륨(Sodium caseinates, CasNa)은 열적 안정성이 우수하여 코팅 및 압출 공정을 활용하여 필름 성형이 가능하다<sup>1)</sup>. 또한, 아미노산의 극성 비율이 높아서 정전기적 인력 및 수소 결합과 같은 강한 분자간 물리적 상호작용을 형성하고 있으며 이로 인해, 산소와 비극성 물질에 대한 차단성이 우수하다<sup>1,5)</sup>. 하지만, CasNa의 양쪽성 특성은 친수성과 비극성 아미노산 간 상호작용을 형성하는데 이는 코팅 후 건조 시 필름 내 취성이 발생하는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 선행연구에서는 글리세롤과 소비톨 등과 같은 친수성 가소제를 도입하여 해결하고자 하였다<sup>2,8)</sup>. 친수성 가소제가 혼합된 CasNa필름 및 코팅지의 경우 유연성과 취성은 개선되었지만, 수분에 대한 취약성은 증가되었다. 따라서, 트랜스글루타미네이스(transglutaminase)<sup>9)</sup> 및 탄닌산(tannic acid)<sup>2)</sup>과 같은 가교제, 및 할로이사이트나 노튜브(halloysite nanotube) 및 박테리아 셀룰로오스와 같은 유/무기복합조성물<sup>1)</sup>을 첨가하여 친수성 가소제가 혼합된 CasNa의 단점을 해결하기 위한 연구가 광범위하게 진행되고 있다.

캐슈넛 껍질에서 추출되는 카다놀(cardanol, CL)은 벤젠 고리의 메타위치에 15개의 탄소로 구성되어 있는 지방족 화합물이 포함된 페놀 화합물이다. 독특한 화학적 구조 때문에 폴리염화비닐(polyvinyl chloride, PVC)<sup>10)</sup> 및 폴리락틱 에시드(polylactic acid, PLA)<sup>11)</sup>의 가소제로써 적용 가능성을 확인하는 연구가 진행되었다. 벤토나이트(Bentonites, BN)는 나노미터의 두께를 가진 층상 알루미늄실리케이트(Aluminosilicates)로 이루어져 있으며, 우수한 양이온 및 수분 교환능, 팽윤성 및 열안정성을 보유하고 있기 때문에 페인트, 코팅, 의약품 소재 등의 유연 특성 개질과 안정화를 위한 첨가제로써 널리 사용되고 있다<sup>12,13)</sup>. 선행연구에서는 높은 가로세로비(aspect ratio)를 가진 BN이 고분자 내 균일하게 분산되면, 기체 및 수증기 등과 같은 투과 물질의 확산 경로가 복잡하게 되어 차단성이 개선된다고 보고하고 있다<sup>13,14)</sup>.

현재까지는 카다놀과 BN을 활용하여 CasNa와 복합화에 대한 연구는 이루어지지 않고 있다. 본 연구의 목적은 CL

가소제가 혼합된 CasNa 내 BN을 도입하여 코팅지를 제조한 다음, 제조한 코팅지들의 화학적 구조, 형태학적 특성, 인장강도 및 신장율, 수증기차단특성, 표면특성 및 항산화 특성을 BN함량 변화에 따라 분석 및 해석하고 포장재로서의 응용가능성을 연구하는 것이다.

## 재료 및 방법

### 1. 재료

본 연구에서, 카제인나트륨 (CasNa, Casein sodium salt from bovine milk, Merck KGaA, 대한민국), 벤토나이트 (BN, Kunipia G, Kunimine Industries Co., Ltd, 일본), 카다놀 (CL, NAP-600, (주)케미폴리오, 대한민국), 폴리디메틸실록산 (PDMS, BYK-307) 및 80 g/m<sup>2</sup>평량을 보유한 신장지(주)오피아이, 대한민국)를 구입하여 사용하였다.

### 2. 방법

#### 2.1. CasNa/CL/BN 코팅제 및 코팅지 제조

본 연구의 CasNa/CL과 CasNa/CL/BN 코팅제는 Table 1의 조성으로 구성하였고, 제조 방법은 Fig. 1에 나타내었다. 우선, BN을 증류수에 넣어 23°C, 350 rpm, 2h 조건에서 자력교반기(JSHS-18D, JSR, 대한민국)를 이용하여 교반하여 BN을 분산시켰다. 분산된 BN용액 내 CasNa를 넣은 다음, 자력교반기를 이용하여 70°C, 600 rpm, 1시간 동안 교반하였고, 제조한 CasNa/BN혼합물에 CL을 넣은 다음 70°C, 600 rpm, 1시간 동안 추가적으로 교반하였다. 미생물적 안전성과 물리적 가교결합을 형성하기 위하여 CasNa/BN혼합물을 121°C, 15분 간 멸균처리(LUBI-S600 Autoclave, (주)루젠에스씨아이, 대한민국)를 실시하였다. 멸균된 CasNa/BN혼합물에 표면장력조절제인 PDMS를 넣어 CasNa/CL/BN 코팅제를 제조하였다. 로드(Rod, Meyer bar 70호, 대한민국)를 이용하여 제조한 코팅제를 종이 표면에 2회 코팅한 다음, 로드(Rod, Meyer bar 10호, 대한민국)를 1회 코팅하여 CasNa/CL과 CasNa/CL/BN코팅지들을 제조하였다.

#### 2.2. CasNa/CL 및 CasNa/CL/BN코팅지들의 물성분석

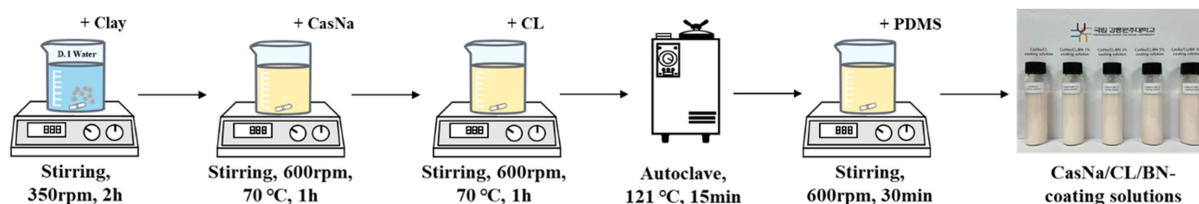
##### 2.2.1. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

(Spectrum 65 FTIR spectrometer, Perkin Elmer Co. Ltd.,

**Table 1.** Compositions, grammage, and thickness of CasNa/CL- and CasNa/CL/BN-coated papers

| Sample code     | Compositions (g) |            |    |     |      | Grammage (g/m <sup>2</sup> ) | Thickness (mm) |
|-----------------|------------------|------------|----|-----|------|------------------------------|----------------|
|                 | CasNa            | D.I. Water | CL | BN  | PDMS |                              |                |
| CasNa/CL        | 10               | 90         | 10 | 0   | 0.1  | 115.5 ± 2.3                  | 0.118 ± 0.002  |
| CasNa/CL/BN 1%  | 10               | 90         | 10 | 0.1 | 0.1  | 115.4 ± 2.9                  | 0.115 ± 0.003  |
| CasNa/CL/BN 3%  | 10               | 90         | 10 | 0.3 | 0.1  | 110.2 ± 1.9                  | 0.115 ± 0.002  |
| CasNa/CL/BN 5%  | 10               | 90         | 10 | 0.5 | 0.1  | 107.8 ± 1.7                  | 0.116 ± 0.002  |
| CasNa/CL/BN 10% | 10               | 90         | 10 | 1.0 | 0.1  | 111.8 ± 2.2                  | 0.116 ± 0.003  |

### ● Preparation of CasNa/CL/BN-coating solutions



### ● Preparation of CasNa/CL/BN-coated papers

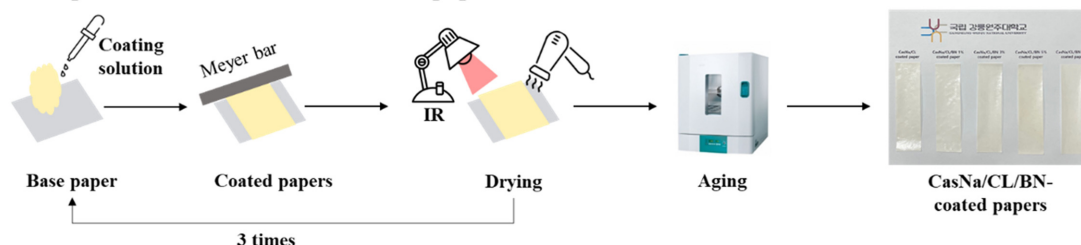


Fig. 1. Scheme for the preparation of CasNa/CL- and CasNa/CL/BN-coating solutions and their coated papers

미국)으로 CL, BN, BN이 미첨가된 CasNa/CL코팅지와 CasNa/CL/BN코팅지들의 화학적 구조를 분석하였고, 특성 피크 세기와 위치 변화를 확인하였다.

#### 2.2.2. 형태학적 특성

CasNa/CL과 CasNa/CL/BN코팅지들의 표면에 대한 형태학적 구조를 분석하기 위하여 코팅지 표면을 백금으로 코팅한 다음 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Inspect F, FEI Co. Ltd., 미국)을 사용하여 확인하였다.

#### 2.2.3. 기계적 강도

CasNa/CL코팅지와 CasNa/CL/BN코팅지들의 인장강도와 신장율을 분석하기 위하여 종이의 기계방향으로 0.015 m × 0.18 m로 시편을 제조하였다. 만능재료시험기(Universal Testing Machine, QM100T, (주)커머시스, 대한민국)를 사용하여 20 mm/min의 조건에서 시편들의 인장강도 및 신장율 시험을 진행하였고, 10회 반복 측정하였다<sup>15)</sup>.

#### 2.2.4. 수증기차단특성

CasNa/CL코팅지와 CasNa/CL/BN코팅지들의 수증기 차단특성을 확인하기 위하여 Water vapor transmittance rate (AquaSense 7101, Systech Illinois Co., Ltd., 영국)를 사용하였고, 37.8°C, RH 90%조건에서 4회 반복 측정하였다.

#### 2.2.5. 표면특성

CasNa/CL코팅지와 BN함량변화에 따른 CasNa/CL/BN코팅지들의 수분 및 디요오드메탄에 대한 화학적 친화성을 분석하기 위하여 접촉각측정기(Phoenix-MT, (주)에스이오, 대한민국)를 사용하여 측정하였고 15회 반복 측정하였다.

#### 2.2.6. 항산화특성

CL, CasNa/CL 및 CasNa/CL/BN코팅지들의 항산화 효과를 확인하기 위하여 DPPH법을 이용하여 6회 반복 실시하였다. 먼저 4 mL의 0.1 mM DPPH 에탄올 용액에 각 시료를 0.1 g첨가하여 혼합한 후 3°C 조건에서 시간에 따라 저장한 다음, UV/VIS Spectrophotometer(SPECORD 50 Plus, Analytik Jena Co. Ltd., 독일)를 이용하여 517 nm 조건에서 흡광도를 측정하였다. 측정한 흡광도의 값을 식 (1)을 이용하여 DPPH scavenging activity (%)를 계산하였다.

$$\text{DPPH Scavenging activity (\%)} = [(A_C - A_E) / A_C] \times 100 \quad (1)$$

$A_C$ 는 517 nm에서 일정시간 저장한 DPPH 용액의 흡광도이며,  $A_E$ 는 517 nm에서 일정시간 후에 CL, CasNa/CL 및 CasNa/CL/BN코팅지와 반응한 DPPH용액의 흡광도를 나타낸다<sup>16,17)</sup>.

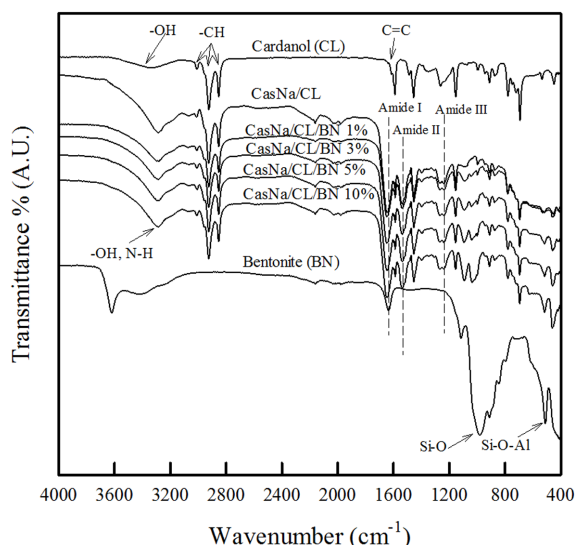
#### 2.2.7. 통계분석

기계적 강도, 수증기투과특성 및 표면 특성에 관한 분석을 통해 얻은 데이터는 SPSS통계프로그램 (Statistical Package for the social science, Ver. 12, SPSS Inc., Chicago, IL, 미국)을 이용하여 Duncan's multiple range test를 실시하였고  $p < 0.05$ 수준에서 유의성을 검정하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 코팅지의 화학적 특성

BN의 도입에 따른 CasNa/CL/BN코팅지들의 제조 확인 및 CasNa, CL 및 BN간의 상호작용을 확인하기 위하여



**Fig. 2.** FTIR spectra of the cardanol, bentonite, CasNa/CL- and CasNa/CL/BN-coated papers.

FTIR분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. CL의 -OH그룹은  $3339\text{ cm}^{-1}$ , -CH그룹은  $3009\text{ cm}^{-1}$ ,  $2924\text{ cm}^{-1}$  및  $2853\text{ cm}^{-1}$ , C=C그룹은  $1589\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 확인할 수 있었다<sup>11)</sup>. CasNa/CL코팅지 표면의 경우  $3287\text{ cm}^{-1}$ ,  $1646\text{ cm}^{-1}$ ,  $1535\text{ cm}^{-1}$  및  $1238\text{ cm}^{-1}$ 에서 -OH와 N-H그룹, amide I (C=O그룹), amide II (N-H그룹) 및 amide III (C-N와 N-H)를 나타내는 특성 피크를 확인할 수 있었다<sup>2,5,8,18)</sup>. BN의 경우  $3620\text{ cm}^{-1}$ ,  $979\text{ cm}^{-1}$  및  $511\text{ cm}^{-1}$ 에서 옥타헤드럴시트

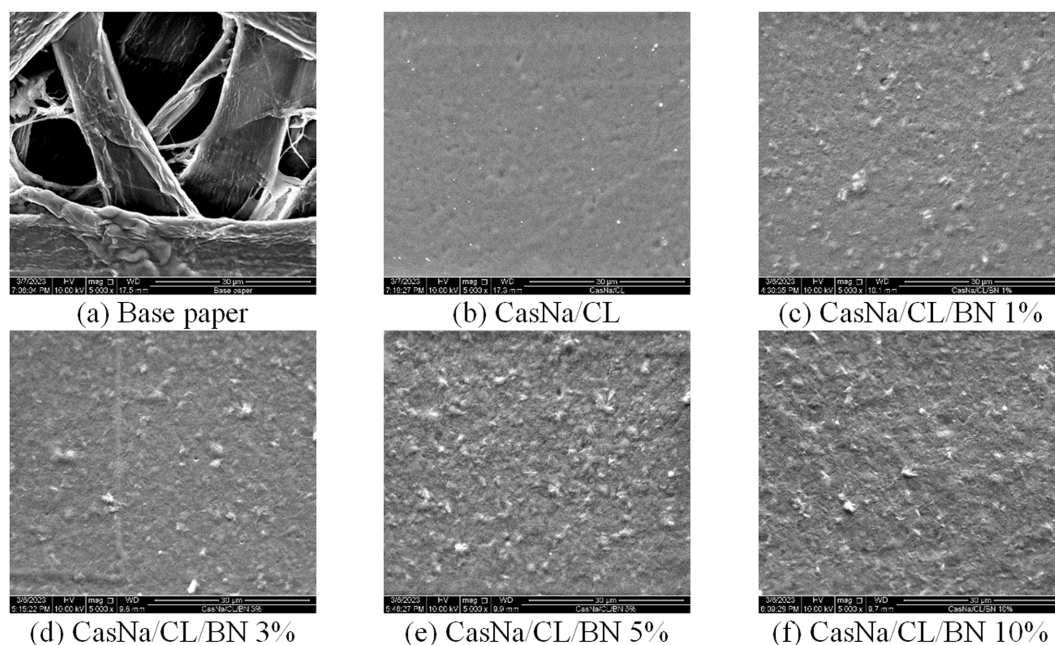
(octahedral sheet), Si-O그룹 및 Si-O-Al그룹과 관련된 특성 피크를 확인할 수 있었다<sup>19,20)</sup>. BN함량이 증가함에 따라 CasNa/CL/BN코팅지들 내 Si-O그룹과 Si-O-Al그룹의 특성 피크가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, CasNa와 CL의 주요 특성 피크들의 위치는 크게 변하지 않았다. 이는, CL, CasNa와 BN간의 물리적 상호작용이 약함을 나타내며, 이는 물리적 강도 향상에 제한이 있을 것으로 판단된다.

## 2. 형태학적 특성

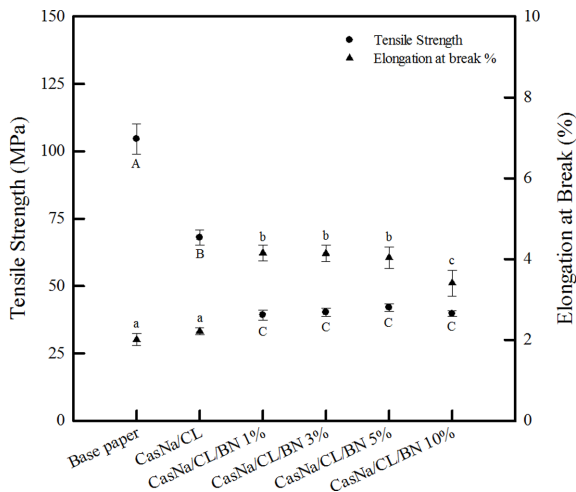
원지, CasNa/CL코팅지 및 BN함량에 따른 CasNa/CL/BN코팅지들의 표면 특성을 비교하기 위하여 SEM분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 미 코팅된 원지의 경우 섬유 및 다공성 구조로 이루어져 있음을 확인하였다(Fig. 3(a)). CasNa/CL코팅지의 경우 표면에 핀홀(pinhole)이 형성됨을 확인하였다(Fig. 3(b)). 이러한 핀홀은 건조 과정 중 코팅층 내면의 건조속도와 코팅층 표면의 건조속도의 불균일성과 종이 또는 CasNa/CL과 물리적으로 결합되어 있는 미 건조된 수분에서 기인할 수 있다<sup>18)</sup>. BN함량이 증가함에 따라 핀홀형성은 감소되었으나 거친 표면이 형성됨을 확인할 수 있었다 (Fig. 3(c)-(f)). 이는 BN함량이 증가함에 따라 CasNa/CL 내에 잘 분산되지 않았고, BN간 뭉침 현상이 발생되어 거친 표면을 야기한것으로 판단된다.

## 3. 기계적 강도

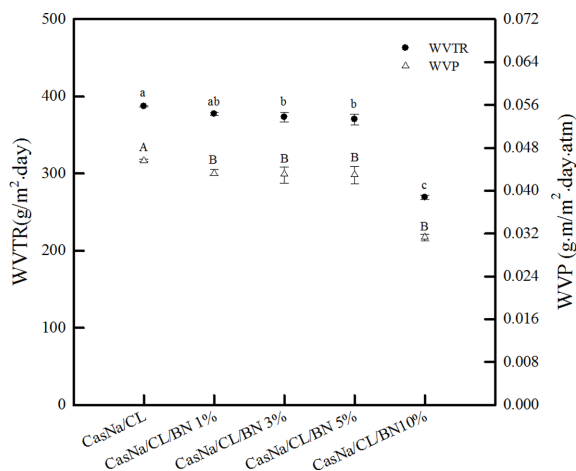
원지, CasNa/CL코팅지 및 BN함량에 따른 CasNa/CL/BN



**Fig. 3.** SEM Images of the CasNa/CL- and CasNa/CL/BN-coated papers ( $\times 5,000$  magnification).



**Fig. 4.** Tensile strength and elongation at break of the base paper, CasNa/CL-coated paper and CasNa/CL/BN-coated papers. Lowercase (a-c) and uppercase letters (A-C) indicate the statistically significant differences ( $p < 0.05$ ).



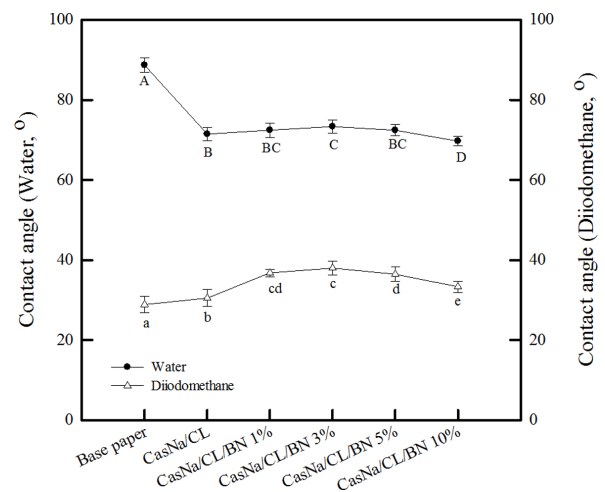
**Fig. 5.** WVTR and WVP (water vapor permeability) of CasNa/CL-coated paper and CasNa/CL/BN-coated papers. Lowercase (a-c) and uppercase letters (A-C) indicate the statistically significant differences ( $p < 0.05$ ).

코팅지들의 기계적 강도를 평가하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 원지의 인장강도는  $104.6 \pm 5.6$  MPa이며, 신장율은  $2.0 \pm 0.15\%$ 이다. CasNa/CL코팅지의 인장강도는  $68.0 \pm 2.8$  MPa로 크게 감소하였고, 신장율은  $2.2 \pm 0.09\%$ 로 유의차가 없었다. CasNa/CL코팅제의 첨가는 원지의 주요 성분인 셀룰로오스 간 강한 수소결합을 방해하였고, CasNa/CL과 셀룰로오스 간 강한 물리적 상호작용을 형성하지 못했기 때문에 인장강도와 신장율이 개선되지 못한 것으로 판단된다<sup>5)</sup>. 일반적으로 높은 가로세로비와 층상 구조를 보유한 나노 입자와 고분자를 혼합하여 제조된 나노 고분자 복

합소재의 물성은 나노 입자의 분산, 박리, 고분자 또는 첨가제의 층간 구조 삽입, 나노 입자와 고분자 간 상호작용 등에 의해 의존된다고 보고하고 있다<sup>21-23)</sup>. 나노 입자가 고분자 매트릭스 내에 균일하게 분산되면 고분자 사슬의 움직임을 제한시켜 인장강도가 향상되지만, 고분자와 나노 입자 간의 물리적 상호작용이 약하거나 뭉침 현상이 발생하면 고분자 내 상호작용을 방해하여 인장강도와 신장율이 동시에 저하된다고 보고되고 있다<sup>22)</sup>. 본 연구에서는 BN이 첨가됨에 따라 인장강도는 유의적으로 감소되었고, 함량이 증가함에 따라 CasNa/CL/BN코팅지들간의 유의적 차이는 없음을 확인하였다. 이는 FTIR분석 결과 CasNa, CL 및 BN 간 물리적 상호작용이 상대적으로 약하고, BN 도입으로 인하여 CasNa/CL간 물리적 상호작용을 방해하였기 때문으로 판단된다. BN함량이 증가함에 따라 CasNa/CL/BN코팅지들의 신장율은  $4.2 \pm 0.2\%$  (CasNa/CL/BN 1%)까지 증가하였다가  $3.4 \pm 0.3\%$  (CasNa/CL/BN 10%)로 조금 감소되었지만 원지와 CasNa/CL코팅지 보다 유의적으로 신장율이 개선됨을 확인하였다. 이는, CasNa/CL이 BN의 표면에 부착 또는 층간에 삽입되었기 때문으로 판단된다. Islam 등은 몬토릴로나이트(Montmorillonite), 헥토라이트(hectorite) 및 카올리나이트(kaolinite) 점토가 전분/글리세린 복합필름에 첨가되면 신장율이 증가된다고 보고하고 있으며 이는 전분과 점토 표면이 효과적으로 상호작용하기 때문으로 판단하였다<sup>23)</sup>.

#### 4. 수증기차단특성

포장 소재는 제품의 품질에 부정적으로 영향을 미치는 수증기와 같은 물질에 대하여 차단특성을 보유해야 한다. 일반적으로 코팅소재로의 기체 및 수증기는 흡착(sorption), 확산(diffusion), 탈착(desorption)의 과정으로 이동한다. 대부분



**Fig. 6.** Water contact angles and diiodomethane contact angles of base paper, CasNa/CL-coated paper and CasNa/CL/BN-coated papers

의 기체 및 수증기는 무정형 부분(amorphous region) 내 존재하는 자유 부피(free volume)를 통해 이동하게 된다. 가로세로비가 큰 클레이가 고분자 내 무정형부분에 균일하게 분산되면 투과 물질의 이동경로를 복잡하게 함으로써 확산속도가 감소하게 된다<sup>24,25</sup>). 본 연구에서는 BN함량 증가에 따른 CasNa/CL/BN코팅지들의 수증기 차단 특성을 확인하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. CasNa/CL 코팅지의 수증기투과도는  $387.3 \pm 1.9 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 임을 확인하였고, CasNa/CL내 BN함량이 1%~10%까지 증가함에 따라  $377.5 \pm 4.5 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 에서  $269.25 \pm 4.5 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 까지 유의적으로 감소되는 것을 확인하였다. 이는 BN의 함량이 증가할수록 CasNa와 CL 사슬 간의 무정형 영역을 BN이 채워주고, 이로 인해 수증기의 이동경로를 길게 함으로써 수증기의 확산속도가 감소되어 차단성이 개선된 것으로 판단된다<sup>24,25</sup>).

## 5. 표면특성

포장 소재의 표면 특성은 수분 및 오일 등과 같은 투과 물질로부터 제품의 보호와 투과물질의 이동 메커니즘 중 하나인 흡착이라는 관점에서 중요한 요인이다. 표면 특성은 코팅층을 구성하고 있는 조성물의 화학적 구조에 크게 의존하기 때문에, 본 연구에서는 BN함량변화에 따른 물과 코팅층 및 디요오드메탄과 코팅층 간의 화학적 친화성의 변화를 각각 확인하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

CasNa/CL코팅지의 물에 대한 접촉각은  $71.5 \pm 1.7^\circ$ 이고 디요오드메탄에 대한 접촉각은  $30.5 \pm 2.1^\circ$ 임을 확인하였다. 선행논문에서 가소제가 미 첨가된 CasNa코팅지의 경우 물에 대한 접촉각은  $61.2 \pm 1.2^\circ$  및 디요오드메탄에 대한 접촉각은  $23.9 \pm 1.5^\circ$ 로 보고되었다<sup>8</sup>). CasNa/CL코팅지의 경우 원지보다 친수성과 내유성이 높은 것으로 확인된다. 또한 CL첨가에 의해 물과 디요오드메탄에 대한 접촉각 모두 증가한 것으로 확인되었다. 이는 CL이 가지고 있는 화학적 구조에 의한 변화로, CL의 수산기와 지방족 화합물 구조가 CasNa 표면의 소수성과 내유성을 동시에 증가시킨 것으로 판단된다. BN함량이 증가함에 따라 CasNa/CL/BN코팅지들의 친수성과 내유성이 유의미하게 증가하는 경향을 확인하였다. 이는 BN은 음전하의 극성 구조와 층상 구조를 보유하고 있어 수분에 대한 친화성은 높으나 비극성 물질에 대한 친화성은 낮기 때문으로 판단된다<sup>26</sup>).

## 6. 항산화특성

CL, 원지, CasNa/CL코팅지 및 BN함량에 따른 CasNa/CL/BN코팅지들의 항산화 특성을 확인하였고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 1h 후 CL의 항산화활성은  $67.2 \pm 0.8\%$ 이고 1d 저장 후 항산화활성은  $93.9 \pm 0.6\%$ 까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다. CasNa/CL코팅지의 경우 1h 후 22.3

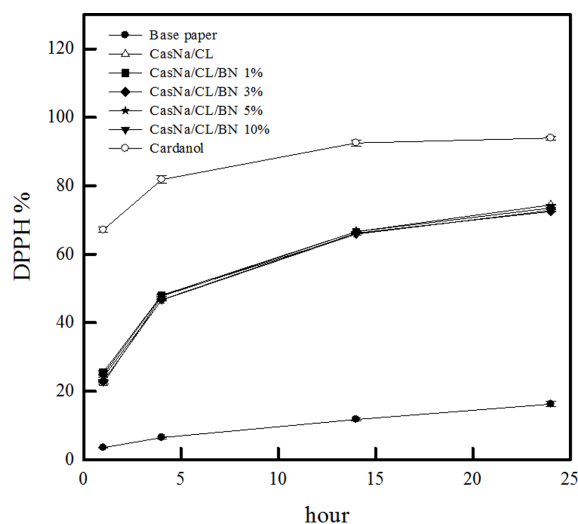


Fig. 7. Antioxidant activities of CL, base paper, CasNa/CL-coated paper and CasNa/CL/BN-coated papers

$\pm 0.4\%$ 의 항산화특성을 보였고, 1d 저장후  $74.4 \pm 0.4\%$ 까지 증가하는 것으로 확인되었다. BN함량이 증가함에도 불구하고 CasNa/CL/BN코팅지들 모두 유사한 항산화특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. CL에 존재하는 tert-butyl 그룹과 수산기와 같은 전자공여체가 산화 과정 중 형성되는 자유 라디칼을 제거함으로써 항산화 효과를 발현한 것으로 판단된다<sup>11,27</sup>).

## 요 약

본 연구에서는 CasNa/CL의 물리적 특성을 개선하기 위하여 BN을 충전제로 활용하여 CasNa/CL/BN코팅제 및 코팅지들을 제조하였다. BN의 함량변화에 따라 제조한 CasNa/CL코팅지와 CasNa/CL/BN코팅지들의 화학적 및 형태학적 특성을 분석하였고, 기계적강도, 수증기차단특성, 표면특성, 항산화특성에 대한 분석을 통해 포장소재로써 적용가능성을 확인하였다. SEM분석결과, CasNa/CL코팅지 표면에서 핀홀 현상이 발생하는 것을 확인하였다. 하지만, BN함량이 증가함에 따라 핀홀 현상은 감소되는 경향을 보였고 표면거칠기는 증가되는 경향을 확인할 수 있었다. BN함량이 증가함에 따라 CasNa/CL/BN코팅지들의 연신률 및 수증기차단성이 개선되는 것을 확인할 수 있었다. BN함량 증가에도 불구하고 CasNa/CL/BN코팅지들의 항산화특성은 CasNa/CL코팅지와 유사한 경향을 보임을 확인하였다. 자연 유래소재인 CasNa, CL 및 BN을 활용한 코팅지의 경우 친환경 포장소재로써 활용이 가능할 것으로 판단되지만, CL 및 BN과 CasNa와의 혼화성 및 분산성 개선 방안에 대한 추가적인 연구가 필요함을 확인하였다.

## 감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단(No.2020R1G1A1101282)과 2021년도 식품의약품안전처의 연구개발비(21162식품위014)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## References

- Aghajani-Memar, S., Mohammadkazemi, F., Kermanian, H. and Hamed, S. 2022. Synergistic effect of bacterial cellulose and halloysite nanotubes on the properties of the sodium caseinate-based nanobiocomposites. *Appl. Clay Sci.* 222: 106493.
- Picchio, M.L., Linck, Y.G., Monti, G.A., Gugliotta, L.M., Minari, R.J. and Igarzabal, C.I.A. 2018. Casein films crosslinked by tannic acid for food packaging applications. *Food Hydrocoll.* 84: 424-434.
- Liu, K., Xu, X., Liu, H., Liu, Z., Zhao, K., Ma, Y. and Zhang, K. 2021. Mechanical properties and water sensitivity of soybean protein isolate film improved by incorporation of sodium caseinate and transglutaminase. *Prog. Org. Coat.* 153: 106154.
- Kansal, D., Hamdani, S.S., Ping, R., Sirinakbumrung, N. and Rabnawaz, M. 2020. Food-safe chitosan-zein dual-layer coating for water- and oil-repellent paper substrates. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8: 6887-6897.
- Hwang, J. and Kim, D. 2022. Preparation and characterization of sodium caseinate (CasNa)/transglutaminase (TG)-coated papers for packaging. *Korean J. Packag. Sci. Tech.* 28: 81-87.
- Zhang, W., Xiao, H. and Qian, L. 2014. Enhanced water vapour barrier and grease resistance of paper bilayer-coated with chitosan and beeswax. *Carbohydr. Polym.* 101: 401-406.
- Rastogi, V.K. and Samyn, P. 2015. Bio-based coatings for paper applications. *Coatings*. 5: 887-930.
- Kim, D. and Hwang, J. 2023. Preparation and characterization of sodium caseinate-coated papers based on glycerol and sorbitol contents for packaging application. *Foods*. 12: 940.
- Chambi, H. and Grosso, C. 2006. Edible films produced with gelatin and casein cross-linked with transglutaminase. *Food Res. Int.* 39: 458-466.
- Li, X., Nie, X., Chen, J. and Wang, Y. 2019. Preparation of epoxidized cardanol butyl ether as a novel renewable plasticizer and its application for poly(vinyl chloride). *Polym. Int.* 66: 337-491.
- Mele, G., Bloise, E., Cosentino, F., Lomonaco, D., Avelino, F., Marciano, T., Massaro, C., Mazzetto, S. E., Tammaro, L., Scalone, A. G., Schioppa, M. and Terzi, R. 2019. Influence of cardanol oil on the properties of poly(lactic acid) films produced by melt extrusion. *ACS Omega*. 4: 718-726.
- Liang, H., Long, Z., Yang, S. and Dai, L. 2015. Organic modification of bentonite and its effect on rheological properties of paper coating. *Appl. Clay Sci.* 104: 106-109.
- Ham, M., Kim, J-C. and Chang, J-H. 2013. Characterization of poly(vinyl alcohol) nanocomposite films with various clays. *Polymer*. 37: 225-231.
- Sapalidis, A.A., Katsaros, F.K. Steriotis, T.A. and Kanellopoulos, N.K. 2011. Properties of poly(vinyl alcohol)—bentonite clay nanocomposite films in relation to polymer—clay interactions. *J. Appl. Polym.* 123: 1812-1821.
- KS M ISO 1924-2:2008, Paper and board-determination of tensile properties-Part 2: Constant rate of elongation method (20 mm/min).
- Kim, D., Kim, I., Seo, J. and Seo, J. 2012. Preparation of polyurushiol (PUOH) using urushiol and property of LDPE/PUOH composite films. *Appl. Chem. Eng.* 23: 546-553.
- Chen, S., Wei, X., Sui, Z., Guo, M., Geng, J., Xiao, J. and Huang, D. 2021. Preparation of antioxidant and antibacterial chitosan film from *Periplaneta Americana*. *Insects*. 12: 53.
- Pereda, M., Amica, G., Rácz, I. and Marcovich, N.E. 2011. Structure and properties of nanocomposite films based on sodium caseinate and nanocellulose fibers. *J. Food Eng.* 103: 76-83.
- Saberi-Rise, R. and Moradi-Pour, M. 2020. The effect of *Bacillus subtilis* Vru1 encapsulated in alginate-bentonite coating enriched with titanium nanoparticles against *Rhizoctonia solani* on bean. *Int. J. Biol. Macromol.* 152: 1089-1097.
- Koosha, M. and Hamed, S. 2019. Intelligent Chitosan/PVA nanocomposite films containing black carrot anthocyanin and bentonite nanoclays with improved mechanical, thermal and antibacterial properties. *Prog. Org. Coat.* 127: 338-347.
- Azevedo, V.M., Dias, M.V., Borges, S.V. Costa, A.L.R., Silva, E.K., Medeiros, E.A.A. and Soares, N.D.F.F. 2015. Development of whey protein isolate bio-nanocomposites: Effect of montmorillonite and citric acid on structure, thermal, morphological and mechanical properties. *Food Hydrocoll.* 48: 179-188.
- Rhim, J-W., Lee, J-H. and Kwak, H-S. 2005. Mechanical and water barrier properties of soy protein and clay mineral composite films. *Food Sci. Biotechnol.* 14: 112-116.
- Islam, H.B.M.Z. and Susan, M.A.B.H.M. 2020. Effects of plasticizers and clays on the physical, chemical, mechanical, thermal, and morphological properties of potato starch-based nanocomposite films. *ACS Omega*. 5: 17543-17552.
- Cho, S.K., Cho, T.Y., Ham, D.S., Lee, S.J. and Lee, J.H. 2016. Gas permeation mechanism and technical trend for high shielding properties of plastic films. *J. Adhes. Interface*. 17: 155-162.
- Akhila, V. and Badwaik, L.S. 2022. Recent advancement in improvement of properties of polysaccharides and proteins based packaging film with added nanoparticles: A review. *Int. J. Biol. Macromol.* 203: 515-525.
- Dogaru, B-I., Simionescu, B. and Popescu, M-C. 2020. Synthesis and characterization of  $\kappa$ -carrageenan bio-nanocomposite films reinforced with bentonite nanoclay. *Int. J. Biol. Macromol.* 154: 9-17.
- Maia, F.J.N., Ribeiro, F.W.P., Rangel, J.H.G., Lomonaco, D., Luna, F.M.T., Lima-Neto, P.D. Correia, A.N., and Mazzetto, S.E. 2015. Evaluation of antioxidant action by electrochemical and accelerated oxidation experiments of phenolic compounds derived from cashew nut shell liquid. *Ind. Crops Prod.* 67: 281-286.

투고: 2023.03.20 / 심사완료: 2023.03.30 / 게재확정: 2023.04.05