

## 생고분자 필름의 투습도 측정

임 중 환  
목포대학교 식품공학과

### Measurement of Water Vapor Permeability of Bio-polymer Films

Jong Whan Rhim  
Department of Food Engineering, Mokpo National University

#### Abstract

Water vapor permeability of films is commonly calculated from the water vapor transmission rate of the film measured using a permeability cup method which is essentially a gravimetric method. This method was originally developed for petroleum based plastic films with low water vapor permeability. In the case of hydrophilic bio-polymer films, the resistance caused by a stagnant air layer, which is developed between the underside of the film mounted on the cup and the surface of the desiccant, saturated salt solution or distilled water, can be significant and, if neglected, can lead to underestimation of water vapor transmission rates. Therefore, it is necessary to correct water vapor transmission rate data to accurately estimate the water vapor permeability of bio-polymer films.

Key words : bio-polymer film, water vapor permeability, cup method

#### 서 론

최근 식품의 품질 및 저장성의 향상을 위하여 또는 새로운 개념의 식품포장방법으로 단백질, 탄수화물 및 지질 등의 생고분자를 기조로하는 생분해성 필름이나 코팅제로 이용하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 현재까지는 이들 생고분자 필름의 제조방법과 필름의 특성 및 필름의 이용에 관한 연구 등이 주로 이루어졌으며, 이에 관하여 다수의 총설로 보고된 바 있다<sup>(1-5)</sup>.

생고분자 필름을 식품의 포장에 이용하기 위해서는 이들 필름의 산소나 이산화탄소 및 수증기와 같은 기체에 대한 기체투과특성과 필름의 인장강도나 연신률과 같은 물리적인 특성을 조사하여 적용 가능성을 조사할 필요가 있다. 이들 필름의 특성 중 필름의 수증기투과도 (Water Vapor Permeability; WVP)는 이를 사용하는 식품과 식품이 노출되는 외기와의 사이에 수증기의 이동을 조절하는 능력을 표시하는 주요

한 특성으로서 필름 포장한 제품의 저장수명을 예측하는데 필수적인 특성 값으로서 특정한 식품에 적용하기 위해서는 필름의 투습도 값을 정확히 측정하는 것이 필수적이다.

필름의 투습도를 측정하기 위해서는 투습컵법이라 하는 수증기의 이동에 의한 중량변화를 측정하는 방법이 가장 널리 사용되고 있는데, 이는 투습컵에 일정량의 증류수나 흡습제 또는 포화염용액을 충전한 후 실험용 필름을 장착하여 밀봉한 다음 온도와 습도가 일정하게 조절된 환경 하에 저장하면서 필름 양쪽의 수증기압의 차에 의하여 생기는 수증기의 이동에 의한 무게변화를 일정시간 간격으로 측정하여 필름을 통한 수증기의 이동속도를 결정하는 방법이다.

이 방법은 투습도가 낮은 플라스틱 필름의 투습도 측정을 위해 개발된 방법으로 플라스틱 필름에는 쉽게 적용이 가능하나 단백질이나 탄수화물과 같은 친수성 물질로 제조된 생고분자 필름은 수분에 민감하고 플라스틱 필름에 비해 높은 투습도를 나타내므로 투습컵법으로 측정한 값을 그대로 사용할 수는 없음이 밝혀졌다<sup>(6-8)</sup>. 즉, 생고분자 필름의 투습도를 투습컵을 사용하여 측정할 때 투습컵 내의 필름과 수면

사이의 정치상태에 있는 공기층의 저항이 투습도 측정에 심각한 영향을 미치게 된다. 따라서 생고분자 필름의 정확한 투습도 값을 결정하기 위해서는 투습컵 내부의 정치된 공기층에 의한 수증기 확산에 대한 저항에 의한 영향을 고려하여 실제의 필름의 투습도를 결정해야 한다.

본 고에서는 생고분자 필름의 정확한 투습도 값을 결정하기 위한 투습도 계산의 수정법에 관하여 논하고자 한다.

### 투습도 측정에 관한 이론적 배경

필름의 투습도는 필름의 수증기 투과정도를 나타내는 것으로 일정한 온도와 습도조건하에서 필름의 양쪽의 단위 증기압차에 의해서 일정 두께의 필름단위 면적을 통한 수증기의 이동속도로 표시한다. 일반적으로 폴리머 필름을 통한 투습현상은 활성확산에 의해 이루어지는 것으로 알려져 있다. 이에 의하면 필름의 양쪽에 수증기압의 차이가 생기면 수증기압이 높은 쪽의 필름표면에 수증기가 용해되고 필름 양쪽의 수증기의 농도 차에 의하여 수증기압이 낮은 쪽으로 수증기가 확산되며, 이 수증기는 마침내 필름의 수증기 농도가 낮은 쪽 표면에서 공기층으로 증발되어 결국은 수증기의 증기압이 높은 쪽에서 낮은 쪽으로 수증기의 이동이 일어난다. 필름의 양쪽에 일정한 수증기압이 유지된다면 활성확산이 시작된 후 일정한 시간이 경과하면 수증기의 이동은 정상상태에 도달하여 일정한 속도로 수증기의 이동이 일어나게 된다.

정상상태에서 필름을 통한 수증기의 이동량(Q)은 필름의 표면적 A 와 투습시간 t 및 필름의 양면의 수증기의 농도차 ( $C_1 - C_2$ )에 비례하고 필름의 두께 X에 반비례한다. 이 관계를 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$Q = \frac{DA t (C_1 - C_2)}{X} \quad (1)$$

정상상태에서 필름의 양쪽에 일정한 수증기압 차가 유지되면 수증기는 필름의 벽을 통하여 일정한 속도로 이동하게 되어 필름을 통한 수증기의 확산 플럭스(Diffusive flux; J)는 수증기의 이동량 Q를 필름의 면적(A)과 투습시간(t)으로 나눈 값, 즉  $Q/At$ 로 표시할 수 있다.

$$J = \frac{Q}{At} \quad (2)$$

이 때 수증기의 확산 플럭스와 필름의 수증기농도 구배 ( $dC/dX$ ) 사이에는 다음과 같은 비례관계가 성립하는데, 이를 Fick의 확산 제 1 법칙이라 한다.

$$J = -D \frac{dC}{dX} \quad (3)$$

여기에서 D는 비례상수로서 확산계수를 의미하며, 음의 부호는 수분의 이동이 수분의 농도가 낮은 쪽으로 이동함을 뜻한다. 그런데 필름의 수증기농도는 일반적으로 필름과 평형을 이루고 있는 수증기의 증기압(p)으로 표시할 수 있는데, 필름의 양면에 접하고 있는 공기층에 있는 수증기가 필름층에 용해될 때 Henry의 용해도법칙이 적용된다면, 필름내의 수증기의 농도(C)는 수증기의 용해도 계수(S)와 필름과 접하고 있는 공기의 수증기분압(p)의 곱으로 표시할 수 있다. 즉,

$$C = Sp \quad (4)$$

이를 (1)식에 대입하면

$$Q = \frac{AtDS(p_1 - p_2)}{X} \quad (5)$$

여기에서 확산계수 D는 수증기가 얼마나 빨리 필름의 벽을 통하여 이동하는가를 나타내고, 용해도계수 S는 수증기가 필름에 얼마나 잘 용해되는가를 나타내는 지표이다. 또한 DS는 투습상수 또는 투습계수(Permeability Constant or Permeability Coefficient)라고 정의하며, 다음과 같이 표시한다.

$$P = DS = \frac{QX}{At(p_1 - p_2)} \quad (6)$$

이 관계는 다음과 같은 가정 하에서 성립한다. 즉, 필름을 통한 수증기의 확산은 정상상태에서 일어나며, 필름내의 수증기 농도와 거리 사이에는 직선적인 관계가 있으며, 확산은 한쪽 방향으로만 일어나고, D와 S가 수증기의 농도에 관계없이 일정한 값을 갖는다는 가정이다. 그러나 실제에 있어서는 이들 가정이 맞지 않는 경우가 있으며, 이 경우 앞의 식을 그대로 사용하여 투습계수 값을 결정하게 되면 실제의 값과 차이가 생길 수 있으니 주의해야 한다.

필름의 두께가 X이고, 면적이 A인 필름의 한 쪽의 수증기압이  $p_1$  다른 한 쪽의 수증기압이  $p_2$ 이고  $p_1 > p_2$ 인 경우를 생각해 보면, 필름의 한 쪽면의 수증기 농도는  $C_1$  다른 한 쪽은  $C_2$ 가 된다. 만약 X와  $X+dX$ 를 각각 필름의 높은 수증기압을 나타내는 면으로부터 각각 X와  $X+dX$  만큼 떨어진 거리에 있는 두 평면

이라 하고, X에서의 수증기 이동속도, 즉 플럭스를 J, X+dX에서의 이동속도를 J+(dJ/dX)dX라 하면, 이 필름의 단위 부피당 수증기의 이동에 의해 증가된 양은 dJ/dX이다. 이것은 단위 시간당의 수증기농도의 변화량과 같게 되어

$$\frac{d}{dX}(J) = -\frac{dC}{dt} \quad (7)$$

여기에서 수증기의 이동 방향에 대해 수증기의 농도가 감소하기 때문에 음의 부호를 사용하였다. 정상상태에서는 dC/dt = 0이므로 J는 일정한 값(상수)을 갖게 된다.

식 (3)을 식(7)에 대입하면

$$\frac{d}{dX}(J) = \frac{d}{dX}(-D \frac{dC}{dX}) = -\frac{dC}{dt} \quad (8)$$

이 식을 dC/dt에 관해 정리하면

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d}{dX}(D \frac{dC}{dX}) = D \frac{d^2C}{dX^2} \quad (9)$$

이 식을 Fick의 확산 제 2법칙이라 하며 확산이 x-방향으로 일어나고 확산계수(D)가 농도에 무관할 때 적용된다.

#### 정상상태의 수증기 이동

정상상태에서는 수증기의 이동속도(J)가 일정하게 되어 식(3)을 D가 농도에 관계없이 일정하다고 가정하여 필름의 전체 두께 X를 통하여 양쪽에 수증기 농도 C<sub>1</sub>에서 C<sub>2</sub>까지 적분하면

$$JX = -D(C_2 - C_1) \quad (10)$$

$$J = \frac{D(C_1 - C_2)}{X} \quad (11)$$

이 식을 식 (2)에 대입하면 t시간동안 필름의 면적 A를 통하여 이동하는 수증기의 양을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$Q = \frac{D(C_1 - C_2)At}{X} \quad (12)$$

여기에서 C = S<sub>p</sub>의 관계를 이용하여 다음 식을 얻을 수 있는데

$$\frac{Q}{t} = \frac{PA(p_1 - p_2)}{X} \quad (13)$$

여기에서 P/X는 투습도(permeability) 또는 permeance라 한다.

#### 비정상상태에서 수증기 이동

필름을 통한 수증기의 한정된 투습속도로 인하여 투습초기에 정상상태에 도달하기까지 일정한 시간이 소요되는데, 이 기간동안의 투습량을 시간에 대해 도시하면, 직선적인 관계에서 벗어나는 것을 흔히 관찰할 수 있다. 이를 비정상상태라 하며 Fick의 확산 제2법칙 (식(9))으로 표시할 수 있으며, 경우에 따라 각기 다른 경계조건을 사용하여 이 식의 해를 구할 수 있다.

필름의 투습도를 측정할 때 경험하는 바와 같이 초기에는 필름에 수증기가 없었으나 수증기압 p<sub>1</sub>에 노출되어 필름표면의 수증기 농도가 C<sub>1</sub>이 되는 경우 식 (9)에 대한 해는 다음과 같다.

$$Q = \frac{DC_1}{X} (t - \frac{X^2}{6D}) = \frac{DC_1}{X} t - \frac{C_1 X}{6} \quad (14)$$

따라서 일단 정상상태에 도달하게 되면 필름을 통하여 이동되는 수증기의 양은 Fig. 1에 표시된 바와 같이 직선적으로 증가하게 된다.

만약 정상상태의 직선 AB를 Q가 0이 되도록 내삽을 하면 t = L인 접점을 얻게 되며 이 때 식(14)는 다음과 같이 표시할 수 있다.

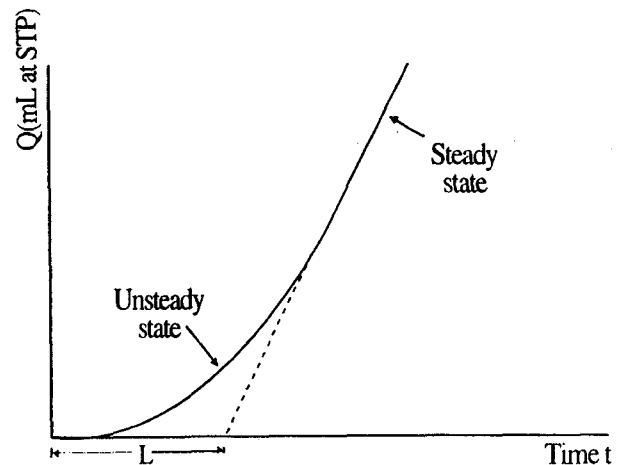


Fig. 1 Typical permeation and time lag curve, where Q is the amount of penetrant which has permeated as a function of time, t, and L is the time lag.

$$\frac{DC_1L}{X} = \frac{C_1X}{6} \quad (15)$$

$$D = \frac{X^2}{6L} \quad (16)$$

$$\text{또는 } L = \frac{X^2}{6D}$$

여기에서 L은 지연시간(time lag)이라 한다. 이러한 방법으로 단 1회의 실험으로 세가지의 parameter를 모두 결정할 수 있다.

투습도 상수(P)는 정상상태에서의 투습률  $Q/At$  부터 구할 수 있는데,  $Q/At$ 는 투습률(WVTR)로 표시되며 정상상태에서의 직선의 기울기 값으로부터 구한다. 또한 확산계수 D는 지연시간 L로부터 구하고, 용해도계수 S도  $P/D$ 로부터 계산할 수 있다.

Rogers등에 따르면 일정한 D값을 갖는 일반적인 경우 실험을 시작하여 약 2.7L의 시간정도부터 정상상태에 이르게 되며, 이 때 정상상태를 정확히 결정하지 못하던지 필름의 두께를 정확히 측정하지 못하게 되면, D값을 결정할 때 주요한 오차의 원인이 된다.

### 투습도 측정법(표준방법)

필름의 투습도 측정방법에는 중량변화측정법(gravimetric technique), 적외선검사법(infrared sensor technique), 전기량측정법(coulometric cell), 분광광도계법(spectrophotometric technique), 및 gas chromatography법 등이 있는데, 이들 중 중량변화 측정법이 가식성 필름의 투습도 측정에 가장 널리 사용되고 있다.

중량변화 측정법은 ASTM E96-80<sup>(9)</sup>에 의하여 표준화되었는데, 일반적으로 투습컵법(cup method)이라 한다. Fig. 2에는 가식성 필름의 투습도 측정에 일반적으로 사용되고 있는 투습컵의 구조를 보이고 있다. 투습컵의 재질은 부식성이 없고 수증기 투과성이 없는 재질로 만들며 컵 입구의 면적은 적어도 4.65 in<sup>2</sup> 이어야 하며, 컵내부의 수증기압을 조절하기 위해 넣는 물이나 흡습제의 표면적은 컵 입구의 면적보다 적어서는 안 된다. 이 방법에 의하면 투습컵에 일정량의 증류수나 흡습제 또는 포화염용액을 충전한 후 실험용 필름을 장착하여 밀봉하고 무게를 측정한 후 일정한 온도도로 조절된 항온항습기에 넣으면 필름 양쪽의 수증기압의 차에 의하여 필름을 통하여 수분의 이동이 생기며 이로 인해 투습컵의 무게가 변하게 된다. 이 때 사용하는 항온항습기는 일정한 온도와 습도를 유지할 수 있어야 하는데, 상대습도는  $\pm 2\%$  범위 내에서 온도는  $\pm 2^\circ\text{C}$  범위 내에서 조절되는 정

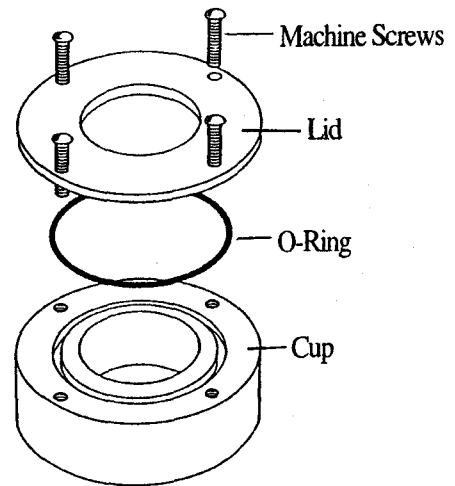


Fig. 2 Cup assembly used to measure WVTR rates of bio-polymer films.

밀한 것을 사용해야 한다. 또한 투습도를 측정하는 동안 필름과 물 또는 흡습제가 직접 접촉하는 일이 없도록 주의해야 하며 이를 위해 이들 사이에 충분한 간격을 유지해야 하며, 표준 방법에서는 물은 필름으로부터  $2 \pm 0.5$  cm 높이까지 채우고, 컵에 흡습제를 넣는 경우는 흡습제와 필름사이가 0.6cm 정도가 되도록 할 것을 권장하고 있다. 투습컵을 항온항습기에 넣은 후 일정한 시간 간격으로 무게를 측정하여 투습컵의 무게변화를 측정할 수 있는데, 투습컵의 무게변화량을 시간에 대해 도시하면 일반적으로 Fig. 1에 나타난 바와 같이 투습컵을 항온항습기에 넣어 평형상태에 도달한 후 약 2-3시간 이내에 정상상태에 도달하게 되는데, 정상상태에 도달한 후에는 시간이 지남에 따라 투습량이 직선적으로 변화함을 알 수 있다. ASTM 표준방법에서는 정상상태에서 투습율을 정확히 측정할 수 있을 때까지 약 3시간 간격으로 8회 정도까지 측정할 것을 권하고 있다. Fig. 1과 같이 일단 정상상태에 도달한 후에는 투습컵의 무게변화량은 시간에 대해 직선적인 관계를 나타내는데, 이 직선으로부터 기울기를 구하여 필름의 투습면적 즉, 투습컵의 입구면적으로 나누면 필름의 투습률(WVTR)을 얻게 된다.

이와 같은 투습도 측정법은 다음과 같은 여러 가정에 유도되었음을 상기할 필요가 있다.

첫째, 필름이 균일하다는 것이다. 그러나 일반적인 투습도측정 방법의 경우와 같이 양면이 서로 다른 수증기압에 노출되어 있는 친수성의 가식성 필름은 필름의 각 부위가 서로 다른 수분 함량을 갖게 되므로 전체적으로 균일하지 못한 특성을 나타낸다.

둘째, 필름의 수증기용해도와 확산계수가 일정하다는 것이다. 그런데 친수성의 가식성 필름의 등온흡습

곡선은 직선으로부터 크게 벗어나며 이들 필름의 확산계수는 필름의 수분함량에 따라 변한다는 사실이 알려져 있는데, 이는 가식성 필름의 용해도와 확산계수가 일정하지 않음을 나타낸다.

셋째, 필름의 표면에서의 수증기의 농도와 필름의 표면에 면한 공기 층의 수증기압 사이에 평형이 이루어져 필름표면에서의 수분이동에 대한 저항을 무시할 수 있다는 것이다. 그러나 이 가정도 사실이 아닌 경우가 많다.

투습도의 이론 식에서 가정하고 있는 위의 사실들이 친수성의 가식성 필름들의 경우에는 그대로 적용할 수 없기 때문에 이들 필름의 투습계수 값들은 일정한 측정조건(필름 양쪽의 수증기압차, 측정온도, 필름의 두께 등)하에서 측정하였을 때 서로 비교가 가능하다. 이러한 경우 단순히 필름의 투습도(Permeability Constant;  $P$ )라는 용어를 사용하기보다는 효과적인 투습계수(Effective Permeability Constant;  $P_{eff}$ ) 또는 겉보기 투습계수(Apparent Permeability Constant;  $P_{app}$ )라는 용어를 사용하며, 이 값은 단지 사용한 측정조건 하에서만 의미가 있다. 따라서 친수성 필름의 투습계수를 논할 때에는 투습도( $P_{eff}$  or  $P_{app}$ ) 뿐만 아니라 필름 양쪽의 수증기압, 필름의 두께, 측정온도 등의 측정조건을 명기해야 한다.

### 투습도 수정의 필요성

Fig. 3은 투습컵의 모형을 나타내고 있는데, ASTM 표준법에서는 필름과 수면 또는 흡습제의 표면 사이의 두께가  $h$ 인 공기층의 수증기 이동에 대한 저항이 무시할 수 있을 정도로 적다고 가정하여 필름하부에서의 수증기압( $p_1$ )이 물이나 흡습제의 표면에서의 수증기압( $p_0$ )과 같은 값을 갖는 것으로 생각하여 필름을 통해 투습을 일으키는 추진력으로  $(p_1 - p_2)$  대신에  $(p_0 - p_2)$  값을 사용하고 있다.

이 방법은 투습도가 낮은 필름에 대해서는 잘 적용

이 되나 단백질이나 탄수화물 등과 같은 친수성 분자들로 제조된 가식성 필름의 경우에는 공기 층에 의한 수증기의 이동에 대한 저항을 무시할 수 없다. 이 공기 층의 저항을 무시하고 투습도 값을 계산하게 되면 실제 값보다 적은 값을 갖게 되어 심각한 문제가 생기게 된다. 따라서 친수성 필름의 경우와 같이 공기 층의 물질전달저항을 무시할 수 없는 경우에는 필름의 투습을 일으키는 추진력으로  $(p_0 - p_2)$ 를 사용할 수 없고, 실제 추진력인  $(p_0 - p_2)$  값을 사용해야 한다. 이를 위해서는 필름 하부의 수증기압  $p_1$ 의 실제 값을 결정해야 한다.

또한 친수성 필름을 통하여 수증기가 확산 될 경우 필름에 의해 흡습된 물분자가 가스체로 작용하여 확산의 활성화 에너지를 감소시키고, 필름의 구조를 느슨하게 하여 결과적으로는 투습속도가 빨라지게 된다.

친수성 필름의 경우 앞서 언급한 가정들이 맞지 않기 때문에 생기는 오차를 수정하기 위하여 친수성 필름의 투습도 측정법에 대한 수정법이 여러 연구자들에 의해 개발되었다.

### Swartzberg Model

일반적으로 투습도 측정을 위해 널리 사용되고 있는 투습컵 방법은 필름의 양면의 공기 층과 필름표면 사이의 물질전달저항이 무시할 수 있을 정도로 적다는 가정에 기초하고 있다. 이 가정은 ASTM방법에서 정하는 바와 같이 항온항습기 내에 송풍기를 작동시켜 공기의 이동속도를 500 ft/min 이상으로 하여 충분한 공기의 대류가 일어난다면 공기 층과 필름 표면 사이의 물질전달저항은 무시할 수 있으므로 필름의 상부에서는 문제가 없다. 그러나 컵 내부에서 즉, 필름의 아래 면과 물 (또는 흡습제나 포화염용액) 사이의 공간에서는 이러한 공기의 대류를 기대할 수 없으므로 이러한 정체된 공기층의 물질전달저항은 무시할 수 없다. 따라서 물표면의 수증기압,  $p_0$ 와 필름 하부의 수증기압,  $p_1$ 는 서로 다른 값을 갖게 된다. 이 차이는 플라스틱 필름의 경우와 같이 투습저항이 큰 경우에는 무시할 수 있을 정도로 적으나 친수성을 갖는 가식성 필름의 경우와 같이 투습저항이 적은 경우에는 그 차이를 무시할 수 없으며, 이를 무시하고 일반적인 플라스틱 필름에 적용되는 ASTM방법을 그대로 적용하게 되면 투습도의 계산상에 큰 오차가 생기게 된다.

Schwartzberg<sup>(6)</sup>는 이 문제를 해결하기 위하여 정체된 공기층에 수분이 확산되는 것과 같은 방법을 적용하여 필름의 하부와 수면 상부사이의 정체된 공기층을 통하여 수분의 등물향류확산을 가정하여 물질전달식을 이용하여 다음과 같은 관계식을 개발하였다.

$$N_w = K_w(p_0 - p_1) \quad (17)$$

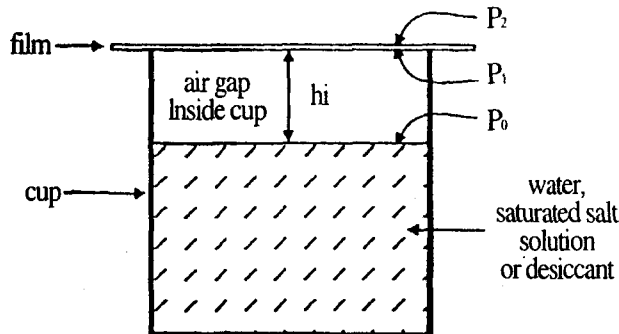


Fig. 3 Schematic diagram of water vapor permeability measurement cup indicating locations of water vapor pressure values and air gap heights.

$N_w$  : 정상상태에서 필름의 단위 면적 당 수증기의 이동속도

$K_w$  : 물질전달계수 (=  $D/RTh$ )

$D$  : 공기층을 통한 수증기의 확산계수

$R$  : 기체상수

$T$  : 측정온도

$h$  : 정치상태에 있는 공기층의 두께

$p_o$  : 컵내부의 수면 직상부의 수증기압

$p_i$  : 컵내부의 필름 직하부의 수증기압

이 관계로부터 필름 하부의 실제 수증기압  $p_i$ 를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$p_i = p_o - N_w R T h / D \quad (18)$$

이렇게 하여 결정된  $p_i$  값을 사용하여 실제의 필름의 투습계수 값을 계산할 수 있다.

#### McHugh 등의 방법

##### 투습도 수정법

먼저 필름의 투습도를 ASTM표준방법에 따라 측정하여 투습곡선으로부터 투습률(WVTR)을 식(19)에 따라 결정한다.

$$WVTR = \frac{\text{Slope}}{\text{Film Area}} \quad (19)$$

이들은 투습컵내의 필름 하부의 실제 수증기압( $p_i$ )을 계산하기 위하여 Bird 등<sup>(9)</sup>이 제안한 공기층을 통한 수증기의 확산식을 적용하여 다음과 같은 필름 하부의 정채된 공기층의 물질전달식을 사용하였다.

$$WVTR = \frac{P \cdot D \cdot \ln[(p_r - p_i)/(p_r - p_o)]}{R \cdot T \cdot h} \quad (20)$$

여기에서  $p_r$  = 대기압;  $D$  = 25°C의 공기에서 수증기의 확산계수;  $R$  = 기체상수 ( $82.057 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{atm}/\text{kgmol} \cdot \text{K}$ );  $T$  = 절대온도 (298K);  $h$  = 정채된 공기층의 평균 두께,  $(h_{\text{initial}} + h_{\text{final}})/2$ ;  $p_o$  = 수면에서의 수증기압;  $p_i$  = 투습컵내 필름 직하부의 실제 수증기압을 나타낸다.

식 (20)로부터 투습컵내 필름 직하부의 실제 수증기압  $p_i$ 를 구하여 다음식을 사용하여 수증기의 Permeance를 계산할 수 있다.

$$\text{Permeance} = \frac{WVTR}{p_i - p_o} \quad (21)$$

여기에서  $p_o$  = 항온항습기내의 필름 상부의 수증기압을 나타낸다.

필름의 실제 투습도는 다음과 같이 계산한다.

$$\text{Permeability(WVP)} = \text{Permeance} \times \text{Thickness} \quad (22)$$

#### 공기 이동속도의 영향

Fig. 4는 셀로판필름의 투습계수에 대한 공기의 이동속도의 영향을 나타내고 있는데, 공기의 유속이 낮을 때에는 필름의 투습계수는 공기의 유속에 크게 영향을 받으나 공기의 유속이 충분히 증가하여 ASTM 방법에서 제안하는 바와 같이 공기의 유속이 152m/min (500ft/min)이상인 경우에는 필름의 투습도는 공기의 유속에 관계없이 일정한 값을 나타냄을 알 수 있다. 이 결과는 항온항습조 내의 상대습도를 일정하게 유지하고, 투습컵 상층부의 공기 층에 의한 물질전달저항을 없애기 위해서 152m/min이상의 유속으로 항온항습조 내부의 공기를 순환시켜야 함을 의미한다.

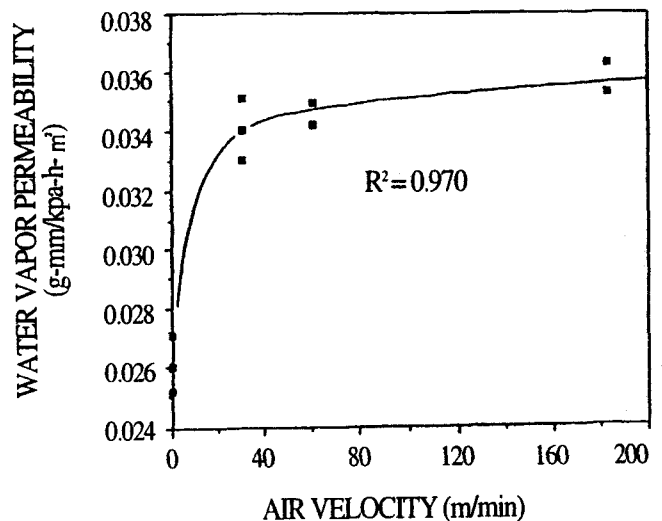


Fig. 4 Effect of cabinet air velocity on cellophane film water vapor permeability values at 25°C.

#### 투습계수 수정의 필요성

Table 1에는 ASTM방법으로 계산된 우유단백필름의 투습도에 미치는 투습컵 사이의 필름과 수면의 거리, 즉, 공기층의 두께(air gap height)의 영향을 나타내고 있다. ASTM방법에서는 투습컵 내의 공기 층에서 물질전달저항을 무시할 수 있다는 가정을 하고 있

으므로 컵 내부에 물을 넣었을 경우 필름 하부의 상대습도가 100%라고 가정하게 되므로 공기 층의 두께가 다르더라도 투습도 값은 같아야 한다는 결론이 나온다. 그러나 Table 1에서 보는 바와 같이 공기 층의 두께가 달라질 때 투습계수 값이 변하는 것은 ASTM방법에서 사용한 필름 하부의 습도가 100%라

Table 1. Effect of stagnant air gap height on water vapor permeability calculated using the ASTM E96 method for sodium caseinate films at 25°C

| Air gap height<br>(mm) | Film thickness<br>(mm) | RH <sup>a</sup><br>(%) | WVP <sup>b</sup><br>(g · mm/kPa · h · m <sup>2</sup> ) |
|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------------------------------|
| 8.08                   | 0.081                  | 100                    | 1.18                                                   |
| 12.06                  | 0.079                  | 100                    | 0.88                                                   |
| 30.34                  | 0.071                  | 100                    | 0.56                                                   |

<sup>a</sup> Relative Humidity values refer to calculated conditions at the film underside during testing.

<sup>b</sup> Water Vapor Permeability.(adopted from McHugh et al. (1993))

Table 2. Comparison of the ASTM E96 method and the WVP Correction method for calculation of film inner surface relative humidity and water vapor permeability values at 25°C

| Film Type                          | RH <sup>a</sup> (%) |                | WVP <sup>b</sup><br>(g · mm/kPa · h · m <sup>2</sup> ) |                |
|------------------------------------|---------------------|----------------|--------------------------------------------------------|----------------|
|                                    | ASTM                | WVP correction | ASTM                                                   | WVP correction |
| Hydrophilic films                  |                     |                |                                                        |                |
| 50%WPI/50%GLY <sup>c</sup>         | 100                 | 65             | 3.35                                                   | 5.16           |
| Sodium Caseinate                   | 100                 | 80             | 1.18                                                   | 1.48           |
| 56%WPI/16%S/<br>28%BW <sup>d</sup> | 100                 | 94             | 0.80                                                   | 0.85           |
| Synthetic films                    |                     |                |                                                        |                |
| HDPE <sup>e</sup>                  | 100                 | 100            | 0.0012                                                 | 0.0012         |
| Polyester                          | 100                 | 100            | 0.0091                                                 | 0.0091         |

<sup>a</sup> Relative Humidity values refer to calculated conditions at the film underside during testing.

<sup>b</sup> Water Vapor Permeability.

<sup>c</sup> 50%WPI/50%GLY is a film having total solids of 50% whey protein isolate and 50% glycerin

<sup>d</sup> 56% WPI/16% S/28% BW films have 56% whey protein isolate, 28% beeswax and 16% sorbitol solids

<sup>e</sup> HDPE abbreviates high density polyethylene films.(adopted from McHugh et al. (1993))

는 가정이 친수성필름의 경우에는 적절하지 못함을 보이고 있다.

따라서 투습계수 수정법을 사용할 필요가 있다. Table 2의 결과는 친수성의 가식성 필름의 경우 투습도 값이 적은 필름일수록 즉, 투습 저항이 큰 필름일수록 필름하부의 실제습도가 증가하며 투습도 수정의 효과가 감소하고 있으며, HDPE나 polyester와 같은 투습도가 극히 낮은 합성고분자필름의 경우는 투습계수 수정법을 사용할 필요가 없음을 알 수 있다.

### 두께의 영향

Fig. 5는 친수성필름과 이상적인 필름의 투습계수에 대한 필름의 두께의 영향을 나타내고 있다. 친수성을 갖는 가식성 필름들은 Fig. 5에서 보는바와 같이 두께가 증가함에 따라 투습계수가 증가하는 특징적인 두께의 영향을 나타낸다. 이상적인 필름은 투습도 값이 필름의 두께에 전혀 영향을 받지 않으나 친수성필름은 투습도 수정법을 사용해도 여전히 두께의 영향을 보이고 있는데, 필름의 두께와 필름 하부의 실제습도 사이에는 지수함수적인 관계가 있음을 알 수 있다(Fig. 6). 이러한 사실은 수정법을 사용했을 때 비로소 발견할 수 있는 사실이다. 이는 필름의 두께가 증가하면 필름내부의 물질전달저항이 증가하게 되어 필름 하부의 수증기압이 증가하기 때문이다.

### Gennadios 등<sup>8)</sup>의 방법

일반적으로 가식성 필름의 투습도를 측정할 때 투습컵에 deionized water를 넣고 필름을 장착하여 50%, 25°C로 조절된 항온항습기에 넣고 투습도 측정을 하

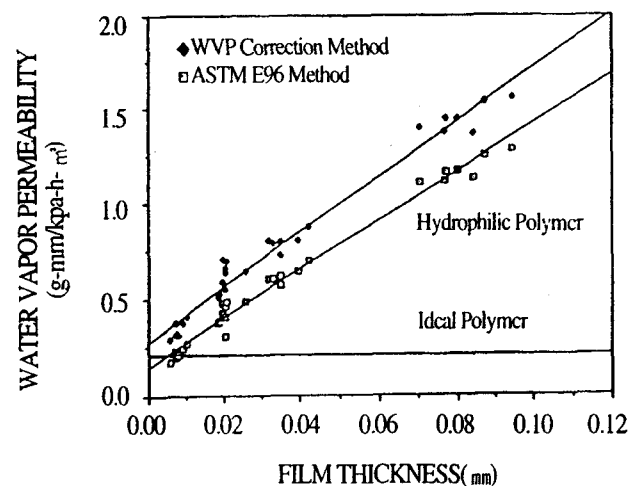


Fig. 5 Relationship between film thickness and water vapor permeability for hydrophilic sodium caseinate films and ideal polymer films at 25°C

는데  $p_0$ 는 순수 수증기압이고,  $p_2$ 는 25°C, 50%RH에서의 수증기압으로 문헌으로부터 그 값을 결정할 수 있다. 필름과 수면 사이의 정지된 공기 층에 의한 수증기 이동의 저항은 Bird 등<sup>(9)</sup>에 의하여 제한된 정지된 공기 층내에서의 수증기의 확산식을 적용하여 계산할 수 있는데, 이러한 방법을 적용하여 Gennadios 등은  $p_1$ 값을 다음 식에 의하여 결정하였다.

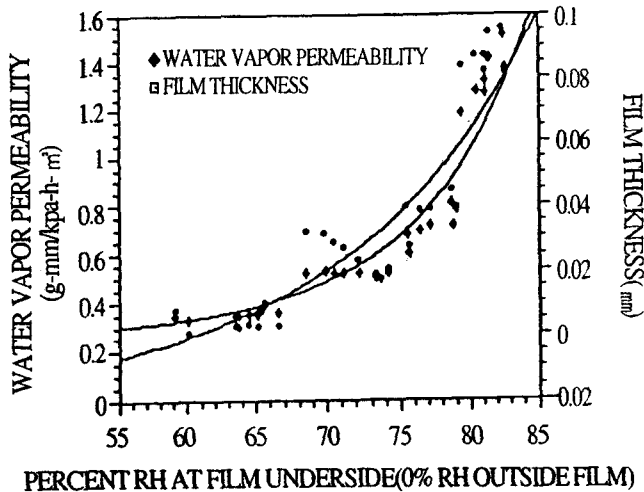


Fig. 6 Relations between percent RH at underside of film and WVP and film thickness for sodium caseinate films at 25°C

Table 3. Effect of stagnant air gap height on WVP values calculated using the WVP Correction method for sodium caseinate films at 25°C

| Air gap height (mm) | Film thickness (mm) | RH <sup>a</sup> (%) | WVP <sup>b</sup> (g · mm/kPa · h · m <sup>2</sup> ) |
|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|
| 8.08                | 0.038               | 74.9                | 1.08                                                |
| 12.50               | 0.079               | 75.2                | 1.30                                                |
| 8.08                | 0.010               | 65.7                | 0.41                                                |
| 30.34               | 0.071               | 66.3                | 0.84                                                |

<sup>a</sup> Relative Humidity values refer to calculated conditions at the film underside during testing.

<sup>b</sup> Water Vapor Permeability.  
(adopted from McHugh et al. (1993))

$$p_1 = p_r - (p_r - p_0) \exp(Nw/h/CD) \quad (23)$$

$$\text{여기에서 } Nw = (6.43 \times 10^{-11}) WVTR_m \quad (24)$$

몰농도(C)는 이상기체 법칙을 사용하여 계산할 수 있다.

$$C = p_r/RT \quad (25)$$

1기압( $1.013 \times 10^5$  Pa)하에서 확산계수(D)는 다음과 같은 실험식에 의해 계산할 수 있다.

$$D = (0.26)(T/298)^{1.8} \quad (26)$$

실제 투습율(WVTR<sub>c</sub>)는 다음과 같이 결정할 수 있다.

$$WVTR_c = WVTR_m[(p_0 - p_2)/(p_1 - p_2)] \quad (27)$$

따라서 실제투습계수(Corrected water vapor permeability, P<sub>c</sub>)는 다음과 같은 식에 의해 구할 수 있다.

$$P_c = (1.157 \times 10^{-5}) WVTR_c \cdot X / \Delta p \quad (28)$$

여기에서  $1.157 \times 10^{-5}$ 는 단위 환산 인자이며,  $\Delta p = p_1 - p_2$ 이다.

#### 수정법의 타당성 및 적용

Table 4 에는 methylcellulose(MC)와 corn zein(CZ) 필름의 투습계수를 필름과 수면 사이의 공기층의 두께를 1.0cm와 1.5cm로 변화시키면서 ASTM방법으로 측정된 결과와 수정법에 의하여 계산한 방법을 표시하였다. 두 종류의 필름 모두 공기층의 두께를 변화시켰을 때 ASTM표준방법에 따라 측정된 투습도의 값이 서로 달랐는데, 투습계수 값은 공기층의 두께가 적을수록 유의적인 차이( $\alpha=0.05$ )를 보이며 증가하였다. 공기층의 두께에 따른 투습계수 값은 MC필름과 CZ필름에 대해 각각 26%와 17%의 차이가 있었다.

공기 층의 저항에 의한 영향을 보정한 수정법으로 계산된 투습계수 값은 공기층 두께에 의한 투습계수의 변화가 MC필름과 CZ필름에 대해 각각 2%와 4%로 감소하였는데, two-tailed student's t-test에 의하면 이들 수정법으로 계산된 투습계수 값들은  $\alpha=0.05$ 수준에서 유의적인 차이가 없음을 나타냈다. 이 결과에서 보는 바와 같이 MC와 CZ필름과 같은 친수성의 가식성 필름에서 필름하부의 공기 층의 수증기 이동에 대한 저항을 무시하게 되면 투습계수 값이 실제의 값보다 적은 값을 나타낸다. 이러한 현상은 필름의 투습도가 높을수록 더욱 심각해진다.

문헌에 나타난 여러 종류의 친수성을 띠는 가식성 필름의 투습계수 데이터를 본 수정법에 따라 수정하

# 생고분자 필름의 투습도 측정

Table 4. Measured Water Vapor Permeability Values of Methyl Cellulose and Corn Zein Edible Films and Corrected Values to Account for Stagnant Air Layer Resistance<sup>a,b,c</sup>

| Air gap<br>(cm)  | $P_m \times 10^{10}$<br>(g/m s Pa) | $P_c \times 10^{10}$<br>(g/m s Pa) | Error <sup>d</sup><br>(%) |
|------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| Methyl cellulose |                                    |                                    |                           |
| 1.0              | $2.6 \pm 0.3$                      | $6.2 \pm 0.5$                      | 58                        |
| 1.5              | $2.1 \pm 0.1$                      | $6.1 \pm 0.4$                      | 66                        |
| Corn zein        |                                    |                                    |                           |
| 1.0              | $4.0 \pm 0.2$                      | $5.1 \pm 0.3$                      | 22                        |
| 1.5              | $3.4 \pm 0.2$                      | $4.9 \pm 0.4$                      | 31                        |

<sup>a</sup> Measured and corrected permeability values are the mean of eight samples  $\pm$  one standard deviation.

<sup>b</sup> Testing conditions were 25°C and 50%(100%-50%) relative humidity gradient across the films.

<sup>c</sup> Mean thickness of the methyl cellulose and the corn zein films were  $23 \pm 1 \mu\text{m}$  and  $89 \pm 10 \mu\text{m}$ , respectively.

<sup>d</sup> Error was calculated as  $[(P_c - P_m)/P_c] \times 100$ . (adopted from Gennadios et al. (1994))

Table 5. Water Vapor Permeability Values of Hydrophilic Edible Films as Reported in the Literature and Corrected for Stagnant Air Layer Resistance

| Reference             | Film                                                                                                  | Thickness<br>( $\mu\text{m}$ ) | $P_m \times 10^{10}$<br>(g/m s Pa) | $P_c \times 10^{10}$<br>(g/m s Pa) | Error <sup>a</sup><br>(%) | conditions <sup>b</sup> |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Aydi et al.(91)       | Wheat gluten/glycerin                                                                                 | 140                            | 12.5                               | 23.1                               | 46                        | 26°C, 50/100%RH         |
| Aydi et al.(91)       | Corn zein/glycerin                                                                                    | 89                             | 4.1                                | 5.3                                | 23                        | 26°C, 50/100%RH         |
| Hagenmaier & Shaw(90) | (Hydroxypropyl)methylcellulose                                                                        | 38                             | 1.3                                | 1.7                                | 24                        | 27°C, 0/85%RH           |
| Hagenmaier & Shaw(90) | (Hydroxypropyl)methylcellulose                                                                        | 28                             | 0.7                                | 0.9                                | 22                        | 27°C, 0/85%RH           |
| Hagenmaier & Shaw(90) | (Hydroxypropyl)methylcellulose                                                                        | 8                              | 0.5                                | 1.8                                | 38                        | 27°C, 0/85%RH           |
| Hagenmaier & Shaw(90) | (Hydroxypropyl)methylcellulose<br>+ 2% stearic acid                                                   | 19                             | 0.7                                | 0.9                                | 22                        | 27°C, 0/85%RH           |
| Hagenmaier & Shaw(90) | (Hydroxypropyl)methylcellulose<br>+ 42% stearic acid                                                  | 4                              | 0.08                               | 0.09                               | 11                        | 27°C, 0/85%RH           |
| Kamper & Fennema(84)  | (Hydroxypropyl)methylcellulose<br>/polyethylene glycol<br>/Hydrognated cottonseed and<br>soybean oils | 125                            | 1.8                                | 1.9                                | 5                         | 25°C 85/0%RH            |
| Kanig & Goodman(62)   | Methylcellulose                                                                                       | 5                              | 0.145                              | 0.152                              | 5                         | 37.8°C, 91/0%RH         |
| Park & Chinnan(90)    | Wheat gluten/glycerin                                                                                 | 400                            | 6.2                                | 7.0                                | 11                        | 21°C, 85/0%RH           |
| Park & Chinnan(90)    | Methylcellulose/polyethylene<br>glycol                                                                | 55                             | 0.9                                | 1.1                                | 18                        | 21°C, 85/0%RH           |
| Park & Chinnan(90)    | (Hydroxypropyl)methylcellulose<br>/polyethylene glycol                                                | 50                             | 1.1                                | 1.3                                | 15                        | 21°C, 85/0%RH           |
| Rankin et al.(58)     | Amylose                                                                                               | 29                             | 3.3                                | 3.6                                | 8                         | 25°C, 100/1%RH          |
| Rankin et al.(58)     | Amylose                                                                                               | 29                             | 2.2                                | 3.8                                | 42                        | 25°C, 81/29%RH          |
| Schultz et al(49)     | Sodium hydrogen pectinate                                                                             | 27                             | 6.1                                | 10.0                               | 39                        | 25°C, 81/31%RH          |
| Schultz et al(49)     | Calcium sodium pectinate                                                                              | 35                             | 6.1                                | 8.8                                | 31                        | 25°C, 81/31%RH          |
| Schultz et al(49)     | Calcium sodium pectinate                                                                              | 35                             | 7.7                                | 13.1                               | 41                        | 3.5°C, 78/40%RH         |
| Schultz et al(49)     | Calcium sodium<br>pectinate/glycerin                                                                  | 46                             | 8.7                                | 12.9                               | 33                        | 25°C, 81/31%RH          |

<sup>a</sup> Error was calculated as  $[(P_c - P_m)/P_c] \times 100$ .

<sup>b</sup> RHs are outside the cup, respectively.

<sup>c</sup> Air gap depth is not directly specified in text. A value of 0.6cm was used for the calculations as indicated in the ASTM E 96 desiccant method followed by the researchers.

<sup>d</sup> Air gap depth is not specified in the text. A value of 1.5cm was used after personal communication with author H.J.Park. (adopted from Gennadios et al. (1994))

여 Table 5에 나타냈다. 이 결과에 의하면 필름하부의 공기 층의 저항을 무시하므로 5~46%의 오차가 생겼음을 알 수 있다.

Phenomena, John Wiley and Sons, New York(1960)

## 결 론

투습도가 높고 친수성을 갖는 가식성 필름의 투습도를 투습컵법으로 측정할 때 항온항습기 내에 송풍기를 작동시켜 공기의 이동속도를 152m/min (500ft/min) 이상으로 강제 순환시키므로 필름 상부의 공기층에 의한 물질전달저항을 무시할 수 있으나, 컵 내의 필름하부의 공기층은 강제순환이 불가능하여 정체된 공기층이 형성되는데 이 정체된 공기 층의 수증기 이동에 대한 저항을 무시하게 되면 투습계수 계산시 심각한 오차가 생겨 실제의 투습계수 값보다 적은 값을 얻게 된다. 따라서 가식성 필름의 투습도 측정 시에는 공기 층의 저항에 의한 영향을 고려하여 필름하부의 실제 수증기압  $p$ 을 계산하여 투습계수 값을 결정해야 한다.

## 문 헌

1. Kester, J.J. and Fennema, O.R.: Edible films and coatings: A review. Food Technol., 40(12), 47 (1986)
2. Gennadios, A. and Weller, C.L.: Edible films and coatings from wheat and corn proteins. Food Technol., 44(10), 63 (1990)
3. Gontard, M. and Guilbert, S.: Bio-packaging: Technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin., In Food Packaging and Preservation, Mathlouthi, M. (Ed.), Blackie Academic & Professional, London, p.159 (1994)
4. Guilbert, S., Gontard, N. and Gorris, L.G.M.: Prolonging the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. Lebensm.-Wiss u.-Technol., 29, 10 (1996)
5. Krochta, J.M. and Mulder-Johnston, C.D.: Edible and biodegradable polymer films: Challenges and Opportunities. Food Technol., 51(2), 61 (1997)
6. Stwartzberg, H.G. Modelling of Gas and Vapor Transport through Hydrophilic Films. Ch. 7. In Food Packaging and Preservation, M. Mathlouthi (Ed.), p. 115-135. Elsevier Science Publishing Co., Inc., New York. (1986)
7. McHugh, T.H., Avena-Bustillos, A., and Krochta, J.M. Hydrophilic Edible Films: Modified Procedure for Water Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects. J. Food Sci. 58:899-903(1993)
8. Gennadios, A., Weller, C.L., and Gooding, C.H. Measurement Errors in Water Vapor Permeability of Highly Permeable, Hydrophilic Edible Films. J. Food Eng. 21:395-409(1994)
9. Bird, R.B., Stewart, W.E., and Lightfoot, E.N. (Ed.) Transport