

## 마이크로피브릴화 셀룰로오스(MFC)/프로폴리스 첨가 PLA 필름 제조 및 특성 분석

이연주 · 강혜지 · 김민수 · 정영훈\*

경북대학교 식품공학부 식품생물공학전공

## Manufacture and Characterization of Microfibrillated Cellulose (MFC)/Propolis-Incorporated PLA Films

Yeon Ju Lee, Hye Jee Kang, Min Su Kim, Young Hoon Jung\*

School of Food Science and Biotechnology, Kyungpook National University, Daegu, 41566, Republic of Korea

**Abstract** The study aimed to enhance the properties of polylactic acid (PLA), a biodegradable and biocompatible substitute for fossil-based plastics. Since the applicability of PLA has been limited because of its toughness and brittleness, microfibrillated cellulose (MFC) and propolis were introduced into PLA. As a result, the PLA film with MFC/propolis showed significant improvements in mechanical strength, elongation, and storage modulus, while also experiencing a decrease in the glass transition temperature. Additionally, the presence of polyphenols in propolis led to a reduction in light transmittance in the UV wavelength range. These enhancements are attributed to MFC tightly bonding with PLA polymers, and propolis acting as a plasticizer and mediator between MFC and PLA, preventing agglomeration. These reinforced PLA films have the potential to be used in flexible packaging for light-sensitive products.

**Keywords:** Microfibrillated cellulose, Propolis, Polylactic acid, Mechanical properties, Flexible packaging

### 서 론

플라스틱은 저렴한 비용과 가공용이성 등의 편이성으로 현대사회에서 꼭 필요한 소재이다. 하지만 화석연료를 기반으로 하는 플라스틱은 재활용률이 낮고 분해가 어려워 소각으로 인한 온실가스 배출 뿐만 아니라 해양오염으로 인한 생태계 위협, 미세플라스틱 등 여러 환경 문제를 야기시킨다<sup>1)</sup>. 환경부의 통계자료에 의하면, 국내 가정에서 폐기되는 플라스틱 발생량은 연간 175만톤으로, 코로나19 발생 전인 2019년과 비교하여 8.6% 증가하였다<sup>2)</sup>. 이에 대한 해결 방안의 일환으로 최근 바이오플라스틱(Bioplastic)이 주목받고 있다. 그 중 폴리젯산(PLA; polylactic acid)은 2022년 기준 바이오플라스틱 시장에서 20.7%로 가장 큰 점유율을 차지하며<sup>3)</sup>, 무독성, 생분해성, 투명성, 가공적합성,

생체적합성, 높은 가격경쟁력을 가지고 있는 소재이다. 하지만 연성이 낮고 외부 응력에 부서지기 쉬워 연포장 산업에서 적용하기 어려운 단점이 있다<sup>4)</sup>. 따라서 이러한 단점을 보완하기 위하여 다양한 소재를 혼합함으로써 PLA의 물리적 및 기계적인 특징을 보완하는 연구가 많이 이루어지고 있다<sup>5)</sup>. 그 중 가장 많이 활용되는 방법은 가소제(plasticizers)를 첨가함으로써 고분자 폴리머의 유리전이온도를 감소시켜 가공성과 연성을 향상시키는 것이다. PLA의 경우에는 폴리에틸렌글리콜(PEG; polyethylene glycol)이 가소제로 가장 많이 활용되고 있다<sup>6)</sup>. Chieng et al.<sup>7)</sup>에 따르면 저분자량의 PEG를 PLA에 10 wt% 첨가하여, 신장율이 5.37%에서 413.1%로 크게 증가하였으며, Baiardo et al.<sup>8)</sup>의 경우 다양한 분자량의 PEG와 PLA를 혼합하여 인장강도는 다소 감소하였지만 신장율이 1.8%에서 최대 235%까지 향상되었다.

마이크로피브릴화 셀룰로오스(MFC; microfibrillated cellulose)는 리그노셀룰로오스 바이오매스로부터 화학적 및 물리적 전처리를 통해 제조되는 500-10,000 nm 길이의 셀룰로오스 섬유로, 생분해성 및 무독성을 가지고 있어 다양

\*Corresponding Author: Young Hoon Jung  
School of Food Science and Biotechnology, Kyungpook National University, Daegu, 41566, Republic of Korea  
Tel: +82-53-950-5777  
E-mail: younghoonjung@knu.ac.kr

한 산업분야에서 주목받고 있는 물질이다<sup>9)</sup>. MFC의 높은 중형비 및 3차원 네트워크 구조는 MFC 복합체의 물성 향상 및 수분/산소에 대한 투과도 강화 등을 제공한다<sup>10)</sup>. 그 예로, Shaimass 등<sup>11)</sup>은 사탕수수 찌꺼기로부터 제조한 MFC를 젤라틴에 25%까지 첨가하였을 때 인장강도 뿐만 아니라 수분에 대한 저항성이 상당히 개선되었다고 보고하였고, Suryanegara 등<sup>12)</sup>은 PLA에 MFC를 보강제로 20%까지 첨가하였을 때 그 양과 비례하여 기계적 강도 및 열 저항성이 증가하였다고 밝혔다. 하지만 MFC는 기본적으로 친수성 성질을 가지고 있어 소수성인 PLA에 균일하게 분산시키기에 한계가 존재하며, 건조 시에는 비가역적인 응집(agglomeration)이 발생한다는 문제점이 있다<sup>13,14)</sup>. 이러한 문제점은 셀룰로오스의 표면을 물리적 또는 화학적 방법으로 개질 함으로써 개선할 수 있으나<sup>15)</sup>, 이 외에도 가소제(plasticizers)를 첨가함으로써 셀룰로오스를 변형하지 않고 PLA/셀룰로오스 계면을 향상시키고 균일하게 분산시킬 수 있다<sup>16)</sup>.

프로폴리스는 글리세롤 및 솔비톨(sorbitol)과 같이 자연 유래 가소제 중 하나로, 항균, 항염증 및 항산화 능력이 뛰어난 물질이다. 약 50%의 수지, 30%의 왁스, 10%의 에센셜 오일로 구성되며, 폴리페놀, 플라보노이드, 테르페노이드 및 에스테르가 많이 함유되어 있다<sup>17,18)</sup>. 천연가소제로의 프로폴리스 첨가는 최종 필름의 물성 개선을 기대할 수 있으며, 이에 대한 연구로 Vilalobos 등<sup>18)</sup>은 진분 필름의 갈부서지는 단점을 보완하기 위해 프로폴리스를 첨가하였고, 0.5%의 프로폴리스를 첨가하였을 때 영률(Young's modulus)이 증가하고 유리전이온도가 감소하여 가공성이 증가했으며, 프로폴리스의 레진과 왁스 성분으로 인해 소수성을 가진 필름을 제조하였다. Siripatrawan 등<sup>19)</sup>은 키토산 필름에 20%의 프로폴리스 추출물을 첨가하였고, 이를 통해 수증기 및 산소 투과성이 감소하고 인장강도와 신장률 및 항산화성이 더욱 강화되었다.

선행 연구<sup>8,9,15,16)</sup>에서는 PLA의 가공성 및 기능성을 높이기 위해 프로폴리스와 MFC를 첨가하여 변화를 비교한 논문은 미비하였다. 따라서 본 연구에서는 PLA에 프로폴리스와 MFC를 첨가하여 필름을 제조하여 물리적 및 기계적 강도, 수분차단특성, 열안정성 및 광 투과도를 분석을 통해 다양한 특성을 살펴보고자 한다.

## 재료 및 방법

### 1. 재료

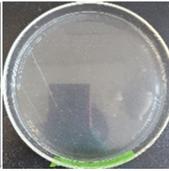
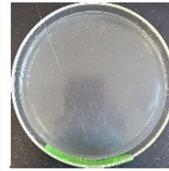
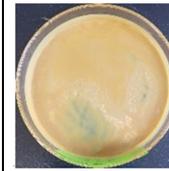
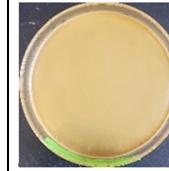
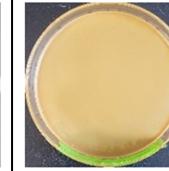
본 연구에서 사용된 재료는 다음과 같다. PLA (2003D grade, Specific Gravity: 1.24, Nature Works Co., USA), MFC (10% cellulose paste, Exilva F 01-V, Sarpsborg, Norway), 클로로포름(Sigma-Aldrich, Germany), 올리브오일(Sigma-Aldrich)을 구입하였고, 프로폴리스(CPR S&T. Ltd, Korea)는 제공받아 사용하였다.

### 2. 방법

#### 2.1. 필름 제조

필름 제조에 사용된 재료의 구성비는 Table 1과 같다. PLA와 MFC는 사용 전에 40 °C의 건조오븐(BioFree, Seoul, Korea)에서 24시간 동안 건조시켰으며, 프로폴리스는 동결건조 후 분말 형태로 사용하였다. 각 시료의 용매는 클로로포름을 사용하여, solvent casting 방법으로 필름을 제조하였다. 필름 제조 조건은 총 6가지로 PLA, PP (PLA+프로폴리스), PM (PLA+MFC), PPM (PLA+프로폴리스+MFC)로 나누었고, MFC 농도를 0.5 (w/v)%와 1 (w/v)%로 달리하여 제조하였다. 제조 과정은 클로로포름에 PLA를 5 (w/v)%로 첨가하여 600 rpm으로 24시간 동안 교반 한 후, MFC와 프로폴리스를 각 조건의 비율로 투입하여 초음파발생장치(HWASHIN INSTRUMENT Co., Korea)로 10분 간 용액 내 기포를 제거하였다. 제조된 용

**Table 1.** Mixing ratio of PLA, MFC, and propolis for making films and film images

	Sample type					
	PLA	PM(0.5)	PM(1)	PP	PPM(0.5)	PPM(1)
PLA (g)	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
MFC (g)	-	0.0285	0.057	-	0.0285	0.057
Propolis (g)	-	-	-	0.57	0.57	0.57
Image						
Thickness (mm)	0.367 ± 0.03	0.325 ± 0.01	0.371 ± 0.23	0.410 ± 0.36	0.420 ± 0.02	0.402 ± 0.01

PM: PLA+MFC, PP: PLA+propolis, PPM: PLA+MFC+propolis

액은 직경 14 cm 페트리디쉬에 올리브 오일을 바른 후 각 5.7 g씩 나누어 주입하였다. 이 후 실온에서 24시간 동안 건조하고, 항온항습기(JEIO TECH, Korea)에서 40°C, 50%의 습도 조건에서 24시간 건조하였다.

## 2.2. 물리적 및 기계적 강도 시험

프로폴리스와 MFC가 첨가된 PLA 샘플의 인장강도와 신장율은 만능재료시험기(Universal Testing Machine, Proline Z010, Zwick Roell, Germany)를 사용하여 실온(25 ± 2°C)에서 10회 반복하여 측정하였다. 샘플의 크기는 6 cm × 0.5 cm 준비하였으며, 만능재료시험기의 두 그립 간의 거리는 4 cm로 정하여 실험을 진행하였다.

샘플의 저장탄성률(storage modulus, E'), 손실탄성률(loss modulus, E'') 및 손실탄젠트(damping parameter, tan δ) 값은 동적기계분석기(Dynamic Mechanical Analyzer, DMA850, TA Instruments, New Castel, USA)를 통해 -10~100°C까지 5°C/min의 승온속도, 1 Hz의 진동수에서 측정하였다. 시료는 1 cm × 4 cm 규격으로 준비하였다. 손실탄젠트의 값은 손실탄성률 값을 저장탄성률로 나누어 계산하였다.

## 2.3. 수분 투과도 측정 (WVTR)

수분투과도(water vapor transmission rate, WVTR)는 Jang 등<sup>20)</sup>의 논문을 수정하여 측정하였다. 직경 3.6 cm의 페트리디쉬에 샘플 당 5.5 g의 실리카겔(Duksan, Korea)을 넣은 후에 샘플로 윗부분을 감싼 후에 파라필름으로 밀봉하였다. 데시케이터(SP Industries, PA, USA)의 바닥에 500 mL의 증류수를 넣은 후에 샘플을 얹고, 25°C로 설정한 항온항습기에서 4일 동안 실험을 진행하였다. 수분투과도는 다음의 계산식을 통해 계산하였다.

$$WVTR = \frac{w}{A \times T} \quad (1)$$

여기서, W는 실험 초기의 필름 무게와 실험 종료 시의 필름 무게(g)의 차이, A는 샘플 필름의 면적(m<sup>2</sup>), T는 실험을 진행한 시간(h)을 의미한다.

## 2.4. 열중량 분석

열중량 분석은 auto-thermogravimetric analyzer(Q500, TG Instruments, New Castle, DE 19720, USA)를 이용하여 분석하였다. 50 mL/min의 질소 조건 하에서, 0.04 g의 샘플을 10°C/min의 승온속도로 0~500°C까지 가열하여 열분해를 하였다.

## 2.5. 광학적 특성 분석

광학적 특성 분석은 Ultraviolet-visible (UV-vis) spectro-

photometer (EPOCH microplate spectrophotometer, Bio Tek, Winooski, VT, USA)를 사용하여 분석하였으며, 필름을 1 cm × 1 cm 규격으로 준비한 후 큐벳에 부착하여 200~800 nm에서 흡광도(absorbance)를 측정하였다. 투과율(transmittance, T<sub>600</sub>)은 다음의 계산식을 통해 계산하였다<sup>21)</sup>.

$$T_{600}(\%) = 10^{(2 - Absorbance \text{ at } 600nm)} \quad (2)$$

$$Transparency = -\log\left(\frac{T_{600}}{\text{thickness of film(mm)}}\right) \quad (3)$$

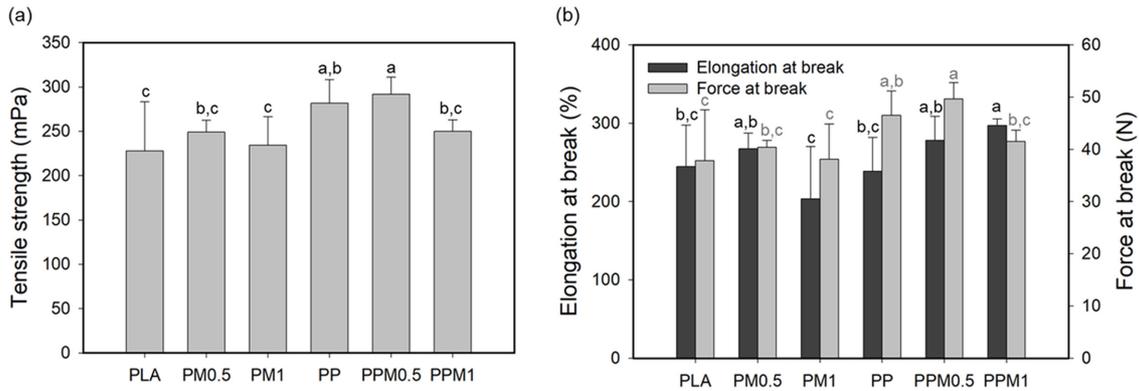
## 2.6. 통계분석

각 분석을 통해 얻은 데이터는 SPSS 소프트웨어(IBM Corp., Armonk, NY, USA)를 이용하여 Duncan's multiple range test를 실시하였고 p < 0.05 수준에서 유의성을 검정하였다.

# 결과 및 고찰

## 1. 기계적 및 물리적 특성 분석

필름은 제품을 보호하기 위해 사용되며, 소비되기 전까지 다양한 외부 스트레스와 힘에 노출된다. 따라서 목적에 맞는 적절한 기계적강도를 가지는 것은 필름의 활용성을 높이는 중요한 요인 중 하나이다<sup>22)</sup>. 본 연구에서는 프로폴리스와 MFC를 첨가한 PLA 필름들에 대한 기계적 및 물리적 특성을 살펴보기 위해 UTM과 DMA 분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 인장강도는 외부 응력에 대하여 견딜 수 있는 필름의 최대 강도의 값이며, 신장율은 필름의 늘어나는 능력을 나타내는 값이다<sup>23)</sup>. 순수한 PLA의 인장강도는 227.95 ± 55.36 MPa이고, 신장율은 244.48 ± 53.17%로 나타났다(Fig. 1). 프로폴리스와 0.5%의 MFC를 첨가한 PPM(0.5) 샘플의 인장강도는 291.9 ± 19.07 MPa로 가장 높았고, 신장율은 프로폴리스와 1%의 MFC를 첨가한 PPM(1)샘플에서 296.97 ± 8.34%로 신장율이 가장 높았다. 프로폴리스와 MFC의 첨가로 인해 인장강도와 신장율이 유의적으로 증가하는 경향을 살펴볼 수 있었다. 다만, MFC가 단독으로 1% 농도로 PLA에 첨가될 때는 오히려 순수 PLA 보다 인장강도와 신장율이 더 떨어진 것을 확인할 수 있었고, 이는 1% MFC의 첨가로 인한 결점이 생겨 필름의 유동성이 떨어졌거나, PLA와 제대로 섞이지 못하면서 뭉침 현상으로 인해 PLA에 불연속적인 구역이 생겨 상분리가 일어나면서, 오히려 유연성과 저항성이 떨어진 것으로 판단된다<sup>5)</sup>. 이러한 현상은 똑같은 MFC 농도이지만 프로폴리스를 첨가한 PPM(1) 샘플에서는 기계적 강도가 개선된 것을 확인하였으며, 따라서 프로폴리스가 PLA 내부에 MFC의 균일한 분산을 유도한 것으로 보인다.



**Fig. 1.** Physical property measured by UTM of PLA films added propolis and MFC. (a) tensile strength and (b) elongation at break. PM: PLA+MFC, PP: PLA+propolis, PPM: PLA+MFC+propolis. Mean values with different letters are significantly different ( $p < 0.05$ ) by Duncan's multiple range test.

DMA 분석은 고체와 액체 특성을 모두 포함하기 때문에 고분자의 점탄성에 대하여 분석이 가능하다<sup>24</sup>). Fig. 2의 (a)는 저장탄성률의 온도 변화에 따른 결과를 나타내었다. 순수한 PLA의 저장탄성률과 MFC만 단독으로 첨가한 PM(0.5), PM(1)의 저장탄성률 사이에는 큰 변화가 없었으나, 프로폴리스를 첨가한 PP, PPM(0.5), PPM(1) 샘플은 순수 PLA 보다 높은 저장탄성률을 가지고, 그 중 MFC의 농도가 높아질수록 감소하는 경향이 있었다. 따라서 저장탄성률은 MFC의 첨가의 영향은 적었고, 프로폴리스 첨가로부터 더 큰 영향을 받았다고 볼 수 있다. 손실탄성률은 MFC와 프로폴리스가 첨가됨에 따라 값이 증가하는 것을 확인하였으며, 특히 프로폴리스 첨가된 샘플에서 그 값이 가장 높았다. 프로폴리스와 MFC는 고분자 매트릭스의 특성을 향상시키는 소재로써 연구가 많이 이루어져 왔다<sup>11,25,26</sup>). 특히 프로폴리스의 경우, 프로폴리스를 이루는 페놀산과 에

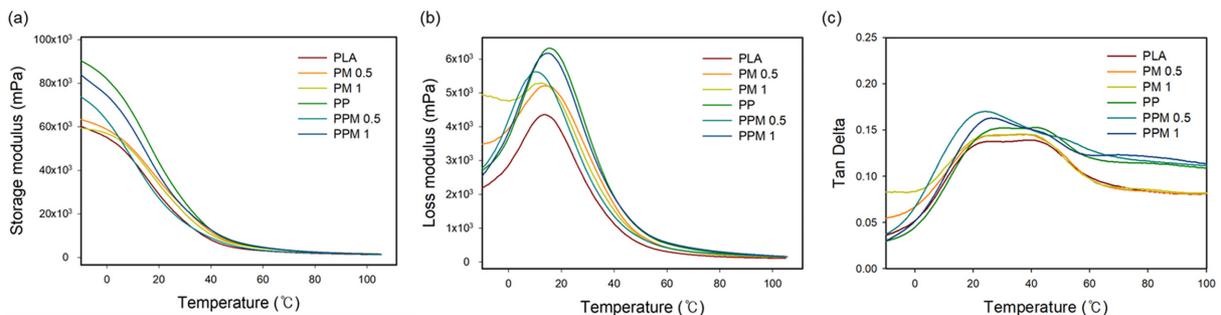
스터가 극성을 가짐으로써 PLA 사슬의 친수성기와 결합을 통해 비결정질 부분을 채우고 폴리머 사이를 묶는 강한 접착력 역할을 하고 이로 인해 PLA 사슬의 이동에 제한이 생기게 된다. 따라서 외부 응력과 열에 대해서 저항성이 증가하게 되어 인장강도 및 저장탄성률이 향상된다<sup>18,27,28</sup>).

손실탄젠트 값은 고분자 내 비결정질 부분의 유리전이온도와 관련 있는 지표로, 탄젠트 값의 최댓값이 유리전이온도( $T_g$ )에 해당한다<sup>29</sup>). PLA의 유리전이온도는 대개 약 50~60°C 부근이지만, 이는 고분자 분자량이나 결정도에 따라 측정 시 값이 약간씩 달라질 수 있으며<sup>28</sup>), 본 논문에서 제조된 PLA의 유리전이온도는 41.9°C로 측정되었다(Table 2). 프로폴리스가 첨가됨에 따라 유리전이온도가 감소하는 경향을 볼 수 있는데, 이는 가소제의 특성과 프로폴리스의 특징이 나타난 것으로, 가소제의 첨가로 고분자 사슬의 응집력을 감소시켜 대부분의 인장강도를 증가시킴과 동시에 유

**Table 2.** Glass transition temperature of films

Sample	PLA	PM (0.5)	PM (1)	PP	PPM (0.5)	PPM (1)
$T_g$ (°C)	41.9	39.5	40.0	32.1	29.0	32.0

PM: PLA+MFC, PP: PLA+propolis, PPM: PLA+MFC+propolis

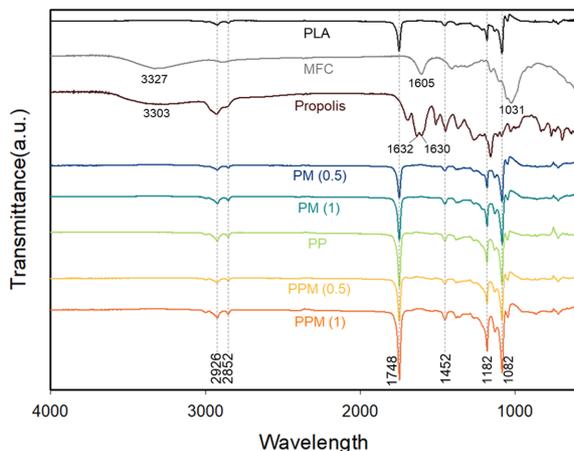


**Fig. 2.** Mechanical property measured by DMA of PLA films added propolis and MFC. (a) storage modulus, (b) loss modulus, and (c) Tan Delta. PM: PLA+MFC, PP: PLA+propolis, PPM: PLA+MFC+propolis.

리전이온도가 감소되며, 특히 프로폴리스의 경우 왁스나 에센셜오일 등이 매트릭스 내에 분산됨에 따라 유리전이온도가 감소하는 경향이 있다<sup>18)</sup>.

## 2. FTIR

PLA와 MFC 및 프로폴리스를 첨가한 필름의 내부 결합에 대한 특징을 살펴보기 위하여 FTIR 분석을 하였으며 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 순수한 PLA 필름에서 확인할 수 있는 특징적인 피크로는 -CH 신축운동에 해당하는  $2926\text{ cm}^{-1}$  및  $2852\text{ cm}^{-1}$ , C=O 신축운동의  $1748\text{ cm}^{-1}$ , -CH의 굽힘 운동의  $1452\text{ cm}^{-1}$ , 그리고 C-O 신축운동의  $1082\text{ cm}^{-1}$ 가 있으며,  $748\text{ cm}^{-1}$ 에 해당하는 피크의 경우 PLA의 비결정 및 결정 부분에 해당한다<sup>30)</sup>. MFC의 경우  $3327\text{ cm}^{-1}$ ,  $1605\text{ cm}^{-1}$  및  $1031\text{ cm}^{-1}$  파장대가 각각 수소결합을 나타내는 -OH, 셀룰로오스의 구조의 C-O 및 C-C 그룹과 관련된 피크를 나타낸다<sup>31,32)</sup>. 프로폴리스의 경우  $1800\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 의 넓은 파장대에서 폴리페놀 화합물의 방향족 고리와 관련된 여러 작용기(C=O, C=C-C=O, C=C, C-C)의 운동을 확인할 수 있으며, 특히  $1600\text{ cm}^{-1}$ 는 방향족 고리의 C-H 기에 해당하며,  $1630\text{ cm}^{-1}$  (amide I)는 플라보노이드 내의 C=O, C=C 비대칭 굽힘 운동에 해당한다<sup>33)</sup>. 순수 PLA의 피크들이 MFC와 프로폴리스를 첨가한 필름에서 위치 변화 없이 공통적으로 나타난 반면,  $1082\text{ cm}^{-1}$ ,  $1182\text{ cm}^{-1}$  및  $1748\text{ cm}^{-1}$  피크의 세기는 MFC의 함량이 증가할 수록 커지는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 MFC가 단독으로 PLA에 첨가되었을 때 보다 프로폴리스와 함께 첨가되었을 때 더 뚜렷하게 관찰되었다. 따라서 프로폴리스가 PLA와 MFC 간의 상호작용 증가에 영향을 준 것으로 판단되며, 이는 제조된 샘플들의 물리적 및 기계적 특징에 영향을 미칠 것으로 판단된다.



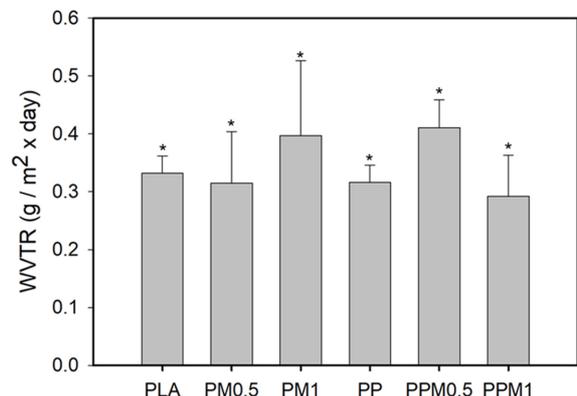
**Fig. 3.** FTIR spectra of the neat PLA, PM(0.5), PM(1), PP, PPM(0.5), and PPM(1). PM: PLA+MFC, PP: PLA+propolis, PPM: PLA+MFC+propolis.

## 3. 수분 투과도

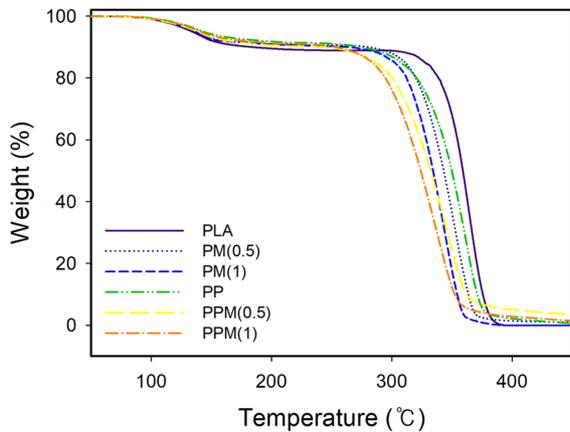
필름은 제품의 용도에 따라서 수분을 전달하거나 제한하는 능력이 중요하다. 장기간 보관하는 제품에 수분은 부정적인 영향을 미치는 요소 중 하나이며, 따라서 포장 필름의 경우에는 수분에 대해서 차단특성을 가져야 한다. Water vapor transmission rate(WVTR)는 투습 계수라고도 하며 필름의 수분 투과성을 보는 실험으로, 필름의 양면에 수분이 이동할 수 있는 환경을 조성하여 일정 시간동안 얼마나 많은 수분이 이동한지를 확인하는 실험이다. 프로폴리스와 MFC를 첨가한 PLA 필름 샘플에 대한 수분 차단 특성을 확인하였고, 그 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 순수한 PLA 필름의 WVTR값은  $0.332 \pm 0.03\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 로, 이는 다른 연구논문의 PLA의 수분투과도와 유사한 값 ( $0.316\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ )임을 확인하였다<sup>34)</sup>. MFC나 프로폴리스 첨가한 PLA 샘플에서 순수 PLA와 유의적 차이 없이 비슷한 수분 투과도를 유지한 것으로 나타났고, 두 물질의 첨가로 인해 수분투과도에 미치는 영향이 없는 것으로 나타났다. 선행연구에 따르면 PLA와 같은 고분자 물질에 MFC나 프로폴리스를 첨가하게 되면, PLA가 물과 결합할 수 있는 친수성 작용기가 MFC, 프로폴리스와 수소결합 및 공유결합을 하게 됨에 따라 수증기 투과성이 감소하게 된다<sup>11,19,27)</sup>. 하지만 본 연구에서는 MFC와 프로폴리스의 영향이 미미하였고, 이는 전분<sup>18)</sup>과 키토산<sup>19)</sup> 필름에 프로폴리스를 첨가한 연구들과 유사한 결과로, 선정된 프로폴리스의 농도가 수분투과도에 영향을 미칠만큼 높은 농도가 아닌 것으로 판단하였다. 따라서 본 연구에서 PLA에 첨가한 MFC와 프로폴리스 농도가 수분투과도에는 영향을 미치지 않고 기계적 성질을 강화시킬 수 있는 적절한 농도로 사료된다.

## 4. 열안정성

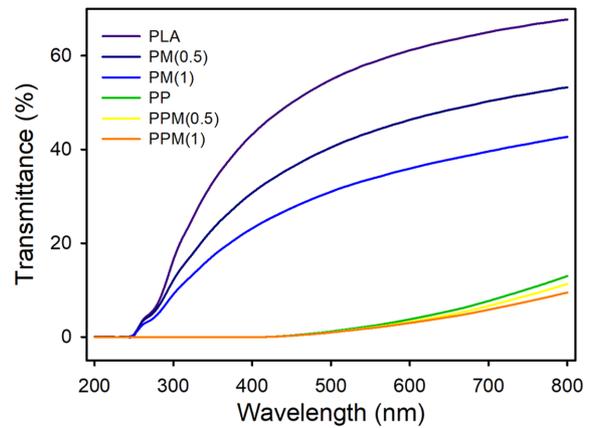
MFC와 프로폴리스 기반 PLA의 열분해분석에 대한 결과



**Fig. 4.** Water vapor transmission rate of PLA films added propolis and MFC. PM: PLA+MFC, PP: PLA+propolis, PPM: PLA+MFC+propolis. Mean values with different letters are significantly different ( $p < 0.05$ ) by Duncan's multiple range test.



**Fig. 5.** Weight loss (%) against temperature of PLA films added propolis and MFC. PM: PLA+MFC, PP: PLA+propolis, PPM: PLA+MFC+propolis.



**Fig. 6.** UV transmittance spectrum of PLA films added propolis and MFC. PM: PLA+MFC, PP: PLA+propolis, PPM: PLA+MFC+propolis

**Table 3.** Weight loss in TGA experiments of films

	Until 245°C (%)	Until final (%)
PLA	11.001	88.975
PM (0.5)	9.300	89.884
PM (1)	9.620	90.386
PP	8.691	91.342
PPM (0.5)	9.764	87.236
PPM (1)	8.965	89.998

PM: PLA+MFC, PP: PLA+propolis, PPM: PLA+MFC+propolis

는 Fig. 5에 나타내었다. 모든 샘플은 3단계에 걸쳐 분해가 일어났으며, 대부분 300~400°C 사이에서 분해가 일어났다. 순수한 PLA 샘플과 비교하여, MFC와 프로폴리스를 첨가할수록 더 낮은 온도에서 분해가 발생했다. 이는 MFC와 프로폴리스의 녹는점이 각각 약 310°C 및 70°C이기에, 순수 PLA보다 낮은 온도에서 해당 성분들의 분해가 시작되어 중량이 낮아진 것으로 판단된다<sup>35,36</sup>. 따라서 순수 PLA의 열안정성이 더 우수하였다. 하지만 Table 3의 온도범위의 중간 값에 해당하는 245°C까지 중량손실을 살펴보면, 순수 PLA는 11.0%였고, MFC와 프로폴리스를 첨가할수록 8.69~9.76%까지 중량손실 값이 감소하였다. 선행 연구에 따르면 MFC는 고분자 필름의 기계적 성질을 보강하고 열안정성을 높이는 역할이 있는 것으로 연구되어 있는데, 이는 PLA 사슬과 결합하고 있는 MFC를 분해시키는데 많은 에너지가 필요하기 때문이다<sup>24</sup>. 따라서 300°C까지는 MFC와 프로폴리스를 첨가한 PLA 필름의 열안정성이 효과가 있는 것으로 보이며, 더 높은 온도에서의 열안정성을 위한 첨가 연구가 더 필요할 것으로 보인다.

**5. UV 투과도**

필름의 빛에 대한 투과도와 투명도는 필름의 용매, 첨가

**Table 4.** Transmissions of PLA films added propolis and MFC

	Transmission (%)
PLA	61.15 ± 1.19
PM (0.5)	46.32 ± 1.41
PM (1)	35.91 ± 1.44
PP	3.76 ± 0.73
PPM (0.5)	3.22 ± 0.08
PPM (1)	2.99 ± 0.04

PM: PLA+MFC, PP: PLA+propolis, PPM: PLA+MFC+propolis

제 및 필름 제조 조건에 따라 달라질 수 있다. 이들은 보호하는 제품의 지질 산화를 막는 광 차단 능력을 결정짓는 요인이고<sup>37</sup>, 시각적인 특징으로 상품의 외관이나 기호도에 영향을 미치는 중요한 요인이기도 하다<sup>21</sup>. 샘플에 대한 빛 투과도를 UV를 이용하여 200~800 nm 범위에 걸쳐 측정하였으며(Fig. 6), 투과도를 계산하여 Table 4에 나타내었다. 먼저 순수한 PLA와 PM(0.5), PM(1) 샘플의 경우 최대 250 nm까지 UV 광 차단 효과가 있었던 반면, PP, PPM(0.5), PPM(1) 샘플의 경우 자외선 파장대에 해당하는 200~400 nm 파장에서 빛 투과도가 거의 없는 것으로 나타났다. 순수한 PLA의 600 nm에서의 광 투과율은 약 61%였고, 이 때 투명도는 2.22 였다. MFC와 프로폴리스를 첨가함에 따라 600 nm에서의 광 투과율은 감소했으며, 특히 프로폴리스가 첨가된 PP, PPM (0.5), PPM(1) 샘플의 투과율은 2.9~3.7%에 불과했다. 프로폴리스는 주로 폴리페놀과 플라보노이드로 구성되어 있는데, 이 성분들이 가지고 있는 페놀과 케톤기와 같은 여러 발색단이 UV 파장대를 흡수하여 피부로의 투과와 이로 인한 DNA 손상을 예방하는 것으로 알려져 있다<sup>37-39</sup>. 본 연구에서도 프로폴리스 기반의 필름에서 광 투과율은 현저히 낮았으며, 특히 자외선 파장대에 해당하는 200~400 nm 대에서는 광투과가 거의 없었

다. 따라서 프로폴리스가 첨가된 필름은 자외선에 대해서도 보호 효과가 있을 것으로 기대된다.

## 결 론

본 연구에서는 PLA의 기계적 강도와 연성을 개선하기 위해 MFC와 프로폴리스를 첨가하여 필름을 제조하였다. 순수 PLA, 프로폴리스 첨가 유무 및 MFC 농도를 달리해서 총 6가지 필름을 제조하였고, 그에 대한 물리적 특징, 기계적 강도, 수분투과도, 열적안정성, UV 투과도에 대한 분석을 통해 특성을 확인하였다. 물리적 및 기계적 특성 분석 결과, MFC와 프로폴리스를 첨가한 PLA 필름에서 인장강도와 신장률이 크게 증가하였고, 특히 프로폴리스를 첨가할수록 저장탄성률이 증가하고 유리전이온도가 감소하는 것을 확인하였다. 수분투과도는 MFC/프로폴리스 첨가로 인한 유의적 차이가 없었으며, TGA 분석을 통한 열안정성의 경우 300°C 이하에서는 MFC/프로폴리스 첨가 PLA가 더 안정적이었지만 그 이후의 온도에서는 첨가한 PLA에서 빠르게 중량손실이 발생하였다. 이는 300°C 미만의 온도에서 제품을 보호하는 필름으로써 활용이 충분히 가능할 것으로 판단되나, 그 이상의 온도에 대한 추가적인 연구가 필요한 것으로 생각된다. 또한 프로폴리스 첨가로 인해 필름의 자외선 파장대에 대한 투과도가 현저히 낮아, 빛에 민감한 제품의 보호에 필요한 친환경 포장 필름으로써 높은 활용성이 기대된다.

## 감사의 글

프로폴리스를 제공해주신 씨피알에스앤티 이진경 대표님께 감사드립니다.

## 사 사

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by Korea government (Ministry of Science and ICT, MSIT; No. 2020R1C1C1005251).

## 참고문헌

- Nielsen, T.D. et al. 2020. Politics and the plastic crisis: A review throughout the plastic life cycle. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*. 9(1): e360.
- 환경부. 2022. 2021년 전국 폐기물 발생 및 처리 현황.
- EuropeanBioplastics. 2022. Bioplastics market development update 2022.
- Rasal, R.M., Janorkar A.V. and Hirt, D.E. 2010. Poly (lactic acid) modifications. *Progress in polymer science*. 35(3): 338-356.
- Vieira, M.G.A. et al. 2011. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European polymer journal*. 47(3): 254-263.
- Bocqué, M. et al. 2016. Petro-based and bio-based plasticizers: chemical structures to plasticizing properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 54(1): 11-33.
- Chiang, B. W. et al. 2013. Plasticized poly (lactic acid) with low molecular weight poly (ethylene glycol): Mechanical, thermal, and morphology properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 130(6): 4576-4580.
- Baiardo, M. et al. 2003. Thermal and mechanical properties of plasticized poly (L-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*. 90(7): 1731-1738.
- Jung, Y.H. 2017. Trends and prospects of microfibrillated cellulose in bio-industries. *Microbiology and Biotechnology Letters*. 45(1): 1-11.
- Siró, I. and Plackett, D. 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*. 17: 459-494.
- Fadel, S.M., Hassan M.L. and Oksman, K. 2013. Improving tensile strength and moisture barrier properties of gelatin using microfibrillated cellulose. *Journal of composite materials*. 47(16): 1977-1985.
- Suryanegara, L., Nakagaito, A.N. and Yano, H. 2009. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. *Composites Science and Technology*. 69(7-8): 1187-1192.
- Eichers, M. et al. 2022. Biobased plasticizer and cellulose nanocrystals improve mechanical properties of polylactic acid composites. *Industrial crops and products*. 183: 114981.
- Aliotta, L. et al. 2023. Effect of biobased plasticizers, used as dispersing aids, on mechanical, rheological and thermal properties of microfibrillated cellulose (MFC)/poly (lactic acid)(PLA) biocomposites over the time: how MFC controls the plasticizer migration? *Cellulose*. 30(4): 2237-2252.
- Belgacem, M. N. and Gandini, A. 2005. The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials. *Composite Interfaces*. 12(1-2): 41-75.
- Molinari, G. et al. 2021. Dispersion of microfibrillated cellulose (MFC) in poly (lactic acid)(PLA) from lab-scale to semi-industrial processing using biobased plasticizers as dispersing aids. *Chemistry*. 3(3): 896-915.
- Silva-Carvalho, R., Baltazar, F. and Almeida-Aguiar, C. 2015. Propolis: A Complex Natural Product with a Plethora of Biological Activities That Can Be Explored for Drug Development. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*. p. 1-29.
- Villalobos, K. et al. 2017. Production of starch films using propolis nanoparticles as novel bioplasticizer. 5: 189-198.
- Siripatrawan, U. and Vitchayakitti, W. 2016. Improving functional properties of chitosan films as active food packaging by incorporating with propolis. *Food Hydrocolloids*. 61:

- 695-702.
20. Jang, J.H. et al., 2023. Development of a pH indicator for monitoring the freshness of minced pork using a cellulose nanofiber. *Food Chemistry*. 403: 134366.
  21. Lin, H.C., Wang B.J., and Weng Y.M. 2020. Development and characterization of sodium caseinate edible films cross-linked with genipin. *Lwt*. 118: 108813.
  22. Wihodo, M. and Moraru, C.I. 2013. Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of protein films: A review. *Journal of food engineering*. 114(3): 292-302.
  23. Park, S.I. and Zhao, Y. 2004. Incorporation of a high concentration of mineral or vitamin into chitosan-based films. *Journal of agricultural and food chemistry*. 52(7): 1933-1939.
  24. Cristea, M., Ionita, D. and Iftime, M.M. 2020. Dynamic mechanical analysis investigations of PLA-based renewable materials: How are they useful? *Materials*. 13(22): 5302.
  25. Ruz-Cruz, M. et al. 2022. Thermal and mechanical properties of PLA-based multiscale cellulosic biocomposites. *Journal of Materials Research and Technology*. 18: 485-495.
  26. Iwatake, A., Nogi, M. and Yano, H. 2008. Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. *Composites Science and Technology*. 68(9): 2103-2106.
  27. Yoshioka, K. et al. 2018. Self-sufficient bioethanol production system using a lignin-derived adsorbent of fermentation inhibitors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 6(3): 3070-3078.
  28. Pastor, C. et al. 2010. Physical and antifungal properties of hydroxypropylmethylcellulose based films containing propolis as affected by moisture content. *Carbohydrate Polymers*. 82(4): 1174-1183.
  29. Cai, S. et al. 2016. Enhanced mechanical properties of PLA/PLAE blends via well-dispersed and compatilized nanostructures in the matrix. *RSC Advances*. 6(30): 25531-25540.
  30. Popa, E. E. et al. 2017. Polylactic acid/cellulose fibres based composites for food packaging applications. *Materiale plastice*. 54: 673-677.
  31. Abderrahim, B. et al. 2015. Kinetic thermal degradation of cellulose, polybutylene succinate and a green composite: comparative study. *World Journal of Environmental Engineering*. 3(4): 95-110.
  32. Kumar, A., Gupta, V., and Gaikwad, K. K. 2021. Microfibrillated cellulose from pine cone: extraction, properties, and characterization. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-8.
  33. Sutjarittangtham, K. et al. 2014. Bactericidal effects of propolis/polylactic acid (PLA) nanofibres obtained via electrospinning. *Journal of Apicultural Research*. 53 (1): 109-115
  34. Teamsinsungvon, A., Ruksakulpiwat, C. and Ruksakulpiwat Y. 2022. Effects of Titanium-Silica Oxide on Degradation Behavior and Antimicrobial Activity of Poly (Lactic Acid) Composites. *Polymers*. 14(16): 3310.
  35. Hajinezhad, S., Razavizadeh, B. M. and Niazmand, R. 2020. Study of antimicrobial and physicochemical properties of LDPE/propolis extruded films. *Polymer Bulletin*. 77: 4335-4353.
  36. Qiu, K. and Netravali, A. N. 2012. Fabrication and characterization of biodegradable composites based on microfibrillated cellulose and polyvinyl alcohol. *Composites Science and Technology*. 72(13): 1588-1594.
  37. Júnior, L.M. et al. 2022. Effect of green propolis extract on functional properties of active pectin-based films. *Food Hydrocolloids*. 131: 107746.
  38. Wang, T. et al. 2022. Polyphenolic sunscreens for photoprotection. *Green Chemistry*. 24(9): 3605-3622.
  39. da Silva, M.V. et al. 2020. A review of the potential therapeutic and cosmetic use of propolis in topical formulations. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. 10(1): 131-141.
- 투고: 2023.06.12 / 심사완료: 2023.06.23 / 게재확정: 2023.07.04