

## 가교 결합이 가능한 카다놀 기반 바이오 폴리올을 이용한 바이오 폴리우레탄 필름의 제조 및 특성

김성현 · 김상범 · 차상호<sup>†</sup> 

경기대학교 화학공학과

(2018년 1월 25일 접수, 2018년 3월 9일 수정, 2018년 3월 12일 채택)

## Preparation and Characterization of Biopolyurethane Film with a Novel Cross-linkable Biopolyol Based on Cardanol

Sung-Hyun Kim, Sang-Bum Kim, and Sang-Ho Cha<sup>†</sup> 

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Iui-dong, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea  
(Received January 25, 2018; Revised March 9, 2018; Accepted March 12, 2018)

**초록:** 최근 식물성 오일은 생분해성, 재생 가능성 및 합리적인 가격이라는 특성을 바탕으로 바이오 물질 기반 폴리올의 제조에 많이 이용되고 있다. 이중 캐슈넛 껍질액(CNSL)에서 추출한 카다놀은 반응성 지방족 이중결합 및 다양한 중합체를 위한 새로운 기능성 물질을 제조할 수 있는 페놀 화합물을 포함하는 재생 가능한 자원이다. 수년에 걸쳐 카다놀의 다양한 유도체가 지속적으로 연구되었으며 또한 카다놀 기반의 폴리올은 폴리우레탄의 다양한 응용 분야에서 연구되고 있다. 본 연구에서는 1,4-dibromobutane(DB)을 이용하여 카다놀을 브롬 말단 카다놀로 개질하였고, diethanolamine(DEA)을 이용하여 카다놀 유래 바이오 폴리올을 합성하였다. 카다놀 기반 폴리올의 분자구조는 <sup>1</sup>H NMR, FTIR 및 GPC로 분석하였다. 합성한 바이오 폴리올을 적용한 바이오 폴리우레탄 필름은 hexamethylene diisocyanate(HDI), dibutyltin dilaurate(DBTDL)를 촉매로 사용하여 제조하였다. 바이오 폴리우레탄 필름은 *Escherichia coli*(E. coli)에 대하여 항균성을 보였으며, 긴 알킬 사슬의 이중결합을 결사슬로 포함하기 때문에 가교도를 조절하여 물성조절이 가능했다. 가교 결합된 바이오 폴리우레탄 필름은 바이오 폴리우레탄 필름에 비해 높은 인장강도 및 열적 안정성을 보여준다. 이 연구의 결과는 카다놀 기반의 바이오 폴리우레탄이 환경친화적이고 다양한 응용분야에 적합한 후보물질이라는 것을 보여준다.

**Abstract:** Recently, vegetable oils have been exploited for the production of bio-based polyol due to their biodegradability, renewability and reasonable prices in comparison with petroleum-based polyol. Cardanol derived from cashew nut shell liquid oil (CNSL) is renewable resource having a reactive aliphatic double bond and phenolic compound that could be used in preparation of the novel functional materials for versatile polymers. Over the years, various derivatives of cardanol have been continuously studied and also cardanol-based polyol has been explored in various application fields of polyurethane. In this study, biopolyol derived from cardanol was prepared using 1,4-dibromobutane (DB) for intermediate, followed by chemical modification with diethanolamine (DEA). The molecular structure of cardanol based polyol was analyzed by <sup>1</sup>H NMR, FTIR and GPC. Biopolyurethane (BPU) film was prepared with hexamethylene diisocyanate (HDI) using dibutyltin dilaurate (DBTDL) as a catalyst. BPU film showed antibacterial property against *Escherichia coli* (E. coli). Cross-linked BPU film exhibits higher tensile strength and thermal stability than BPU film. This reveals that cardanol-based BPU is a suitable candidate for various applications as an environment-friendly polymeric material.

**Keywords:** cardanol, biopolyol, biopolyurethane, thermal cross-linking, antibacterial property.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
sanghocha@kyonggi.ac.kr, ORCID<sup>®</sup> 0000-0001-6066-3859  
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

## 서 론

오늘날, 화석연료는 현대 산업의 근간을 이루는 에너지원 이자 이를 기반으로 한 석유 유래 제품의 의존도는 나날이 증가하고 있다. 그러나 계속된 석유자원의 이용은 결국 석유 자원 고갈을 초래할 것이며 한정된 원유의 양은 유가 상승을 유발하여 세계 경제문제에 큰 영향을 미친다. 이외에도 석유 화학산업의 발전으로 말미암은 탄소배출의 증가는 지구 온난화를 가속화하는데 가장 큰 원인으로 꼽히고 있다.<sup>1</sup>

환경문제가 대두함에 따라 전 세계적으로 사회적, 환경적인 문제를 해결하기 위해 지난 2005년 주요선진국들이 주체가 되어 교토의정서를 발의하여 이산화탄소 배출량을 줄이기 위한 노력을 진행하였으며, 2020년에 만료되는 교토의정서의 체제를 이어받는 신기후체제의 근간이 되는 조약인 파리기후협약을 2015년 195개의 협약 국가가 참여하여 새롭게 체결하였다.<sup>2</sup> 위와 같은 세계적인 관심 속에 석유를 대체할 친환경 물질은 매우 중요한 주제였으며, 연구자들의 관심을 사로잡았다. 지속 가능 및 재생 가능한 친환경 소재의 필요성은 계속 요구되고 있으며, 이에 관한 연구 또한 활발히 진행되고 있다.<sup>3-10</sup> 이러한 대체재로서 주로 연구되는 것은 바이오매스로, 이를 이용한 바이오연료 또는 바이오매스로부터 파생된 물질은 화학적, 생물학적 방법을 이용하여 친환경 소재의 고분자 생산을 위한 바이오매스 유래 단량체를 제조할 수 있다.<sup>11,12</sup>

바이오매스는 크게 3종류로 옥수수, 사탕수수, 식물성 유지 등으로 대표되는 1세대 바이오매스와 폐목재, 식물 줄기 등 목질계의 2세대 바이오매스, 해조류를 이용하는 3세대 바이오매스로 분류할 수 있다. 1세대 바이오매스는 공정이 복잡하지 않고 생산비용이 적게 들어 주목받았으나, 식량자원을 사용하는 점과 이에 따른 애그플레이션 현상에 따른 사회적 문제와 무리한 경작지 확장으로 인한 삼림파괴로 오히려 환경적 측면에서 의도치 않는 이산화탄소 발생이 증가하는 부정적 결과를 유발한다.<sup>13,14</sup> 2세대 바이오매스는 비식용 작물을 재활용한다는 점에서 장점이 있으나, 생산과정 등이 복잡하며 전처리 비용의 경제성 및 불규칙적이고 복잡한 분자구조를 보유하고 있기에 활용성이 떨어졌다.<sup>14-20</sup> 3세대 바이오매스는 빠른 성장 속도와 이산화탄소 흡수율이 높아 단위 면적당 생산량이 가장 우수하지만, 아직 현 단계에서는 높은 생산 단가로 인한 낮은 가격경쟁력이라는 단점이 있다.<sup>21-23</sup>

재생 가능한/지속 가능한 바이오매스로부터 새로운 물질을 제조해내는데 카다놀과 그 파생물은 친환경 소재로 사용하기에 매우 매력적인 물질이다. 카다놀은 캐슈산업의 부산물인 CNSL(cashew nut shell liquid)을 이용하여 간단한 종류 방법을 통해 얻어진다. CNSL은 세계에서 연간 450000톤이 생산되는 풍부한 자원이며, 1세대 바이오매스의 단점인 식물이 아닌 비식용의 자원이라는 점과 2세대 바이오매스와 같이 버려

지는 껍질을 이용한 추출액이라는 점에서 1, 2세대의 단점을 보완하는 장점을 보유하고 있다.<sup>24</sup> 카다놀은 메타 위치에 포화 정도가 다른 알킬 사슬을 가지고 있는 페놀 유도체이다. 이 알킬 사슬은 탄소 15개의 결사슬로 포화구조는 약 3-4%, 모노엔 34-36%, 다이엔 21-22%, 트리엔 40-41% 정도로 구성되어 있으며, 보유한 이중결합은 가교 반응을 포함하는 다양한 화학적 개질로 응용이 가능하다.<sup>25,26</sup> 이러한 이중결합 외에도 페놀기를 이용하여 다양한 반응을 유도할 수 있다.<sup>27</sup> 실제로 카다놀을 기반으로 하여 이미 에폭시 수지, 페놀 수지 등과 같은 다양한 범용 수지와 PVC용 가소제, 계면활성제, 산화방지제, 난연제 등 산업체에서 요구로 하는 물질들을 제조한 바가 있다.<sup>28-34</sup> 또한 카다놀 특유의 분자구조는 콩유, 목화씨유, 아마씨유, 유채씨유, 피마자유 등의 대표적인 식물성 유지 또는 기타 바이오매스와는 달리 항균성을 부여한다고 알려져 있다.<sup>34-37</sup> 이를 응용한 카다놀 파생 합성 고분자 또는 첨가물질은 항균성을 보유할 수 있기에 단순한 석유 대체재만이 아닌 다양한 응용분야에 접근할 수 있게 한다. 예로, 항암 치료를 위한 의학용 소재로 카다놀을 첨가하는 연구를 진행한 바가 있다.<sup>38</sup> 그러므로 카다놀은 매우 저렴한 비용의 천연자원임과 동시에 잠재력과 활용도가 높은 물질이다.

폴리우레탄은 대표적인 합성 고분자 중 하나로, 분자 내에 2개 이상의 다가 알코올기를 가진 폴리올과 이소시아네이트와의 우레탄 반응으로 생성되는 고분자이다. 폴리우레탄은 다양한 원료 및 배합비를 통해 물성이 우수하고 물성 조절이 용이한 중요한 공업재료로서 건축 단열재, 전자 제품, 가구, 의류, 자동차 내장재 등등 일반 가정 생활용품부터 산업용 재료까지 광범위한 분야에 사용되고 있다.<sup>39</sup> 폴리우레탄에 사용되는 폴리올과 이소시아네이트 모두 석유 화학 산업에서 생산되며 원유의 가격에 따라 시장가격이 의존된다. 그 때문에 바이오매스를 이용한 폴리올 또는 이소시아네이트 제조연구가 폭넓게 추진되고 있으며 특히 국외에서는 다양한 바이오매스를 통해 바이오 폴리올을 개발하고 양산화하고 있다.<sup>40-42</sup> 그러나 바이오 폴리올은 기존 석유계 폴리올 대비 낮은 기계적 물성을 보유하고 있기에 성능 면에서 부족한 부분을 보이고 있는 실정이며 성능개선의 필요성이 요구된다. 아직은 가격, 물성, 생산성 등이 전면적인 석유 대체재로 사용하기에는 제한적이지만 지속적인 개발에 많은 노력이 필요하다.

이전 연구에서는 바이오매스의 대표적인 바이오 폴리올을 개질 방법인 에폭시화-하이드록시화 방법을 통해 새롭게 카다놀 기반의 바이오 폴리올을 설계하고 제조하였다. 각각의 다른 치환체가 적용되어 분자구조가 각기 다른 폴리올을 이용하여 제조한 바이오 폴리우레탄 필름은 서로 상이한 기계적, 열적 물성을 보유하였다.

본 연구에서는 이전 바이오 폴리올 제조방법과는 달리 알킬 사슬의 개질이 아닌 페놀기의 개질을 통해 폴리올을 제조하고 이를 폴리우레탄에 적용하고자 한다. 먼저 페놀기를 브

름기 치환을 통해 개질하고 이를 1차 알코올을 가지는 폴리올로 제조하였다. 이 폴리올은 다이올을 가지고 있기에 바이오 폴리올로 적용할 수 있었으며, 바이오 폴리올로 사용하여 폴리우레탄을 제조하였다. 이를 이용하여 기본적인 필름의 물성과 항균성을 평가하고, 열 가교를 통해 필름의 기계적 및 열적 물성변화를 고찰하였다.

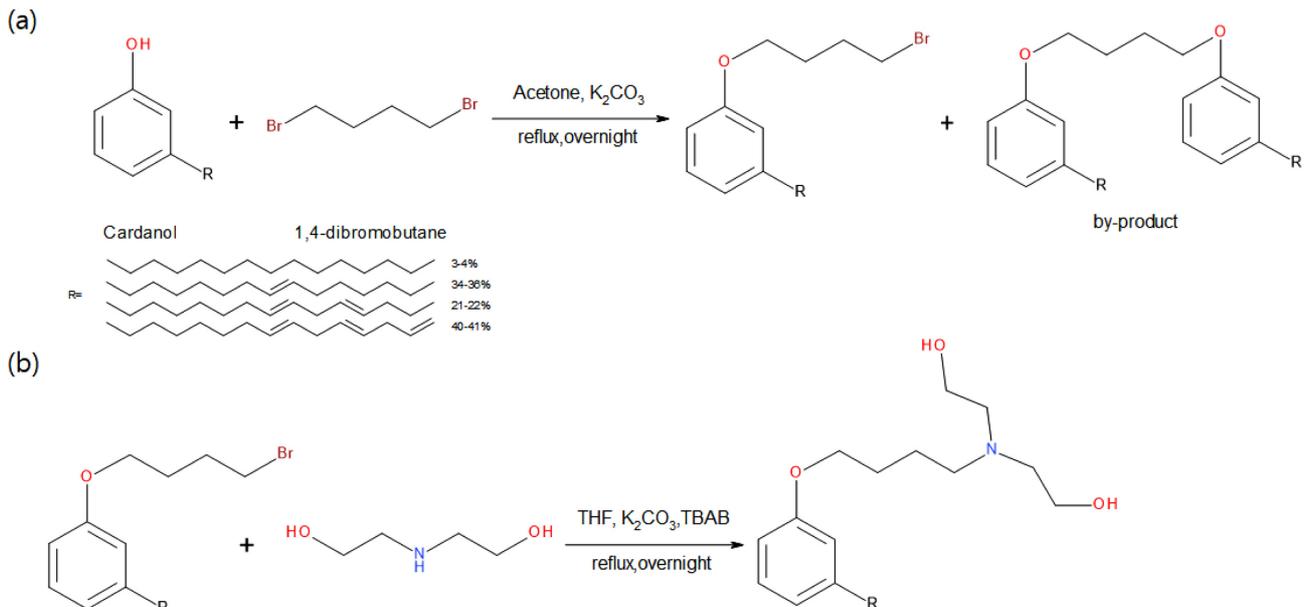
## 실 험

**재료.** 본 실험에서 사용한 카다놀은 Biochempia사에서 원료를 제공받아 사용하였으며, 브롬 치환체인 1,4-dibromobutane (DB), 반응 촉매 potassium carbonate( $K_2CO_3$ ), 알코올기 합성을 위한 diethanol amine(DEA), 우레탄 반응용 이소시아네이트인 hexamethylene diisocyanate(HDI), tetra-*n*-butylammonium bromide(TBAB), 그리고 우레탄 합성반응에서 촉매로 사용한 dibutyltin dilaurate(DBTDL)는 Sigma aldrich사에서 구매하였다. 이외에 반응 용매인 acetone, tetrahydrofuran (THF), methanol(MeOH), ethyl acetate(EA)은 대정화금(주)에서 구매하였다. 항균 실험에 사용하는 균주 *Escherichia coli* (E. coli; ATCC 8739)은 American Type Culture Collection (ATCC), Bacto™ Agar와 Difco™ Nutrient Broth은 Becton, Dickinson and Company(BD)에서 구매하여 사용하였다. 카다놀의 이중결합의 가교를 촉진하는 촉진제인 cobalt naphthenate (Co ca. 8%)는 Tokyo Chemical Industry사에서 구매하여 사용하였다.

**카다놀 기반의 바이오 폴리올 제조.** 첫 번째로 말단 브롬 카다놀을 제조하기 위해 둥근바닥 플라스크에 acetone과

$K_2CO_3$  69 g(0.502 mol), 1,4-dibromobutane 60 mL(0.502 mol)를 넣고 reflux 상태로 교반을 시작하였다. 충분히 교반이 이루어진 후 적가 깔때기를 연결하여 카다놀 50 g(0.167 mol)을 용매에 용해한 상태에서 한 방울씩 떨어뜨리며, 이후 교반은 24시간 동안 진행하였다. 반응이 완료된 후에는 남아있는 salt와  $K_2CO_3$ 를 필터링을 통해 제거하였다. 증발기(evaporator)를 통해 남아있는 용매를 제거한 후 MeOH를 이용하여 여러 차례의 침전 및 추출을 통해 미반응하여 잔재하는 DB를 제거하였다. 두 번째 단계로 500 mL 둥근바닥 플라스크에 DEA 6.6 mL(0.068 mol)와  $K_2CO_3$  16 g(0.1148 mol), TBAB 3.7 g(0.011mol) 그리고 용매 THF를 주입한 후 위와 같게 reflux 상태에서 충분한 교반이 이루어진 후에 말단 브롬 카다놀 10 g(0.023 mol)을 천천히 한 방울씩 떨어뜨리며 24시간 동안 반응을 진행한다. 반응 후 남아있는 salt와 잔여 촉매 등은 필터링을 통해 1차적으로 제거한 후, 분액깔때기에 EA와 증류수를 이용하여 여러 번의 세척을 통해 남아있는 미반응 물질을 제거하였다. 추출한 유기층은  $MgSO_4$ 를 이용해 수분을 제거한 액상의 바이오 폴리올을 얻었다(Scheme 1).

**카다놀 기반의 바이오 폴리올 분석.** 카다놀 기반의 바이오 폴리올의 분자 구조는  $^1H$  NMR(AVANCE III HD 400, Bruker, Germany)을 사용하여 분석하였으며, 분석용매는 chloroform- $d$ ( $CDCl_3$ )를 사용하였다. FTIR(ALPHA-P, Bruker, Germany)을 ATR 모드로 500-4000  $cm^{-1}$  범위에서 단계별 분자 결합의 변화를 통해 합성 여부를 판단하였다. 또한 반응에 따라 변화하는 분자구조에 의한 분자량 분포를 확인하기 위해 젤 투과 크로마토그래피(Agilent 1260 Infinity series, Agilent, USA)를 이용하였다. 2개의 칼럼과 RI 검출기를 사



**Scheme 1.** Synthesis of (a) Br-terminated cardanol derived from cardanol; (b) biopolyol.

용하였으며, 이동상 용매로 THF를 1 mL/min의 유속으로 측정하였다. 폴리스티렌을 기준으로 calibration 하였으며, 측정 시 모든 칼럼 및 검출기에 대하여 40 °C의 온도를 유지하였다. 합성한 바이오 폴리올의 hydroxyl value 측정은 ASTM D-4274-05에 따라 측정하였으며 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$\text{Hydroxyl value} = \frac{(A-B) \times N \times 56.1}{W} \quad (1)$$

A: The amount of KOH solution required for the titration of the blank (mL)

B: The amount of KOH solution required for the titration of the acetylated sample (mL)

N: The normality of the titrant

W: The weight of sample (g)

**바이오 폴리우레탄 필름의 제조.** 합성한 바이오 폴리올 10 g과 용매 THF 40 mL를 둥근 바닥 플라스크에 칭량하여 주입한 다음 플라스크의 내부온도를 60 °C로 유지한 후 HDI를 한 방울씩 천천히 첨가하며, 1시간 동안 교반을 진행하였다. 바이오 폴리올의 수산기 계산 값을 바탕으로 수산기와 이소시아네이트의 비율은 NCO/OH=1.4로 고정하여 진행하였다. 1시간 교반 후 DBTDL를 첨가한 후 24시간 동안 반응을 진행하였으며, 반응 후 140 mm×140 mm(길이×폭)의 테프론 몰드 위에 교반액을 캐스팅하였다. 캐스팅 후 24시간 동안 50 °C에서 경화시켰다(Scheme 2). 이후 24시간 동안 50 °C의 진공 오븐에서 필름 내부에 존재하는 잔여 용매를 제거하였다.

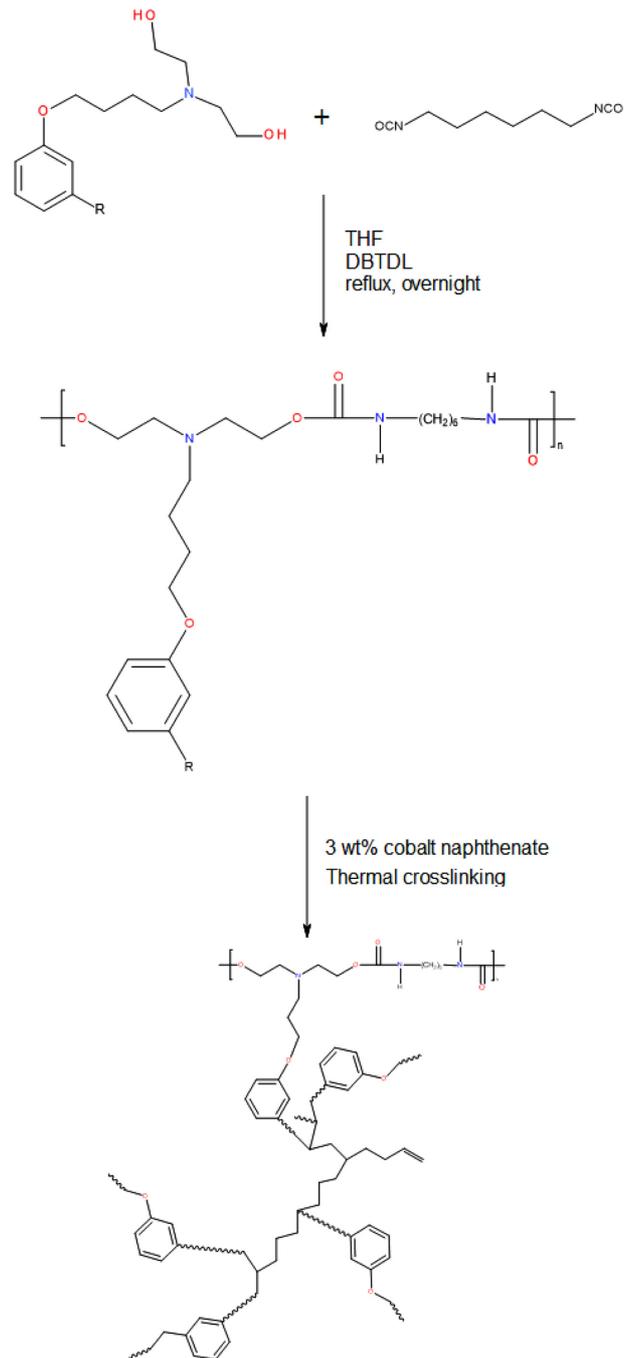
**바이오 폴리우레탄 필름 특성 평가.** 바이오 폴리우레탄 필름의 열적 특성은 열 중량분석기(TGA 4000, PerkinElmer, USA)를 이용하여 분석하였다. TGA 분석은 25 °C부터 700 °C의 범위를 10 °C/min의 승온속도로 측정하여 필름의 열분해 온도를 분석하였다. 기계적 물성의 측정은 만능시험기(QM100S, Qmesys, Korea)를 사용하여 cross-head 속도는 50 mm/min로 하여 상온 조건에서 인장강도를 측정하였다. 측정 필름의 크기는 50 mm×15 mm(길이×폭)의 규격으로 모두 동일하게 진행하였다.

바이오 폴리우레탄 필름의 가교 전, 후 가교도를 평가하기 위해, 20 mm×20 mm(길이×폭) 필름을 충분히 평형에 도달할 수 있도록 166시간 동안 톨루엔 용액에 침지하였다. 오븐을 사용하여 80 °C에서 약 2시간 동안 건조한 다음 필름 무게 변화를 측정하였다. 총 5개의 샘플을 이용하여 평균값을 도출하였으며, 젤 함량은 식 (2)를 통해 계산하였다.

$$\% \text{ Gel content} = \left( \frac{W_g}{W_i} \right) \times 100 \quad (2)$$

W<sub>g</sub>: The weight of the insoluble sample(g)

W<sub>i</sub>: The weight of the original sample(g)



**Scheme 2.** Synthesis of biopolyurethane and thermal cross-linking biopolyurethane.

내화학성 평가는 각각 5 wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 wt% NaOH, 5 wt% NaCl 수용액에 대하여 166시간 동안 필름을 침지한 후의 필름의 변화를 관찰하였다.

**바이오 폴리우레탄 필름 항균성 측정.** *Escherichia coli* (E.coli, ATCC 8739)에 대하여 shaking flask method를 사용하여 제조한 폴리우레탄 필름의 항균성을 조사하였다. 박테

리아 현탁액을 준비하기 위해 E.coli 세포를 37 °C에서 18시간 동안 영양 배지 용액에서 배양하였다. 백균이를 이용하여 콜로니를 들어 올리고 30 mL의 영양 배지에 넣고 37 °C에서 18시간 동안 흔들어 주면서 배양했다. Phosphate buffer saline(PBS) 용액으로 2번 세척한 후 PBS 용액에 재분산시켜 mL당  $1 \times 10^7$  CFU를 산출했다. 박테리아 세포 농도는 600 nm에서 표준 검량선과의 비교를 통해 세포 분산액의 흡광도를 측정하여 추정하였다. 폴리우레탄 필름의 살균 활성을 평가하기 위해, 세균 현탁액에 필름(2 cm×2 cm)을 침지한 후 25 °C에서 24시간 동안 흔들어 주었다. 그 후 용액을 연속 희석하여  $1 \times 10^4$  CF 희석액 0.1 mL를 한천배지 위에 spreading 하였다. Spreading된 한천배지는 37 °C에서 18시간 동안 배양한 후, 생존한 집락 수를 세어 측정하였다. 음성대조군은 카다놀 기반의 폴리우레탄 필름을 침지하지 않은 상태로 세균 현탁액만을 위와 동일하게 진행하여 생존한 집락 수를 세었다. 항균성은 식 (3)을 통해 계산하였다.

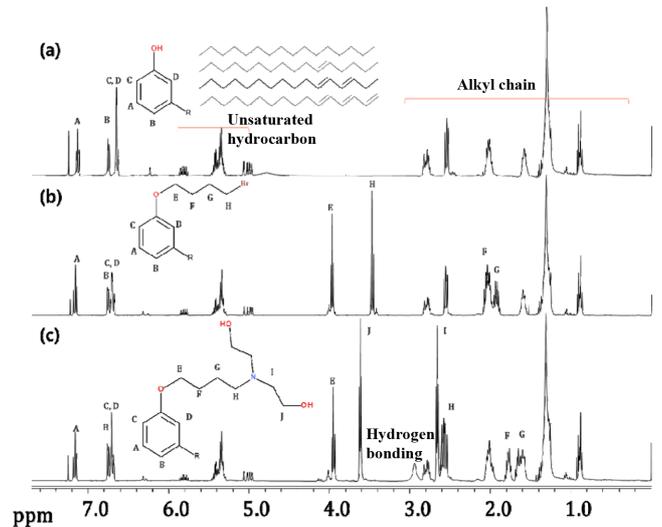
$$\text{Bactericidal property (\%)} = \frac{(N_0 - N_i)}{N_0} \times 100 \quad (3)$$

$N_0$ : Bacterial CFU of blank

$N_i$ : Bacterial CFU of tested sample

## 결과 및 토론

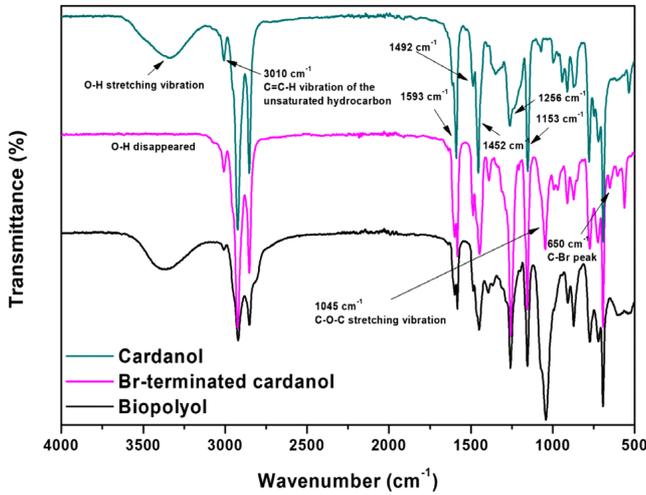
**카다놀 기반의 바이오 폴리올 제조 및 분석.** 카다놀 기반의 바이오 폴리올을 제조하기 위해서 두 단계로 합성을 진행하였다. 첫번째 단계로 염기 촉매하에서 카다놀의 페놀기와 브롬 치환체인 DB와 반응을 통해 카다놀 말단에 브롬을 도입하였다(Scheme 1(a)).<sup>43</sup> 이 반응이 진행될 때, 반응물인 DB는 양쪽 말단에 브롬기를 가지고 있기 때문에 카다놀의 페놀기에 DB 한 분자만 반응하는 것이 아닌 DB의 양 쪽에 카다놀이 반응하는 부반응이 진행될 수 있다. 위와 같은 부반응을 피하고자 반응 카다놀 대비 DB를 과량으로 사용하여 반응을 진행하였다. 반응 완료 후 붉은색의 생성물을 얻을 수 있었다. 메탄올에 의한 정제 후 TLC를 이용하여 확인한 말단 브롬 카다놀을 구성하고 있는 두 개의 물질은 Flash chromatography 방법을 사용하여 분리하였다. MeOH와 CHCl<sub>3</sub>를 1:30의 비율로 제조한 용리액을 이용하여 연노란색을 나타내는 카다놀과 붉은 갈색의 점성이 있는 카다놀의 분리가 가능했다. <sup>1</sup>H NMR, FTIR 및 GPC 분자량 분포 분석결과, 분리된 두 물질 사이의 차이를 확인할 수 없었기 때문에 이후 실험에서는 추가적인 정제를 진행하지 않고 사용하였다. 바이오 폴리올은 말단 브롬 카다놀과 DEA를 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 상전이 촉매 TBAB 하에서의 반응을 통해 합성하였다(Scheme 1(b)).<sup>44,45</sup> DEA와의 반응도 부반응을 억제하기 위해 말단 브롬 카다놀 대비 3배 이상의 몰수를 첨가하여 반응을 진행하



**Figure 1.** <sup>1</sup>H NMR spectra of (a) cardanol; (b) Br-terminated cardanol; (c) biopolyol.

였다. 각 단계간의 합성 진행 여부는 <sup>1</sup>H NMR과 FTIR을 이용하여 확인하였다. Figure 1은 <sup>1</sup>H NMR을 통한 분석 결과로 카다놀의 벤젠 링에 대한 특성피크는 6.7-7.2 ppm, 선형 알킬기(-R)에 해당하는 피크는 대부분 3.0 ppm 이하에서 확인할 수 있다. 그중에서 탄소 이중결합에 해당하는 피크는 5.3-5.6 ppm에 나타나는 것을 확인하였다(Figure 1(a)). 말단 브롬 카다놀의 경우에는 이중결합 및 대부분의 카다놀 고유 피크들은 그대로 존재하는 것을 확인할 수 있다. DB의 브롬 분자 인접 탄화수소의 피크는 3.4 ppm에 존재하지만, 반응이 진행되고 난 후 인접한 산소 분자에 의해 탄화수소의 electron density가 감소함에 따라 down-field 쪽으로 chemical shift되어 4.0 ppm에서 확인할 수 있다. 그 외 브롬 인접 피크는 3.5 ppm, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>의 피크는 2 ppm에서 겹쳐져서 나타나지만 -CH<sub>2</sub>Br는 1.9 ppm에서 새롭게 나타난다. 미반응 브롬 분자는 3.4 ppm와 함께 2.0 ppm에서 존재하며 MeOH에 의한 정제를 진행할수록 위 스펙트럼의 적분비가 감소하는 것을 확인할 수 있다(Figure 1(b)). 바이오 폴리올을 합성하기 위해 말단 브롬 카다놀을 사용한 두 번째 반응 후의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 3.7, 2.6-2.7, 1.6-1.8 ppm에 새로운 피크들을 확인하였다. 3.7 ppm에 해당하는 프로톤은 NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 2.6-2.7 ppm은 NCH<sub>2</sub>이며 1.6-1.8 ppm은 각각 기존의 말단 브롬 카다놀에서 브롬 인접 프로톤 피크가 DEA 도입 후 질소 분자에 의해 up-field로 chemical shift 되어 나타난 것이다(Figure 1(c)). 두 반응이 모두 진행된 후에도 카다놀의 알킬 사슬의 프로톤 피크는 변화가 없었기 때문에 카다놀에 존재하는 -C=C-결합은 합성반응에 영향을 받지 않는 것으로 확인되었다.

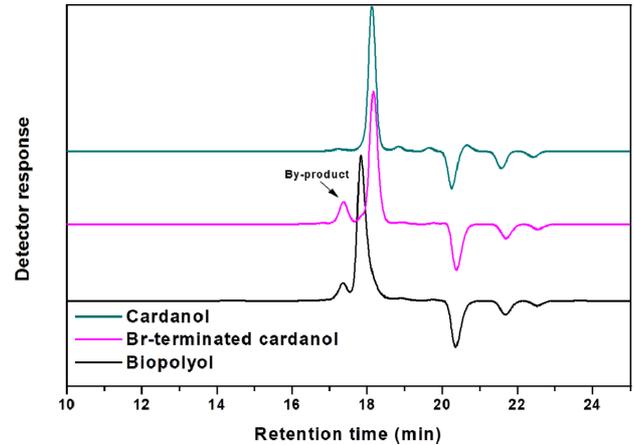
FTIR을 이용하여 카다놀의 반응이 진행됨에 따른 작용기의 변화를 확인하였다. 카다놀의 대표적인 IR 스펙트럼은 넓



**Figure 2.** FTIR spectra of overall ranging from 500 to 4000  $\text{cm}^{-1}$  about cardanol and products derived from cardanol.

은 영역의 3100-3500  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 페놀기에 의한 수소 결합에 대한 것이며, 3010  $\text{cm}^{-1}$ 은  $-\text{C}=\text{CH}$  이중결합에서 수소 분자의 stretching을 나타낸다. 이외에 1593, 1492, 1452  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 피크는 페놀기에 포함된 벤젠 링의  $\text{C}=\text{C}$  결합 stretching에 의한 것이다. 1256, 1153  $\text{cm}^{-1}$ 는  $\text{C}-\text{O}$  결합의 stretching에 해당된다.<sup>46</sup> 말단 브롬 카다놀은 반응 후  $-\text{OH}$ 기가 사라짐에 따라 3100-3500에서의 피크가 사라진 것을 확인할 수 있다.  $-\text{OH}$ 기가 사라짐과 동시에 1045  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  결합의 stretching 피크가 강하게 존재하는 것을 확인하였다. 추가로 650  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{C}-\text{Br}$  분자 결합을 확인할 수 있었다.<sup>47,48</sup> 바이오 폴리올의 스펙트럼에서는 DEA가 도입됨에 따라 말단 브롬 카다놀에서 사라진  $-\text{OH}$  수소결합의 피크가 다시 나타나는 것과  $\text{C}-\text{Br}$  결합의 사라짐을 확인할 수 있다 (Figure 2).<sup>49</sup>

바이오 폴리올에 대한 합성 후 GPC 분석을 통해 분자량 분포 변화를 확인하였다(Figure 3). 말단 브롬 카다놀의 경우 메인 분자량 분포는 크게 변화가 없었으나, 새롭게 나타나는 shoulder 피크로 보아 앞에서 설명한 바와 같이 일부 부반응이 발생한 것으로 판단되며 이는 바이오 폴리올에서도 관찰되었다. 바이오 폴리올의 경우 말단 브롬 카다놀에 비해 머무름 시간이 변화하였는데 이는 브롬 카다놀은 카다놀에 선형 형태의 분자가 도입되었지만, 바이오 폴리올의 경우 도입



**Figure 3.** GPC curves of cardanol and products derived from cardanol.

된 DEA 분자에 의해 가지형 분자구조를 형성하였기 때문에 상대적으로 분자의 radius of gyration에 영향을 미쳐 shift된 것으로 판단된다.<sup>50,51</sup>

합성된 바이오 폴리올을 이용한 바이오 폴리우레탄 필름을 제조하기 위해 우선 hydroxyl value를 측정하였다. Hydroxyl value는 폴리올 1 g 중에 존재하는 OH기에 해당하는 KOH mg 수로 식 (4)로 나타낼 수 있다. 당량을 다시 분자량과 관능기수로 변환시키면 식 (5)에 나타난 바와 같다. 따라서 분자량과 관능기수를 알고 있으면, 이론상 hydroxyl value를 구할 수 있다.

$$\text{Hydroxyl value} = \frac{56.1 \times 1000}{\text{Equivalent Weight}} \quad (4)$$

$$\text{Hydroxyl value} = \frac{56.1 \times 1000 \times \text{functionality}}{\text{Molecular Weight}} \quad (5)$$

바이오 폴리올의 분자량은 분자구조로 판단하였을 때, 460 g/mol이며, 이를 바탕으로 계산하였을 때 이론상 hydroxyl value는 243 mg KOH/g이다. 실험 측정을 통해 얻은 값은 대체로 190-210 mg KOH/g 범위 내의 hydroxyl value 값으로 측정되었다. 이것은 바이오 폴리올에 일부 포함된 부반응 물질 때문에 g당 hydroxyl value 값이 이론값보다 상대적으로 감소한 것으로 판단된다(Table 1).

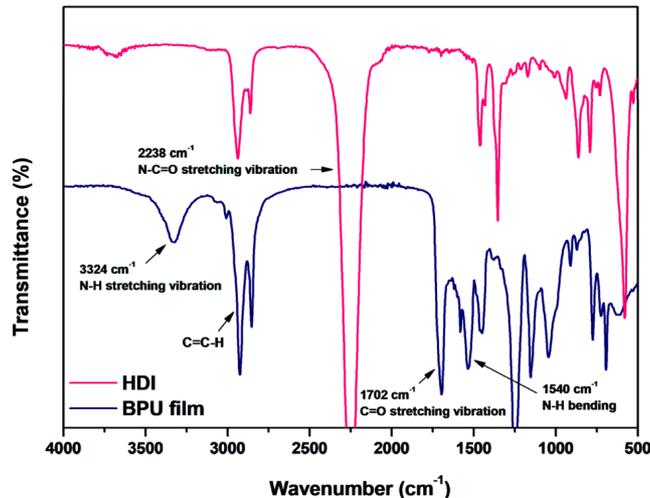
**카다놀 기반의 바이오 폴리우레탄 제조 및 분석.** 우선 NCO/OH의 비율을 1.1로 하여 바이오 폴리올을 이용한 바이

**Table 1.** Basic Properties from Cardanol to Biopolyol

Product	Theoretical hydroxyl value (mg KOH/g)	Experimental hydroxyl value (mg KOH/g)	mol wt	Appearance
Cardanol	190	200	300	Reddish brown
Br-terminated cardanol	-	-	435	Dark red
Biopolyol	243	190-210	460	Pale brown

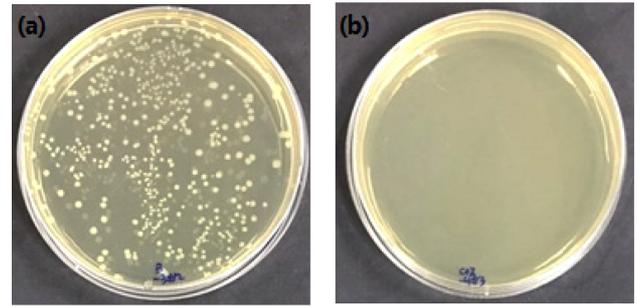
**Table 2. Formulations of PU Films with Various NCO/OH**

Sample	Feed		NCO/OH	State of film
	Polyol (g)	HDI (g)		
BPU-1	10.0	3.15	1.1	Viscous film
BPU-2	10.0	3.44	1.2	Semi-flexible film
BPU-3	10.0	4.01	1.4	Free-standing film

**Figure 4.** FTIR spectra of HDI and BPU film.

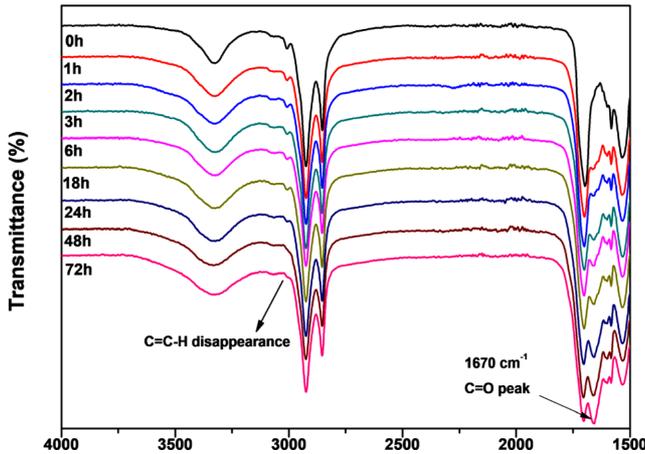
오 폴리우레탄 필름을 제조하고자 하였으나 free-standing 필름을 얻지 못하였다. 이는 바이오 폴리올의 분자량이 상대적으로 작기 때문에 폴리우레탄 분자를 형성하더라도 분자량이 크지 않은 형태로 존재하는 것으로 판단하였다. 따라서 allophanate 또는 biuret의 내부 우레탄 분자간의 가교를 유도하기 위해 필름 제조시 이소시아네이트의 비율을 증가시켰다.<sup>52-54</sup> 여러 번의 실험을 통해 NCO/OH의 비율이 1.4에서 재현성 있는 free-standing 폴리우레탄 필름을 얻을 수 있었다 (Table 2). 제조된 필름의 폴리우레탄 구조는 FTIR 분석을 통해 확인하였다. 2238 cm<sup>-1</sup>에서 확인할 수 있는 이소시아네이트 N-C=O 결합의 stretching 피크는 바이오 폴리우레탄 필름에서 완전히 사라지는 것을 통해 바이오 폴리우레탄 필름 제조 시 사용한 이소시아네이트는 모두 반응한 것을 알 수 있다. 또한 바이오 폴리올에서 존재하던 3324 cm<sup>-1</sup>의 sharp한 N-H stretching 피크 및 1540 cm<sup>-1</sup>에서의 N-H 결합에 의한 bending 피크를 바이오 폴리우레탄 필름에서도 확인할 수 있다 (Figure 4).

**바이오 폴리우레탄 필름의 항균성.** 식물과 과일에서 얻어지는 flavonoid 등과 같은 천연 페놀 화합물은 항균작용 및 항산화 작용을 하는 것으로 알려졌다.<sup>55,56</sup> 이를 바탕으로 페놀 화합물에 포함되는 카다놀의 항균특성에 관한 많은 연구가 진행되었다. 그러나 카다놀에 포함된 이중결합을 이용해

**Figure 5.** Photographic showing the antibacterial tests of blank and BPU film.

에폭시화 반응을 통해 합성한 바이오 폴리올을 사용하여 제조한 폴리우레탄은 항균성을 나타내지 않았다. 이것은 항균성을 나타내는 원료물질을 개질한 물질이 원료물질과 동일하게 항균 특성을 보유하지 않을 수도 있다는 것을 나타낸다. 이와 더불어 카다놀 원료의 항균 특성 발현에 대한 명확한 메커니즘은 규명되지 않았다.<sup>35,36,57-59</sup> 하지만, Figure 5에 나타난 바와 같이 본 연구에서 제조한 바이오 폴리우레탄은 대조군으로 사용한 박테리아 용액과 비교하였을 때, 99.9%의 균감소율을 확인할 수 있는 항균성을 나타내고 있다. 이전 연구와 본 연구에서 사용한 바이오 폴리올 분자 구조를 고려하였을 때, 카다놀에 포함된 알킬 사슬이 항균성을 나타내는 것에 중요한 역할을 한 것으로 판단된다. 즉, 우레탄 주사슬에 카다놀의 선형 알킬 사슬이 에폭시화-하이드록시화와 같은 화학적 변형 없이 결사슬로 배열되어 있기 때문에 박테리아의 활성을 낮추거나, 구조적인 면에서 박테리아의 세포벽을 파괴하여 박테리아를 소멸시키는 역할을 수행하는 것으로 판단된다.<sup>36,58,60</sup>

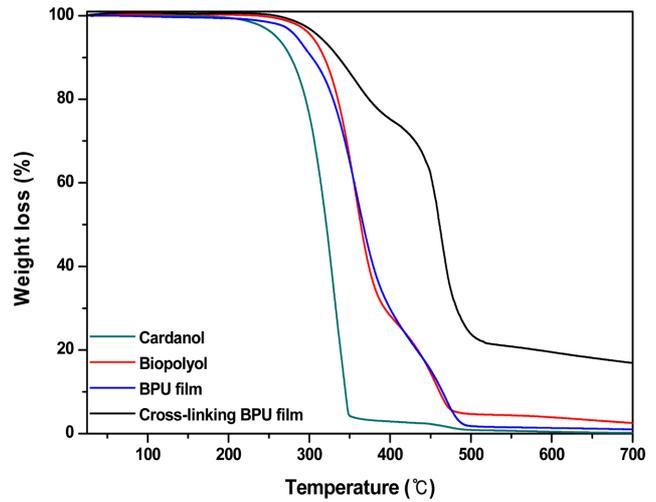
**바이오 폴리우레탄 열 가교 거동.** 제조된 바이오 폴리우레탄 필름의 물성을 조절하기 위해 우선 열을 이용한 가교 반응을 진행하였다.<sup>61,62</sup> 얻어진 바이오 폴리우레탄 필름을 150 °C 조건에서 지속해서 가열하면서 관찰하였으나, 7일 동안 가열하여도 C=C-H의 결합에 대한 피크 변화를 찾아볼 수 없으며 육안으로도 경화가 진행되지 않았다. 따라서 가교 진행을 유도하기 위해 cobalt naphthenate 촉진제를 3 wt% 첨가한 후 필름 캐스팅을 진행하였다. 제조한 필름의 시간에 따른 가교 거동에 대하여 FTIR 스펙트럼을 통해 관찰하였다. Figure 6에서 시간이 지남에 따라 C=C-H에 기인하는 3010 cm<sup>-1</sup> 피크는 초기 필름부터 18시간 내의 가열시간까지는 큰 변화가 없었으나, 24시간 가열시간을 기점으로 감소가 진행되었으며 가열시간이 48시간이 지난 후부터 급격한 감소를 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 이와 같은 이중결합의 감소를 통해 촉진제가 첨가되지 않은 바이오 폴리우레탄 필름은 열에 의해 가교 결합 형성이 어렵지만, 촉진제가 포함되었을 때 열 가교 필름을 형성할 수 있음을 알 수 있었다. 이외에도 가교



**Figure 6.** FTIR spectra for the curing time of BPU with 3 wt% cobalt naphthenate at 150 °C in air.

반응 진행 시 수소결합을 나타내는 3600-3100 cm<sup>-1</sup>까지 넓은 형태의 피크세기가 지속적으로 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 1670 cm<sup>-1</sup>에서 C=O 결합에 해당되는 피크가 가열 후 생성됨과 시간에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 열과 촉진제에 의해 카다놀 내부 이중결합에서 자유 라디칼이 생성된 후 외부 산소와의 반응을 통해 추가적인 라디칼 및 카복실산 등이 형성됨에 따라 가교가 진행되는 것으로 판단된다.

**경화 전·후 바이오 폴리우레탄 열적 특성.** 일반적으로 식물유래 자원의 경우 열적 안정성 등 물리적인 특성이 현저하게 낮은 것으로 알려졌다. Figure 7과 Table 3에 나타난 바와 같이 카다놀의 경우에는 T<sub>10%</sub> 지점이 277.17 °C로, 분자 내부에 벤젠 링을 포함하고 있기 때문에 여타 다른 식물유래 자원보다 상대적으로 높은 열적 안정성을 나타낸다. 합성한 바이오 폴리올 또한 주요 분자 구조인 카다놀로 인해 기본적으로 높은 열적 안정성을 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 제조한 바이오 폴리우레탄의 경우, 초기 분해 경향성은 오히려 바이오 폴리올과 비교하면 낮은 열적 안정성을 나타내는데 이는 바이오 폴리우레탄 필름에 존재하는 우레탄 결합이 바이오 폴리올에 우선하여 분해가 되는 것으로 판단된다. 분해 초기 이후 경향성은 바이오 폴리올과 비슷한 양상을 보이며,



**Figure 7.** TGA curves of cardanol and products derived from cardanol.

T<sub>50%</sub> 지점에서는 366.67 °C로 바이오 폴리올에 비해 근소하게나마 열적 안정성이 높은 경향을 보인다. 촉진제를 첨가하여 경화된 바이오 폴리우레탄의 경우, 경화로 인해 새로운 분자간 결합이 생겨남에 따라 열적 안정성이 전반적으로 증가한 것을 보여준다. 바이오 폴리우레탄에 비해 초기 우레탄 분해 구간의 온도가 증가하는 것을 확인할 수 있는데 이는 분자간 가교결합 외에도 열에 의해 내부에 새롭게 형성되는 카복실산 등이 기존 우레탄 분자와의 수소결합을 형성함으로써 열적 안정성을 증가시킨 결과로 판단된다. 카다놀 분자들의 분해가 그 이후 발생하는 것을 확인할 수 있다. 식물유래 자원으로서 원료와 바이오 폴리올, 바이오 폴리우레탄은 모두 유기물이기 때문에 종결온도인 700 °C에서 매우 낮은 값의 char를 형성하였으나, 경화 바이오 폴리우레탄은 16.89% 이상의 char를 형성하였다. 이는 결사슬의 분자들 사이의 강한 공유결합의 가교 고분자 형태가 형성됨으로써 열적 안정성이 크게 향상된 것으로 판단된다.

**바이오 폴리우레탄 기계적 물성.** 경화 전 바이오 폴리우레탄 필름은 폴리우레탄 결합으로 인해 매우 유연한 필름의 형태를 나타낸다(Figure 8). 바이오 폴리우레탄 필름은 Table 4에 나타난 바와 같이 인장강도와 연신율은 각각 2.013±0.06 MPa

**Table 3. Thermal Properties of Cardanol, Biopolyol, BPU Film and Cross-linking BPU Film**

Sample	T <sub>5%</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>10%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>50%</sub> <sup>c</sup> (°C)	Residual at 700 °C(%)
Cardanol	259.07	277.17	321.17	0.16
Biopolyol	303.33	318.5	363.67	2.52
BPU film	284.00	303.50	366.67	0.99
Cross-linking BPU film	312.67	336.33	461.17	16.89

<sup>a</sup>Recorded when the weight loss was 5 wt% in TGA. <sup>b</sup>Recorded when the weight loss was 10 wt% in TGA. <sup>c</sup>Recorded when the weight loss was 50 wt% in TGA.

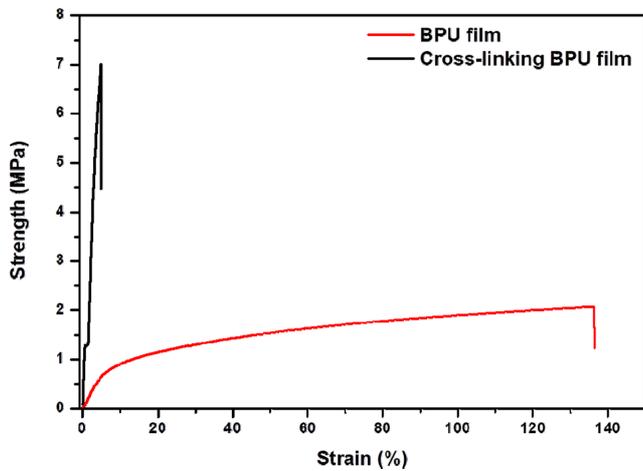


Figure 8. Stress-strain curves of BPU film and cross-linking BPU film.

및  $135.92 \pm 4.75\%$ 로 측정되었다. 경화를 진행한 후 바이오 폴리우레탄 필름은 매우 단단하며, 취성이 강하다. 인장강도 측정을 진행하였을 때, 경화 전 대비 인장강도가 약 3배 증가한  $6.787 \pm 0.63$  MPa임을 확인할 수 있다. 경화가 진행됨에 따라 연신율이  $5.01 \pm 0.47\%$ 로 매우 감소한 것을 알 수 있다. 따라서 새롭게 형성되는 공유결합으로 인해 고분자 사슬이 유동성이 낮아진 것으로 판단된다. 식물계 바이오 폴리올의 경우 위와 같이 낮은 물성을 갖는 것이 주요한 단점이었지만 본 연구에서의 카다놀 기반의 바이오 폴리올은 적용분야에 따라 존재하는 이중결합의 가교를 통한 경화 반응을 이용하여 최적의 물성을 나타내는 개선책이 될 수 있을 것으로 판단된다.

**바이오 폴리우레탄 필름의 벌크 특성.** 젤 함량 측정을 통해 바이오 폴리우레탄 필름의 가교도를 측정하였다. Table 4에서 볼 수 있듯이 경화된 바이오 폴리우레탄 필름의 젤 함량은  $86.93 \pm 0.88\%$ 으로 경화 전 바이오 폴리우레탄 필름의  $65.93 \pm 0.48\%$ 에 비해 매우 높은 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 따라서 앞에서 언급한 바와 같이 경화 반응으로 추가적인 가교가 진행된 것을 알 수 있다. 내화학적 특성은 내산, 내알칼리, 내염수성에 대하여 평가하였다. 각 시료를 충분히 침지시킬 수 있는 양의 5 wt%  $H_2SO_4$ , 5 wt% NaOH, 5 wt% NaCl 수용액에 166시간 동안 침지한 후 비교하였다. 바이오 폴리우레탄 필름은 산성용액에 관해서는 초기의 광택을 잃어

버렸으나 나머지 용액인 알칼리나 염수에선 기존 필름과 동일한 필름의 형태를 유지했으며, 세 용액에서 모두 특별한 질량감소나 물성변화는 따로 관찰되지 않았다. 경화 후의 바이오 폴리우레탄 필름은 산성용액에서도 광택을 잃지 않는 내산성을 나타내었다. 경화로 인해 산성 용매의 침투를 막아 내산성이 향상된 결과를 가져온 것으로 판단된다.<sup>63,64</sup> 알칼리나 염수에서 또한 특별한 질량 또는 물성변화는 관찰하지 못했다. 식물유래 바이오 폴리올 중 triglyceride 구조의 경우나 폴리에스테르 폴리올은 분자 내에 에스테르 결합을 보유하고 있기 때문에 알칼리 조건에서 가수분해가 일어나 취약하고 미생물 공격에 민감하다. 이에 반해 카다놀 기반의 바이오 폴리올은 분자 내에 에스테르 결합을 포함하고 있지 않고 또한 가교된 분자구조를 가지고 있기 때문에 알칼리에 상대적으로 높은 내화학적성을 보유하고 있는 것으로 판단된다.

## 결 론

본 연구에서는 바이오매스로 카다놀을 사용하여 일반적인 바이오 폴리올 제조방법과는 다른 폐놀기 개질을 통해 바이오 폴리올을 제조하였다. 제조한 바이오 폴리올에 대한 구조 분석은  $^1H$  NMR, FTIR 그리고 GPC를 이용하여 분석하였다. 바이오 폴리올과 이소시아네이트로 HDI를 사용한 반응을 통해 바이오 폴리우레탄을 합성하고 캐스팅하여 필름을 제조하였다. 제조한 바이오 폴리우레탄 필름은 카다놀의 긴 알킬 사슬로 인해 99.9%의 균 감소율을 보여주는 뛰어난 항균성을 나타내었다. 긴 알킬 사슬 내부에 존재하는 이중결합을 통해 가교가 가능한 폴리우레탄 제조 또한 가능했다. 일반적인 열가교 방법으로는 7일 동안  $150^\circ C$  조건하에서도 가교가 진행되지 않았으나, 가속제로 cobalt naphthenate를 3 wt% 첨가하여 만든 바이오 폴리우레탄 필름의 경우 24시간 가열시간 후부터 C=C-H 결합 피크의 감소를 통해 가교가 진행되는 것을 확인하였다. 가교된 바이오 폴리우레탄 필름은 인장강도가  $2.013 \pm 0.06$  MPa에서  $6.787 \pm 0.63$  MPa로 가교 전 필름에 비해 약 3배가량 증가하였고 열적 안정성 또한 상대적으로 증가하였다. 또한 바이오 폴리우레탄은 산, 알칼리, 염수에 대하여 높은 내화학적성을 보였다. 결론적으로 본 연구에서 사용한 카다놀 기반의 새로운 바이오 폴리올은 항균성 및 높은 기계적 물성의 유도성 등을 기반으로 다양한 응용분야에서 석유 유래 폴리올의 대체재로 적용이 가능할 것으로 판단된다.

Table 4. Mechanical Properties, Bulk Properties of BPU Film and Cross-linking BPU Film

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young's modulus (MPa)	Gel content (%)	5 wt% $H_2SO_4$	5 wt% NaOH	5 wt% NaCl
BPU film	$2.013 \pm 0.06$	$135.92 \pm 4.75$	$14.96 \pm 1.47$	$65.93 \pm 0.48$	II	III	III
Cross-linking BPU film	$6.787 \pm 0.63$	$5.01 \pm 0.47$	$127.09 \pm 14.84$	$86.93 \pm 0.88$	III	III	III

I: Completely damaged film, II: Loss of gloss, III: Unaffected film.

**감사의 글:** 이 연구는 2014년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(바이오화학 산업화촉진기술개발사업, 10049680).

## 참 고 문 헌

- Energy Information Administration, World Crude Oil Prices: <https://www.eia.gov/petroleum/data.php> (accessed November 16, 2017).
- United Nations Framework Convention on Climate Change: <http://unfccc.int/2860.php> (accessed November 16, 2017).
- J.-M. Raquez, Y. Nabar, R. Narayan, and P. Dubois, *Int. Polym. Process*, **22**, 463 (2007).
- R. Saxena, D. Adhikari, and H. Goyal, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **13**, 167 (2009).
- U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. Meier, J. O. Metzger, and H. J. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 3854 (2011).
- A. Van, K. Chiou, and H. Ishida, *Polymer*, **55**, 1443 (2014).
- M. Crocker and C. Crofcheck, *Energeia*, **17**, 1 (2006).
- L. M. de Espinosa and M. A. Meier, *Eur. Polym. J.*, **47**, 837 (2011).
- J. Zakzeski, P. C. Bruijninx, A. L. Jongerius, and B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.*, **110**, 3552 (2010).
- S.-Y. No, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **15**, 131 (2011).
- C. Pillai, *Des. Monomers Polym.*, **13**, 87 (2010).
- Y. S. Ryu, K. W. Oh, and S. H. Kim, *Macromol. Res.*, **24**, 874 (2016).
- F. Cherubini, *Energy Convers. Manage.*, **51**, 1412 (2010).
- S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, and A. K. Dalai, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **14**, 578 (2010).
- R. E. Sims, W. Mabee, J. N. Saddler, and M. Taylor, *Bioresour. Technol.*, **101**, 1570 (2010).
- J. H. Clark, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **82**, 603 (2007).
- E. B. da Silva, M. Zabkova, J. Araújo, C. Cateto, M. Barreiro, M. Belgacem, and A. Rodrigues, *Chem. Eng. Res. Des.*, **87**, 1276 (2009).
- Y. Yao, M. Yoshioka, and N. Shiraiishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1939 (1996).
- Y. Yan, H. Pang, X. Yang, R. Zhang, and B. Liao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1099 (2008).
- Z. S. Petrović, X. Wan, O. Bilić, A. Zlatanić, J. Hong, I. Javni, M. Ionescu, J. Milić, and D. Degruson, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **90**, 1073 (2013).
- C. Posten and G. Schaub, *J. Biotechnol.*, **142**, 64 (2009).
- O. Fenton, *Algal Res.*, **1**, 49 (2012).
- J. J. Yoon, Y. J. Kim, S. H. Kim, H. J. Ryu, J. Y. Choi, G. S. Kim, and M. K. Shin, *Adv. Mat. Res.*, **93**, 463 (2010).
- L. Zhang, Y. Yang, Y. Chen, and H. Lu, *Eur. Polym. J.*, **93**, 284 (2017).
- V. S. Balachandran, S. R. Jadhav, P. K. Vemula, and G. John, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 427 (2013).
- M. C. Lubi and E. T. Thachil, *Des. Monomers Polym.*, **3**, 123 (2000).
- C. Voirin, S. Caillol, N. V. Sadavarte, B. V. Tawade, B. Boutevin, and P. P. Wadgaonkar, *Polym. Chem.*, **5**, 3142 (2014).
- N. L. Huong, N. H. Nieu, T. T. M. Tan, and U. J. Griesser, *Macromol. Mater. Eng.*, **243**, 77 (1996).
- C. Pillai, V. Prasad, J. Sudha, S. Bera, and A. Menon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2487 (1990).
- L. Aggarwal, P. Thapliyal, and S. Karade, *Prog. Org. Coat.*, **59**, 76 (2007).
- P. Peungjitton, P. Sangvanich, S. Pornpakakul, A. Petsom, and S. Roengsumran, *J. Surfactants Deterg.*, **12**, 85 (2009).
- X. Wang, E. N. Kalali, and D.-Y. Wang, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **3**, 3281 (2015).
- A. Greco, D. Brunetti, G. Renna, and G. Mele, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 2169 (2010).
- S. Mohapatra and G. B. Nando, *RSC Adv.*, **4**, 15406 (2014).
- M. Himejima and I. Kubo, *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 418 (1991).
- Y.-S. Choi, K.-H. Kim, D.-G. Kim, H. J. Kim, S.-H. Cha, and J.-C. Lee, *RSC Adv.*, **4**, 41195 (2014).
- S. Kanehashi, R. Masuda, K. Yokoyama, T. Kanamoto, H. Nakashima, and T. Miyakoshi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 42725 (2015).
- R. Anand and B. P. Nair, *Cashew Nut Shell Liquid: A Goldfield for Functional Materials*, Springer, Berlin, 2017.
- D. Randall and S. Lee, *The polyurethanes book*, Wiley, Hoboken, 2002.
- D. P. Pfister, Y. Xia, and R. C. Larock, *Chem. Sus. Chem.*, **4**, 703 (2011).
- E. Głowińska and J. Datta, *Ind. Crops Prod.*, **60**, 123 (2014).
- L. Shen, J. Haufe, and M. K. Patel, *Report for EPNOE and European Bioplastics*, 243 (2009).
- C. Cheng, X. Bai, S. Liu, Q. Huang, Y. Tu, H. Wu, and X. Wang, *J. Polym. Res.*, **20**, 197 (2013).
- C. I. Santos, J. F. Barata, M. A. F. Faustino, C. Lodeiro, and M. G. P. Neves, *RSC Adv.*, **3**, 19219 (2013).
- X. Chen, J. Sun, J. Wang, and W. Cheng, *Tetrahedron Lett.*, **53**, 2684 (2012).
- W. Bai, X. Xiao, Q. Chen, Y. Xu, S. Zheng, and J. Lin, *Prog. Org. Coat.*, **75**, 184 (2012).
- C.-Y. Wu, C.-W. Chang, R.-H. Yuan, Y.-C. Chiang, J.-T. Chen, D.-Y. Kang, and H.-Y. Chen, *Nanoscale*, **9**, 14787 (2017).
- H. Basti, L. B. Tahar, L. Smiri, F. Herbst, S. Nowak, C. Mangeney, and S. Ammar, *Colloids Surf., A*, **490**, 222 (2016).
- M. Kirpluks, U. Cabulis, and A. Avots, *Insulation Materials in Context of Sustainability*, A. Almusaed, Editor, InTech (2016).
- Z. Grubisic, P. Rempp, and H. Benoit, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**, 1707 (1996).
- D. Bonchev, E. J. Markel, and A. H. Dekmezian, *Polymer*, **43**, 203 (2002).
- K. Dusek, M. Spirkova, and I. Havlicek, *Macromolecules*, **23**, 1774 (1990).
- A. Lapprand, F. Boisson, F. Delolme, F. Méchin, and J.-P. Pascault, *Polym. Degrad. Stab.*, **90**, 363 (2005).
- G. Wegener, M. Brandt, L. Duda, J. Hofmann, B. Kleszczewski, D.

- Koch, R.-J. Kumpf, H. Orzesek, H.-G. Pirkl, and C. Six, *Appl. Catal. A*, **221**, 303 (2001).
55. D.-Y. Yoon and D.-S. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **26**, 433 (2009).
56. P. Boonsai, P. Phuwapraisirisan, and C. Chanchao, *Int. J. Med. Sci.*, **11**, 327 (2014).
57. C. López, K. Lima, M. C. Manno, F. Tavares, D. F. Neto, M. Jesus, and M. Viana, *Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.*, **64**, 1027 (2012).
58. Y.-S. Choi, H. Kang, D.-G. Kim, S.-H. Cha, and J.-C. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 21297 (2014).
59. K. Lalitha, M. Sandeep, Y. S. Prasad, V. Sridharan, C. U. Maheswari, C. Srinandan, and S. Nagarajan, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**, 436 (2016).
60. T.-K. Nguyen, S. J. Lam, K. K. Ho, N. Kumar, G. G. Qiao, S. Egan, C. Boyer, and E. H. Wong, *ACS Infect. Dis.*, **3**, 237 (2017).
61. H.-X. Ma, J.-J. Li, J.-J. Qiu, Y. Liu, and C.-M. Liu, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**, 1350 (2016).
62. K. Jyothish, P. K. Vemula, S. R. Jadhav, L. C. Francesconi, and G. John, *Chem. Commun.*, **36**, 5368 (2009).
63. P. Kumar, *J. Coat. Technol. Res.*, **8**, 563 (2011).
64. S. D. Rajput, D. G. Hundiwale, P. P. Mahulikar, and V. V. Gite, *Prog. Org. Coat.*, **77**, 1360 (2014).