

캐슈넛 껍질 오일(CNSL) 기반 바이오 폴리올을 이용한 수분산 폴리우레탄 박막의 기계적 물성 향상

한창민 · 윤희승* · 임진형† · 고영수**†

공주대학교 공과대학 신소재공학부, *(주)금강그린, **공주대학교 공과대학 화학공학부
(2017년 5월 25일 접수, 2017년 7월 14일 수정, 2017년 7월 20일 채택)

Improvement of Mechanical Properties of Waterborne Polyurethane Thin Film Prepared Using Bio-polyol Derived from Cashew Nut Shell Oil (CNSL)

Chang-Min Han, Hui Seung Yun*, Jin-Heong Yim†, and Young Soo Ko**†

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, 1223-34 Cheonan way, Cheonan 31080, Korea

*Kum Gang Green Corporation, 40-1, Heomanseok-ro, Beonam-ri, Jochiwon-eup, Sejong-si 30036, Korea

**Division of Chemical Engineering, Kongju National University, 1223-34 Cheonan way, Cheonan 31080, Korea

(Received May 25, 2017; Revised July 14, 2017; Accepted July 20, 2017)

초록: 식물성 오일인 cashew nut shell liquid oil(CNSL)은 재생 가능한 친환경적인 자원으로 기존의 석유에서 얻어지는 폴리올을 대체할 수 있는 기초원료로 사용이 가능하다. 본 연구에서는 CNSL로부터 얻어진 cardanol 기반의 difunctional diglycidyl ether와 여러 가지 2차 아민과의 개환반응을 통해 3, 4, 6개의 히드록시기를 가지는 폴리올들을 제조하였다. 환경문제가 있는 유기용제를 사용하여 합성된 기존 CNSL 바이오 폴리올 기반 폴리우레탄과 차별화된 CNSL 기반 바이오 폴리올과 기존의 에테르계 및 실옥산계 폴리올을 다양한 비율로 혼합한 혼성 폴리올을 이용하여 수분산 폴리우레탄(PUD)을 합성하였다. 합성된 CNSL 기반 폴리올과 PUD의 화학구조를 확인하였고, 일반적인 PUD에 비교하여 CNSL 기반 PUD 박막의 기계적 물성과 물리화학·열적 특성 향상을 확인하였다. 이것은 Si-O-Si 결합이 PUD 주사슬에 부가됨으로 인한 유-무기 하이브리드 효과와 CNSL계 다관능 폴리올의 히드록시기 증가에 따른 가교밀도 증가에 의한 것이라 판단된다.

Abstract: Cashew nut shell liquid oil (CNSL), a vegetable oil, is a renewable and eco-friendly resource that can replace a raw materials for preparing petroleum-derived polyols. In this study, difunctional diglycidyl ether from cardanol of CNSL was modified by ring opening reaction with various second amine compounds in order to prepare multi-functional CNSL based polyols having 3, 4, and 6 of hydroxyl groups. Regarding environmental issue of organic solvent based conventional polyurethane, waterborne polyurethane (PUD) was synthesized by mixed polyol prepared with various ratios using CNSL based polyols with ether and/or siloxane based polyols. Chemical structure of the synthesized CNSL based polyols, PUD and improvement of mechanical and physicochemical thermal properties were confirmed. It might be due to effect of organic-inorganic hybridization from adding Si-O-Si bond to main chain of PUD and increase of crosslinking density from increasing hydroxyl groups of the multi-functional CNSL based polyol.

Keywords: waterborne polyurethane, cashew nut shell liquid oil, bio-polyol, organic-inorganic hybridization.

서 론

폴리우레탄(PU)의 합성은 디이소시아네이트와 폴리올 그리고 사슬연장제의 반응으로 이루어지며 사용되는 원료에 따라서 우수한 기계적/물리적 물성과 내화학성, 생체 적합성 등

의 특성을 발현시킬 수 있다. PU는 섬유, 피혁, 플라스틱, 목재, 금속 재료의 코팅제나 도료, 접착제, 방수제 등의 영역에 폭넓게 사용되고 있다. 과거에는 물성 개선을 위한 연구가 우선시 되었지만, 최근 환경에 대한 세계적인 관심이 증대되면서 사람의 건강과 환경에 대한 부정적인 영향을 주는 유기용제 사용 규제가 본격화되고 있다. 유기용제 사용에 따른 단점을 보완하고 환경을 오염시키지 않는 물을 용제로 사용한 수분산 PU(waterborne polyurethane dispersion; PUD) 수지에 대한 연구가 진행되어 왔다.¹⁻³ PUD의 합성에 사용되는 폴리

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhyim@kongju.ac.kr; ysko@kongju.ac.kr
©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

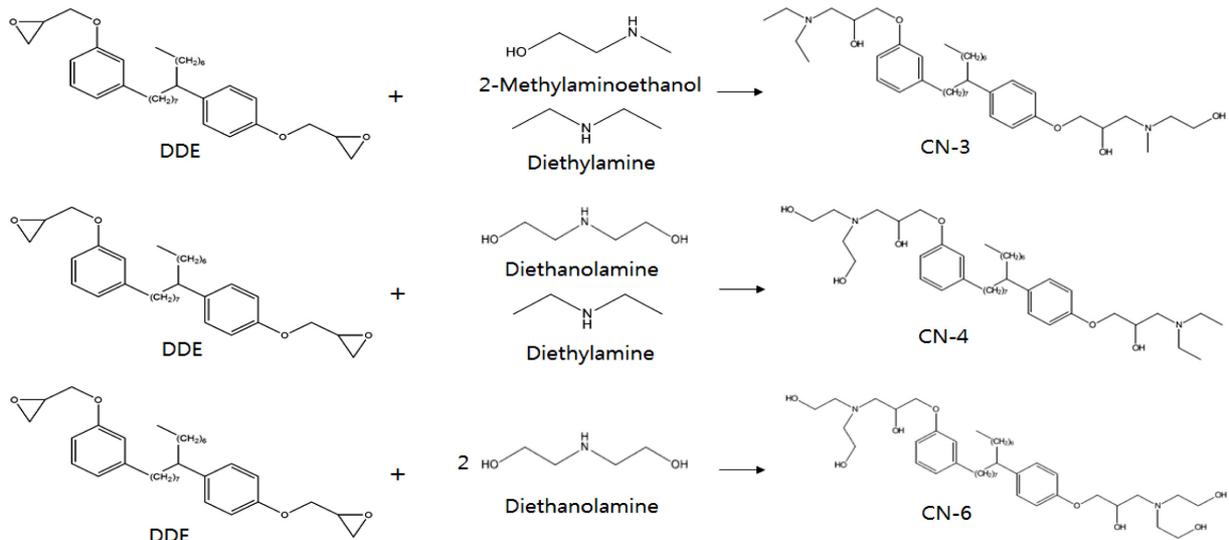


Figure 1. Scheme and structure of various CNSL based polyols.

올은 폴리에테르계,^{4,5} 폴리카보네이트계,^{6,7} 폴리카프로락톤계⁸⁻¹⁰ 등이 알려져 있다. 이러한 폴리올들은 석유로부터 얻어져 제한된 자원이라는 측면과 온실효과를 원인으로 지목되는 이산화탄소 발생이라는 환경적인 측면에서 문제점이 제기되고 있다. 따라서 석유를 대체할 수 있는 재생가능한 많은 바이오매스들의 제조와 응용이 연구되어 왔다. 특히, 식물에서 추출한 오일은 화학구조의 다양한 변형이 가능하며, 고분자 합성 단량체, 코팅제, 계면활성제 등 여러 가지 응용분야에서 적용되고 있다.^{11,12}

최근 코팅산업은 식물성 오일의 일종인 캐슈넛 껍질 오일 (cashew nut shell liquid oil; CNSL)을 차세대 친환경 소재로 주목하고 있다.¹³ 2010년 기준으로 생산된 CNSL의 양은 약 291만톤 정도로 베트남, 인도, 나이지리아, 코트디부아르, 브라질에서 대부분 생산하고 있다. CNSL은 cardanol, anacardic acid 및 2-methylcardol로 구성되어 있다. 이들은 페놀고리의 메타위치에 긴 알킬 사슬을 가지고 있어 우수한 가공성, 유기용매에 대한 용해도가 높은 특징을 가지고 있다.¹⁴ CNSL 중 cardanol은 CNSL의 감압증류를 통해 얻을 수 있으며, 이는 폴리우레탄에 사용되는 폴리올, 폴리에스터, 에폭시 수지, 페놀수지 등의 전구체로 활용되고 있다.¹⁵⁻¹⁸ 지금까지 CNSL 기반 폴리올이 PU 합성에 적용된 예는 유기용제 기반으로, PUD에 대하여 보고된 문헌은 없었다.

한편, 유-무기 하이브리드 소재 기술은 유기 고분자 재료가 가지는 가공성, 경량성, 내수성, 내화학성과 무기 재료의 내열성, 내마모성의 장점을 가지는 소재를 개발하는 것으로써, 최근 많은 응용 분야에 적용되고 있다. PU제조에 있어서도 soft segment의 물성 조절을 위하여 단독 폴리올을 사용하기 보다는 주성분인 폴리올의 취약점을 보완하기 위하여 구조가

서로 다른 폴리올을 함께 사용하거나, Si-O-Si 결합을 PU 주사슬에 도입하는 유-무기 하이브리드를 이용하여 열적특성 또는 기계적 성질을 향상시키기 위한 연구가 꾸준히 보고되고 있다.¹⁹⁻²²

본 연구에서는 CNSL로부터 얻어진 cardanol 기반의 difunctional diglycidyl ether(DDE)와 2차 아민과의 개환반응을 통해 3, 4, 5개의 -OH기를 갖는 방향족 폴리올을 제조하였다(Figure 1). 유-무기 하이브리드화를 위하여 제조된 CNSL 기반 다관능 폴리올과 에테르계 또는 실옥산계 디올과 혼합한 폴리올과 실리콘계 사슬연장제를 이용하여 PUD를 합성하였다. 합성된 PUD를 코팅한 박막의 내용제성, 내스크래치 특성 및 표면경도와 같은 물리화학적 특성과 인장강도, 탄성률과 같은 기계적 물성 및 열적 특성을 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. CNSL 기반 폴리올 제조 시 사용된 DDE는 Caldolite 사의 NC-514 제품(Figure 1)을 사용하였다. 2차 아민들은 Aldrich사의 2-(methyl amine) ethanol, Samchun Pure Chemical사의 diethanol amine, Junsei Chemical사의 diethyl amine의 시약을 정제없이 사용하였다. 폴리올 합성 용매로는 Samchun Pure Chemical사의 xylene을 사용하였다. PUD 제조 시 사용된 2관능 폴리올은 Aldrich사의 poly(tetramethylene glycol) (PTMG, 수평균 분자량=1000 g·mol⁻¹)와 poly(dimethylsiloxane) (PDMS, 수평균 분자량= 550 g·mol⁻¹)을 정제없이 사용하였다. 디이소시아네이트로 Alfa Aesar사의 isophorone diisocyanate(IPDI)를, 수분산 이온성기 도입을 위하여 Pestorp 사의 dimethylol propionic acid(DMPA)를 사용하였다. PUD

Table 1. Chemical Structure of Raw Materials

Material	Structure	Remark
IPDI		Isocyanate
PTMG		Polyol
PDMS		
DMPA		Ionic group generator
1,4-BD		Chain extender
AEAPTMS		

합성 용제로 Junsei Chemical사의 dimethyl acetamide(DMAc)를 사용하였고, 촉매로 Aldrich사의 dibutyltin dilaurate (DBDL)를 사용하였으며, 중화제로 Junsei Chemical사의 triethyl amine(TEA)를, 사슬연장제로 Kanto Chemical사의 1,4-butandiol(1,4-BD)과 Silquest사의 *N*(β-amino ethyl)-γ-amino propyl trimethoxy silane(AEAPTMS)를 사용하였다(Table 1).

CNSL 기반 다관능 폴리올의 제조. CNSL 기반 다관능 폴리올은 Figure 1과 같이 기존 문헌의 절차에 의거하여 제조하였다.¹⁸ 교반기, 온도센서, 가열시스템을 장치한 500 mL 4구 플라스크에 DDE, 2차 아민, 용매인 xylene을 칭량하여 반응기에 투입한 후 60 °C까지 승온시켜 6시간 동안 반응을 진행하였다. 사용된 반응물의 당량비는 Table 2에 나타내었다. 반응이 종료된 후에 반응기내에 미온수를 넣어 미반응 아민 및 잔류물질을 제거하며, 층 분리를 통해 폴리올을 얻고 감압하여 잔류 물질을 제거하였다. 얻어진 폴리올의 점도가 높아 유동성을 부여하기 위해 DMAc에 용해시켜 사용하였다.

PUD의 제조. 탈 이온수(DIW)에 분산시켜 사슬연장시키는 프리폴리머 분산 공정법으로 PUD를 제조하였다.¹ 질소 분위기 하에 교반기, 온도센서, 가열시스템을 장착한 500 mL 4구

Table 2. Reactant Mole Ratio for Synthesis of CNSL Based Polyol

Polyol	DDE	Diethanol amine	Diethyl amine	2-methylamino ethanol
CN-3	1	-	1	1
CN-4	1	1	1	-
CN-6	1	2	-	-

Table 3. Reactant Composition for Waterborne Polyurethane Dispersion

Sample No.	Content (mol%)			
	PTMG	PDMS	CN-OH	Chain extender
PT_PUD	1.0	0.0	0.0	1,4-BD
PT/CN-3_PUD	0.8	0.0	0.2	1,4-BD
PT/CN-4_PUD	0.8	0.0	0.2	1,4-BD
PT/CN-6_PUD	0.8	0.0	0.2	1,4-BD
PD_PUD	0.8	0.2	0.0	AEAPTMS
PT/PD/CN-3_PUD	0.8	0.1	0.1	AEAPTMS
PT/PD/CN-4_PUD	0.8	0.1	0.1	AEAPTMS
PT/PD/CN-6_PUD	0.8	0.1	0.1	AEAPTMS

플라스크에 CNSL 기반 바이오 폴리올, PTMG, PDMS로 이루어진 혼성 폴리올과 DMPA 및 DMAc를 칭량하여 반응기에 투입한 후 85 °C까지 승온시켜 1시간 동안 용융 혼합하였다. 혼성 폴리올의 하이드록시기 개수와 이소시아네이트 개수가 1:2가 되도록 IPDI를 투입한 후 1시간 동안 교반시키고 3.5시간 동안 반응을 진행시켰다. 60 °C로 냉각시켜 DMPA와 같은 mol%의 TEA를 200 rpm의 속도로 투입하고 0.5시간 동안 중화반응을 진행하여 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하였다. 반응에 투입되는 전체 DIW량에서 절반의 DIW를 칭량하여 반응기에 투입하면서 400 rpm의 속도로 0.5시간 동안 강하게 분산시킨다. 이후에 존재하는 이소시아네이트기의 개수와 같도록 계산된 양의 사슬연장제를 DIW에 희석시켜 반응기에 투입하여 반응을 진행한 후 최종 사슬연장된 PUD를 합성하였다. 고형분 함량은 30±5 wt%로 하였으며 구체적인 PUD 합성을 위한 혼성 폴리올의 조성비와 사슬연장제는 Table 3에 나타내었다.

측정 및 분석. 본 연구에서 제조된 CNSL기반 폴리올의 구조 분석은 FTIR spectrometer(Perkin Elmer, Spectrum 1000) 및 ¹HNMR(AVANCE III 400 MHz)를 이용하였다. 제조된 PUD의 열적 특성 분석은 thermogravimetric analysis (TGA; TA instrument, SDTQ600)를 이용하여 질소분위기 하에 상온에서 800 °C까지 10 °C/min으로 열분해 온도를 측정하였다. PUD를 슬라이드 글라스에 바(bar) 코팅하여 상온에서 24시간 건조 후 진공건조기를 사용하여 60 °C에 6시간 동안 건조하여 PUD 박막을 제조하였다. 내스크래치성(elcometer, 3092 sclerometer Hardness Tester), 내용제성(박막 박리까지의 IPA가 적셔진 면봉 rubbing 횟수) 및 연필경도(ASTM D3363:05) 분석을 통하여 PUD 박막의 기계적 물성을 측정하였다. 합성 PUD의 인장강도와 신율 특성을 알아보기 위하여 필름길이 약 50 mm, 폭 10 mm, 두께 0.2±0.03 mm 시편으로 만능 물성시험분석기(Hounsfield, H25KS)를 사용하여 인장속도

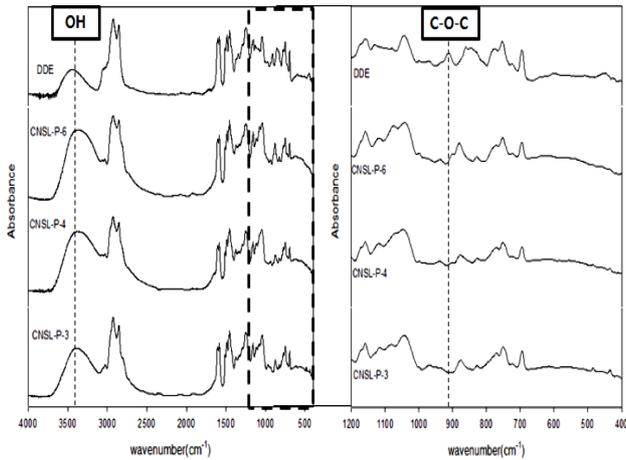


Figure 2. FTIR spectra of synthesized CNSL based polyol.

10 mm/min로 측정하였다. 주사전자현미경(SEM, TESCAN, VEGA3)을 사용하여 PUD 박막의 표면 모폴로지 분석을 수행하였다.

결과 및 토론

CNSL기반 폴리올의 구조 분석. 히드록시기를 3, 4, 6개 가지는 CNSL 기반 다관능 폴리올의 합성 여부를 FTIR을 사용하여 정성 분석한 결과를 Figure 2에 나타냈다. DDE의 말단에 있는 에폭시(C-O-C) 결합(912 cm⁻¹)이 제조된 다관능 폴리올에서 사라지고, 히드록시기(-OH)에 대한 피크(3350 cm⁻¹)가 커졌다. 이것은 에폭시기와 아민과의 개환 반응에 기인한 것이라 생각되며, Figure 1에서 나타낸 반응이 효과적으로 진행되었다고 판단된다. 또한 ¹H NMR 분석을 통하여 제조된 3 가지 다관능 폴리올의 구조를 확인하였다(Figure 3). 히드록시기를 3, 4, 6개 가지는 CNSL 기반 폴리올 화합물 양성자의 예상되는 피크를 확인하였으며, 특히, DDE의 에폭시기가 아민과의 개환반응으로 생성된 히드록시기의 수소를 δ= 4.2, 5.5 ppm 부근에서 확인하였다.

PUD의 구조 분석. FTIR 분석을 통하여 PUD가 합성되는 과정을 확인하였다. Figure 4에서 PT/CN-6_PUD의 각 합성 단계에서의 FTIR스펙트럼을 나타내었다. PUD 합성 단계에 따라 2263 cm⁻¹에서 보이는 프리폴리머의 NCO(□) 피크가 점차 감소하다가 완전히 사라진 것을 확인하였다. 합성된 PUD는 3340 cm⁻¹ 부근에서 NH(△) 피크와 1740 cm⁻¹의 C=O(○) 피크 및 1260 cm⁻¹의 C-O(◇) 피크를 확인함으로써 우레탄기가 형성됨을 알 수 있었다.

PUD 박막의 특성 분석. Table 4에는 CNSL 기반 폴리올과 에테르계(PTMG) 및 실록산계(PDMS) 폴리올의 조성비 및 실리온계 사슬연장제의 사용을 통하여 합성된 PUD 박막의 다양한 물리화학적 특성과 기계적 물성 분석결과를 정리

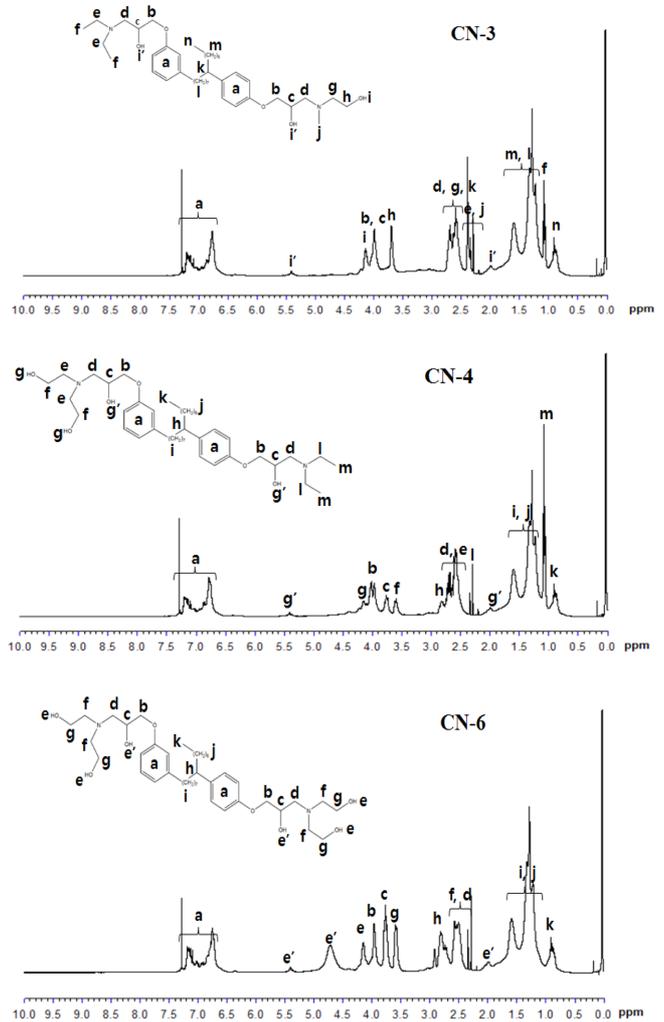


Figure 3. ¹H NMR spectra of CNSL based polyols.

하였다. CNSL 기반 폴리올을 20% 혼성하여 제조한 PT/CN-3_PUD, PT/CN-4_PUD, PT/CN-6_PUD 박막의 내스크래치성, 내용제성이 비교예로 제조한 PT_PUD 박막에 비하여 크게 증가하였다. 특히 CNSL 기반 폴리올의 히드록시기의 개수가 많아질수록 제조된 PUD 박막의 연필경도, 인장강도, 탄성률이 증가하는 경향을 보였다. 이는 2개의 히드록시기를 가지는 PTMG 폴리올에 비해서 3개 이상의 히드록시기를 가지는 CNSL 기반 폴리올이 축합반응에 참여함에 따라 분자 내의 가교도가 높아지기 때문이다. 히드록시기가 3개에서 6개로 증가함에 따라 가교도가 더욱 증가하게 되고 이로 인하여 강한 분자구조를 형성하기 때문이다.

에테르계 폴리올인 PTMG와 함께 실록산계 폴리올인 PDMS를 사용하고 사슬연장제로 AEAPTMS를 사용하여 합성한 PD_PUD는 CNSL계 다관능 폴리올이 반응에 참여하지 않더라도 우수한 물성을 보였다. 이는 Si-O-Si 결합을 가지는 PDMS 폴리올이 PUD 주사슬에 부가됨으로 인하여 “유-무기

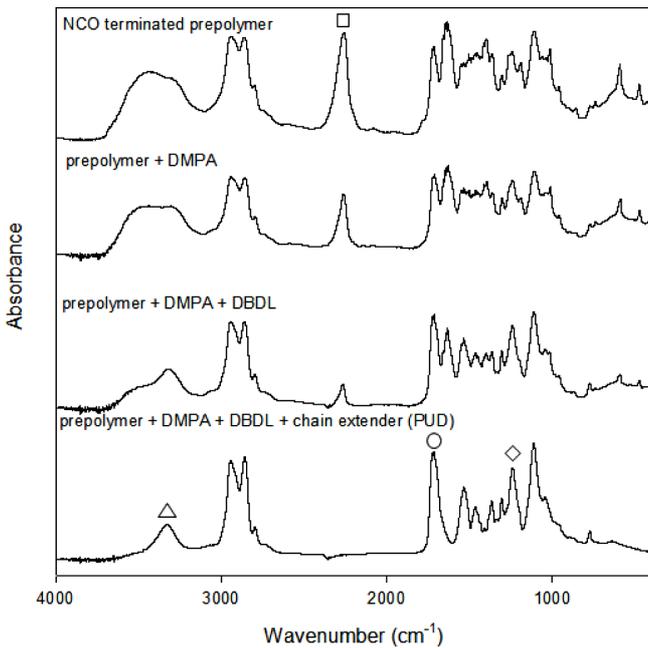


Figure 4. FTIR spectra for polymeric compound during PT/CN-6_PUD synthesis.

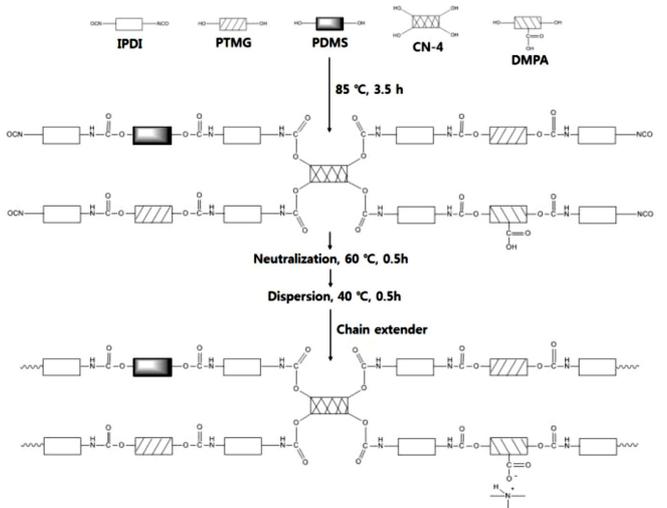
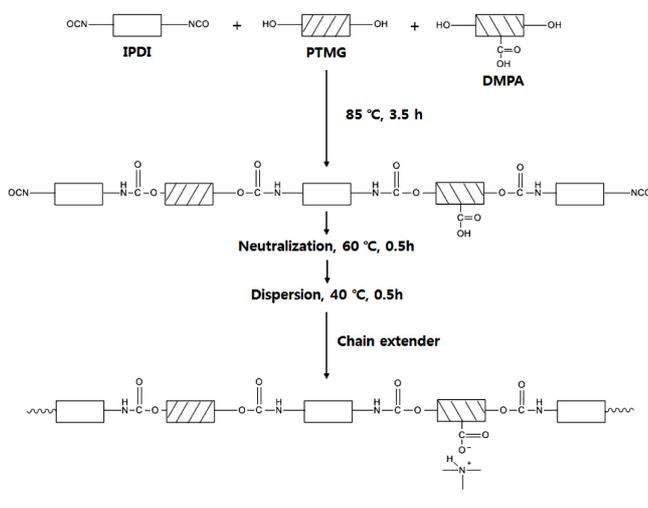
하이브리드 효과”에²¹ 의하여 물성이 증가된 것이라 생각된다. 유-무기 하이브리드 효과에 “가교효과”를 부가하기 위해서 CNSL 기반 폴리올을 조합하여 PT/PD/CN_PUD 계열의 PUD 박막 2종(PT/PD/CN-3_PUD, PT/PD/CN-6_PUD)을 제조하였다. Scheme 1에서 본 연구에서 제조된 PUD의 개념도를 비교하고 있다. CNSL 기반 폴리올을 조합한 PT/PD/CN_PUD 계열의 PUD는 매우 우수한 내스크래치특성과 내용제성을 보였다. 6개의 히드록시기를 가지는 PT/PD/CN-6/

Table 4. Summary of Mechanical Properties of Prepared Various PUD Thin Film

Sample	Scratch resistant (N)	Pencil hardness (H)	Solvent test (time)	Tensile strength (MPa)	Modulus (MPa)
PT_PUD	0.5	3	2	7.0	0.03
PT/CN-3_PUD	2.0	2	25	5.2	0.42
PT/CN-4_PUD	2.0	3	25	7.6	0.61
PT/CN-6_PUD	2.1	4	27	12.2	1.91
PD_PUD	1.9	4	11	17.9	0.11
PT/PD/CN-3_PUD	2.4	4	20	11.8	0.27
PT/PD/CN-6_PUD	3.0	5	50	19.4	1.16

PUD의 경우 매우 높은 내스크래치성(3 N), 연필경도(5 H), 내용제성(50회)을 보였다. CNSL 기반 폴리올의 mol%를 0%에서 20%까지 증가할수록 분자 내의 가교도가 증가하여 강한 분자구조를 형성하였고, mol%가 30% 이상이 되면 반응 중간 단계인 수분산 단계에서 젤화가 일어나 반응이 더 이상 진행할 수 없었다.

CNSL 기반 PUD의 열안정성을 살펴보기 위하여 TGA 분석을 수행하였다. Figure 5를 보면 중량 감소율이 80%일 때의 분해온도는 PT_PUD에서 400.1 °C였다. CNSL 기반 폴리올과 PTMG의 혼합폴리올을 사용하여 합성된 PT/CN_PUD 계열의 박막은 405~410 °C 정도였다. 이는 CNSL 기반 폴리올 구조 내에 벤젠고리가 포함됨으로써 열분해 온도가 다소 높아진 것으로 보이나, 열안정성이 증가하였다고는 판단하기 어렵다. 한편, CNSL 기반 폴리올의 히드록시기 개수가 증가하더라도 분해온도가 증가하는 거동은 보이지 않아, 분해온도가 가교도와는 크게 상관 관계를 보이지 않음을 알 수 있



Scheme 1. Synthetic procedures and plausible structures of waterborne polyurethane.

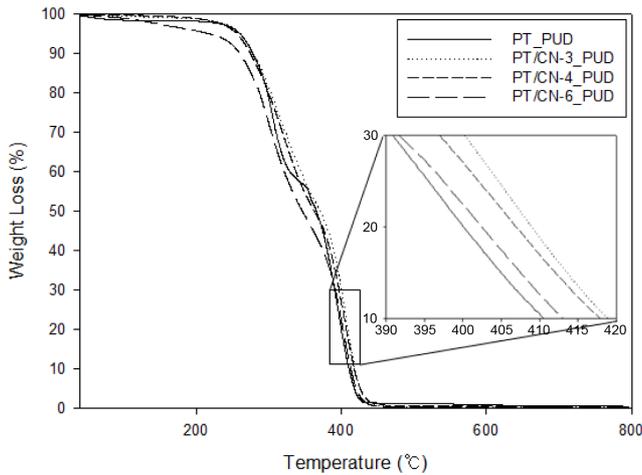


Figure 5. TGA curves of various PUD thin films.

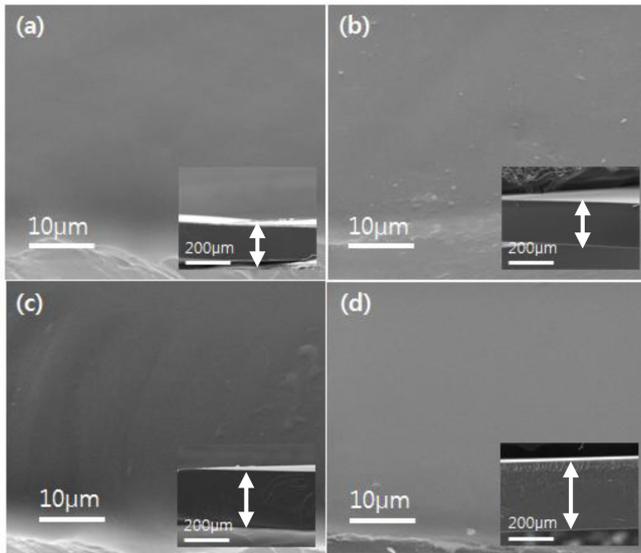


Figure 6. SEM images of CNSL based PUD thin film: (a) PT_PUD; (b) PT/CN-3_PUD; (c) PT/CN-4_PUD; (d) PT/CN-6_PUD.

다. 제조된 CNSL 기반 폴리올과 PTMG의 혼성 폴리올을 사용하여 합성된 PT/CN_PUD 계열의 박막의 정성적인 표면 morphology 분석 및 두께측정을 위하여 박막의 표면, 단면의 SEM 분석을 수행하였다. Figure 6에서 나타낸 바와 같이 제조된 모든 PUD의 표면은 비교적 평탄하였다.

CNSL 기반 폴리올의 관능기의 개수가 증가할수록 박막의 두께가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. CNSL 기반 폴리올을 사용한 경우 PD_PUD는 160 µm였고, CNSL 기반 폴리올의 히드록시기가 3, 4, 6개로 증가할수록 200, 258, 315 µm로 증가하였다. 이것은 히드록시기의 개수가 많아질수록 PUD의 가교도가 증가하여 코팅액의 점도가 증가하였기 때문이라고 판단된다.

결론

식물성오일인 CNSL에서 얻어진 DDE를 사용하여 다관능 히드록시기를 갖는 CNSL 기반 폴리올을 제조하였다. 제조된 폴리올을 에테르계 또는 실옥산계 폴리올과 혼합하여 합성된 PUD는 에테르계 폴리올만을 사용했을 때보다 기계적 물성(내스크래치성, 내용제성 및 연필경도)이 크게 향상되는 결과를 얻었다. 또한 CNSL 기반 폴리올이 사용됨에 따라 탄성률과 인장강도가 증가하였다. 이것은 CNSL 기반 폴리올의 구조 내에 -OH의 수가 3개 이상의 작용기를 가지고 있어 박막 내에 가교도가 증가하였기 때문이다. 또한 실리콘계 폴리올 및 사슬연장제를 사용하면 Si-O-Si 결합을 PUD 주사슬에 부가됨으로 인한 유-무기 하이브리드 효과로 제조된 PUD 박막 물성향상을 보였다. 본 연구를 통하여 친환경적인 CNSL을 기반으로 하는 폴리올이 폴리우레탄 제조를 위한 전구체로 활용될 수 있고, 동시에 수성 PUD 박막의 기계적 물성을 크게 개선할 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 2017년 공주대학교 학술연구지원사업의 연구지원에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

1. K.-L. Noble, *Prog. Org. Coat.*, **32**, 131 (1997).
2. D. E. Fiori, *Prog. Org. Coat.*, **32**, 65 (1997).
3. Z. W. Wicks, Jr., D. A. Wicks, and J. W. Rosthauser, *Prog. Org. Coat.*, **44**, 161 (2002).
4. G. Jimenez, S. Asai, A. Shishido, and M. Sumita, *Eur. Polym. J.*, **36**, 2039 (2000).
5. L.-H. Bao, Y.-J. Lan, and S.-F. Zhang, *J. Polym. Res.*, **13**, 507 (2006).
6. C. H. Cho, H. D. Seo, B. H. Min, H. K. Cho, S. T. Noh, H. G. Choi, Y. H. Cho, and J. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 825 (2002).
7. J.-W. Lim, H.-J. Oh, Y. Kim, K.-E. Jeong, J.-H. Yim, and Y. S. Ko, *Polym. Korea*, **34**, 507 (2010).
8. Y. K. Yang, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, *Polym. Korea*, **29**, 81 (2005).
9. Ralf G. J. C. Heijkants, Ralph V. van Calck, Tony G. vanTienen, Jacqueline H. de Groot, P. Buma, A. J. Pennings, Reen P. H. Veth, and A. J. Schouten, *Biomaterials*, **26**, 4219 (2005).
10. X. Cao, P. R. Chang, and M. A. Huneault, *Carbohydr. Polym.*, **71**, 119 (2008).
11. M. A. R. Meier, J. O. Metzger, and U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1788 (2007).
12. M. A. R. Meier, *Macromol. Chem. Phys.*, **210**, 1073 (2009).
13. D. Balgude and A. S. Sabnis, *J. Coat. Technol. Res.*, **11**, 169 (2014).
14. G. Vasapollo, G. Mele, and R. Sole, *Molecules*, **16**, 6871 (2011).
15. K. Huang, Y. Zhang, M. Li, J. Lian, X. Yang, and J. Xia, *Prog.*

- Org. Coat.*, **74**, 240 (2012).
16. K. L. Suresh and V. S. Kishanprasad, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 4504 (2005).
17. F. Jaillet, E. Darroman, A. Ratsimihety, R. Auvergne, B. Boutevin, and S. Caillol, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **116**, 63 (2014).
18. M. kathalewar, A. Sabnis, and D. D'melo, *Prog. Org. Coat.*, **77**, 616 (2014).
19. S. Y. Yoo, J. D. Kim, S. K. Kam, M. J. Moon, and M. G. Lee, *J. Env. Sci. Int.*, **16**, 891 (2007).
20. F. S. Chuang, H. Y. Tsi, J. D. Chow, W. C. Tsen, Y. C. Shu, and S. C. Jang, *Polym. Derad. Stabil.*, **93**, 1753 (2008).
21. J. W. Lim and J. H. Yim, *Polym. Korea*, **33**, 569 (2009).
22. C. Zhang, X. Zhang, J. Dai, and C. Bai, *Prog. Org. Coat.*, **63**, 238 (2008).