

## 두 단계의 반응을 통해 개질된 카다놀 유래 바이오폴리올 기반의 폴리우레탄 필름의 합성 및 특성 분석

김성현 · 김성우 · 차상호<sup>†</sup>

경기대학교 화학공학과

(2016년 9월 25일 접수, 2016년 10월 12일 수정, 2016년 10월 13일 채택)

## Synthesis and Characterization of Biopolyol-based Polyurethane Films Derived from Modified Cardanol through Two-step Reaction

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

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Iui-dong, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea  
(Received September 25, 2016; Revised October 12, 2016; Accepted October 13, 2016)

**초록:** 본 연구에서는 식물유 중 하나인 카다놀로부터 합성된 바이오 기반의 폴리올을 이용하여 폴리우레탄 필름을 제조하였다. 카다놀 기반의 바이오 폴리올은 포름산과 과산화수소를 통한 에폭시화 반응 후 각각 다른 치환체들에 의한 개환반응을 이용하여 제조하였다. 바이오 폴리올의 분자 구조는 FTIR과 NMR(<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C)을 통하여 분석하였으며, 추가적으로 GPC를 이용하여 올리고머화를 확인하였다. 폴리우레탄 필름은 합성 바이오 폴리올과 hexamethylene diisocyanate(HDI), 촉매인 DBTDL을 사용하여 제조하였으며, 필름의 기계적 및 열적 물성은 DSC, TGA, 접촉각 측정, 그리고 UTM을 이용하여 분석하였다. 분석 결과, Polyol(TEG)를 사용한 PU 필름이 다른 PU 필름에 비해 높은 인장강도와 열적 안정성을 갖는 것으로 나타났다.

**Abstract:** In this study, a bio-based polyol was prepared from cardanol, one of the vegetable oil. The cardanol-based biopolyol was synthesized using chemical modification of the cardanol by epoxidation reaction with formic acid (HCOOH) and hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), followed by ring-opening reaction with different reaction reagents. The molecular structure of cardanol-based biopolyol was characterized FTIR and NMR (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C). Additionally, we confirmed their oligomerization by GPC. Polyurethane (PU) films were manufactured from cardanol - based biopolyol and hexamethylene diisocyanate (HDI) with dibutyltin dilaurate (DBTDL) as a catalyst. The mechanical and thermal properties of PUs were characterized by DSC, TGA, contact angle measurement and UTM. The experimental results revealed that PU film derived from Polyol (TEG) exhibits higher tensile strength and thermal stability than other PU films.

**Keywords:** cardanol, biopolyol, polyurethane, mechanical property, thermal stability.

## 서 론

폴리우레탄은 수산기와 이소시아네이트기의 중합 반응에 의한 우레탄결합으로 이루어진 고분자 화합물로서 물성이 우수하기 때문에 연질, 경질 폼 또는 필름의 형태로 제조되어 여러 분야로의 적용이 가능하며, 또한 폴리올과 이소시아네이트의 종류 및 배합비율에 따라 물성조절이 가능하다. 따라서 자동차 부품, 포장용기, 접착제, 섬유, 고무 등 다양한 산업 분야에서 광범위한 용도로 사용되고 있다.<sup>1</sup> 일반적으로 폴리우레탄용 폴리올은 석유를 기반으로 제조되는 산화프로필

렌, 산화에틸렌을 이용한 폴리에테르 폴리올이 주를 이루기 때문에 석유에 대한 의존도가 높다. 따라서 폴리우레탄 산업은 유가 변화에 매우 민감하며, 이에 따른 가격 변동이 크다. 그러한 까닭으로 현재는 석유 기반의 폴리올을 대체하기 위한 폴리올이 요구됨에 따라 바이오매스를 기반으로 하는 친환경 소재의 물질 및 저가의 원료물질에 대한 개발의 필요성이 증가하게 되었다.<sup>2,7</sup> 시대적인 요구에 발맞춰 과거에서부터 바이오매스 기반의 물질로 식물성 유지 및 셀룰로오스와 리그닌 등의 목질계 바이오매스, 조류 등을 이용하여 폴리우레탄 합성 연구가 전반적으로 이루어졌다. 그러나 식물성 유지가 아닌 셀룰로오스, 리그닌 등의 바이오매스는 전처리공정이 매우 까다로워 산업에서 적용하기 어렵다는 단점이 있다.<sup>8-11</sup>

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sanghocha@kgu.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

일반적인 식물성 유지는 글리세롤 및 다양한 지방산과의 에스터 결합을 이루는 triglyceride로 이루어져 있다. 이 중에 피마자유의 주성분인 지방산 ricinoleic acid는 분자 내에 수산기를 포함하고 있어 이를 응용한 폴리올 연구가 진행되었다.<sup>12,13</sup> 그러나 ricinoleic acid를 보유하지 않은 대두유, 팥유, 자트로파유, 면실유, 채종유 등의 식물성 유지는 수산기를 포함하고 있지 않기 때문에 바이오 폴리올의 역할을 수행하기 위해서 수산기를 첨가하는 방향으로 연구가 진행되었다. 여러 불포화 지방산 중 oleic(C18:1), linoleic(C18:2), linolenic(C18:3) acid의 경우 지방산 내부에 있는 탄소 이중결합의 개질을 통한 수산기의 첨가로 바이오매스 기반의 폴리올을 제조하였다.<sup>14-17</sup>

불포화 지방산의 이중결합 개질을 통한 바이오 폴리올 제조방법은 대표적으로 1) 오존을 이용하여 오존화물을 형성한 후 분해하여 수산기를 형성하는 오존분해(ozonolysis),<sup>18,19</sup> 2) 고압에서 H<sub>2</sub>/CO 기체를 촉매 하에 반응시킨 후 수소첨가 반응(hydrogenation)을 통하여 분자 내에 수산기를 도입하는 하이드로포밀화(hydroformylation),<sup>20</sup> 3) 과산화수소와 포름산 또는 아세트산을 이용하여 탄소 이중결합을 에폭시 링으로 개질한 후 개환반응을 진행하는 에폭시화-하이드록시화(epoxidation-hydroxylation)가 있다.<sup>21-24</sup> 앞선 두 반응은 1차 알코올(primary alcohol)을 형성하기 때문에 이소시아네이트와의 반응성이 높지만 이 중 오존분해는 바이오 폴리올의 분자가 절단되어 분자사슬이 짧아지는 단점이 있다. 에폭시화 반응을 통해 생성된 바이오 폴리올의 수산기는 1차 알코올이 아닌 2차 알코올을 형성하기 때문에 1차 알코올에 비해 반응성이 낮다. 하지만, 에폭시화 방법은 고압 등의 공정 조건이 아니기 때문에 비교적 간단하고 쉽게 산업에서 적용할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

초기 에폭시 개환반응 연구는 메탄올 등의 알코올류를 이용하여 바이오 폴리올을 제조하였으나, 위에 언급한 바와 같이 반응성이 낮은 2차 알코올의 문제점을 개선하기 위해 1차 알코올을 가질 수 있는 치환기의 도입이 요구되었다. 그에 따라 에폭시화-하이드록시화 반응에서 에폭시의 개환반응 시 다양한 치환기를 도입하여 1차 알코올을 가질 수 있는 바이오 폴리올을 제조하고자 하는 연구가 증가하였다.<sup>25-27</sup>

위와 같은 전형적인 식물성 유지와는 다르게, 캐슈넛껍질액(cashew nut shell liquid, CNSL)은 또 다른 친환경 바이오매스 소재로서 연구되고 있다. CNSL은 캐슈넛(cashew nut) 산업의 부산물인 캐슈넛껍질에서 추출하여 만든 액체로서 연간 100만 톤 정도가 생산되는 것으로 알려져 있다. CNSL의 주성분은 카다놀(cardanol), anacardic acid, cardol, 2-methyl cardol이다(Figure 1). 제시된 성분들의 분자 구조는 triglyceride 구조가 아닌 분자 내에 페놀구조를 포함하고 결사슬로 탄소 15개의 사슬구조를 가지고 있으며, 사슬구조는 지방산과 유사하게 분자 내에 1-3개의 탄소 이중결합을 보유하고 있다.

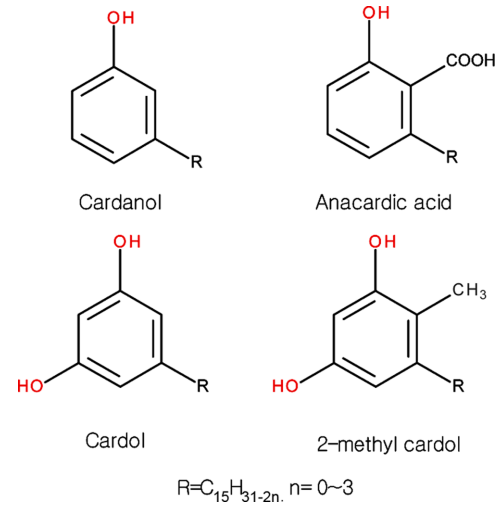


Figure 1. Major components of CNSL.

CNSL을 구성하고 있는 4개의 성분 중 주로 연구에 이용되는 것은 카다놀로 이는 독특한 페놀구조 및 탄소 이중결합을 이용하여 고분자나 올리고머 전구체로의 합성 또는 개질 등의 다양한 시도가 가능하기 때문이다. 이에 따라 다양한 분야에서 연구자들은 카다놀을 이용하여 에폭시 레진, 비닐 에스터 레진, UV-경화형 고분자 등 새로운 형태의 분자 구조를 설계하였다.<sup>28-32</sup> 또한 카다놀의 분자 구조에 기인하여, triglyceride 기반의 바이오 폴리올의 약점인 가수분해 및 낮은 기계적 물성을 개선하기 위해 카다놀을 이용한 우레탄 합성 역시 연구가 활발히 진행되었다. 예를 들면, 카다놀의 페놀기를 개질하여 디올(diol) 또는 트리올(triol) 형태의 바이오 폴리올을 제조하거나, 에폭시화-하이드록시화 반응을 통해 제조한 카다놀 기반의 바이오 폴리올을 이용하여 폴리우레탄 폼 발포 등이 연구되었다.<sup>33-35</sup>

본 연구에서는 카다놀과 3종류의 서로 다른 치환체를 사용하여 에폭시화-하이드록시화 방법을 통해 기존 카다놀 기반의 바이오 폴리올과 다른 새로운 분자 구조의 바이오 폴리올을 설계하였다. 각각의 다른 치환체를 결사슬로 함유한 바이오 폴리올은 모두 1차 알코올을 추가적으로 보유하고 있기 때문에 우레탄 반응 시 이소시아네이트와의 반응성을 개선할 수 있었다. 이를 이용하여 바이오 기반의 폴리우레탄 필름을 제조하였으며, 서로 상이한 치환체에 따른 바이오 폴리올의 분자 구조가 폴리우레탄 필름의 기계적, 열적 물성에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 실 험

**재료.** 본 실험에서 사용한 카다놀은 Biochempia사에서 원료를 제공받아 사용하였으며, formic acid(포름산, HCOOH), hydrogen peroxide(과산화수소, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)와 에폭시 개환반응에

사용하는 치환체인 triethylene glycol(TEG)과 poly(ethylene glycol)(PEG,  $M_w=200$  g/mol)은 대정화금주에서 구입하였다. 또 다른 치환체인 1,4-butanediol(BD)과 에폭시 개환반응에서 산 촉매로 사용한 tetrafluoroboric acid( $\text{HBF}_4$ )와 hexamethylene diisocyanate(HDI), 그리고 우레탄 합성반응에서 촉매로 사용한 dibutyltin dilaurate(DBTDL)는 Sigma Aldrich사에서 구매하였다. Ethyl acetate(EA), tetrahydrofuran(THF)의 유기용매와 sodium bicarbonate( $\text{NaHCO}_3$ ) 그리고 magnesium sulfate( $\text{MgSO}_4$ )는 대정화금주에서 구매하였다.

**바이오 폴리올 제조.** 첫 번째로 에폭시화 카다놀을 제조하기 위해 둥근바닥 플라스크에 500 g의 카다놀과 포름산 127 mL를 넣고 교반을 시작하였다. 충분히 교반이 이루어진 후 적가 깔때기를 연결하여 과산화수소 332 mL를 한 방울씩 떨어뜨리며, 이후 교반은 24시간 동안 진행하였다. 에폭시화 반응은 발열반응이 수반되기 때문에, 균일한 온도조건에서 반응이 이루어지도록 반응 시 워터배스(water bath)를 사용하는 것이 요구된다. 반응이 완료된 후, 유기용매 EA와 brine solution을 이용하여 분액깔때기를 통해 수회 정제를 시행하였다. 또한 정제를 함과 동시에 pH 7에 근접할 때까지  $\text{NaHCO}_3$ 를 사용하여 중화시켰다. 생성물이 용해된 EA층을

**Table 1. Basic Properties of Cardanol and Polyols**

Sample	GPC <sup>a</sup>			Hydroxyl value (mg KOH/g)
	$M_n$	$M_w$	PDI	
Cardanol	490	500	1.01	200
Polyol(BD)	620	630	1.02	369
Polyol(TEG)	620	640	1.03	341
Polyol(PEG)	650	680	1.05	328

<sup>a</sup>Calculated by polystyrene standards.

증류기(evaporator)를 통해 용매를 제거하였고,  $\text{MgSO}_4$ 를 이용해 잔재하는 수분을 제거하였다. 두 번째 단계로 500 mL 둥근바닥 플라스크에 에폭시화한 카다놀과 반응물(BD, TEG, PEG)을 각각 1:5의 몰비로 주입한 뒤, 산 촉매로  $\text{HBF}_4$ 을 1 wt%로 첨가하였고, 반응온도는 80 °C를 유지하며 반응시간은 2시간으로 진행하였다. 반응 후 남아있는 미반응 물질은 위와 동일하게 분액깔때기에 EA와 증류수,  $\text{NaHCO}_3$ 를 사용하여 수차례 중화 및 세척하였다. 추출한 유기 층은  $\text{MgSO}_4$ 를 이용해 수분을 제거한 액상의 바이오 폴리올을 얻었다 (Scheme 1).

**바이오 폴리올 분석.** 카다놀을 이용해 합성한 바이오 폴리올의 분자 구조는 <sup>1</sup>H NMR와 <sup>13</sup>C NMR(AVANCE III HD 400, Bruker, Germany)을 이용하여 분석하였으며, 용매는  $\text{CDCl}_3$ 를 사용하였다. 합성 전과 후의 분자 결합의 변화를 살펴보기 위해 FTIR(ALPHA-P, Bruker, Germany)을 ATR모드로 사용하였으며 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  범위에서 주사 수는 23회로 분석하였다. 또한 합성 전과 후의 분자량 분포를 확인하기 위해 젤 투과 크로마토그래피(GPC, Agilent1260 Infinity series, Agilent, USA)를 이용하였다. RI 검출기 및 2개의 컬럼을 사용하였으며, 이동상 용매로 THF를 1 mL/min의 유속으로 측정하였다. Polystyrene을 기준으로 사용하여 calibration 하였으며, 측정 시 모든 컬럼 및 검출기에 대하여 40 °C의 온도를 유지하였다. 합성한 바이오 폴리올의 수산가 측정은 ASTM D-4274-05에 따라 측정하였으며 식 (1)에 의해 계산하였다(Table 1).

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

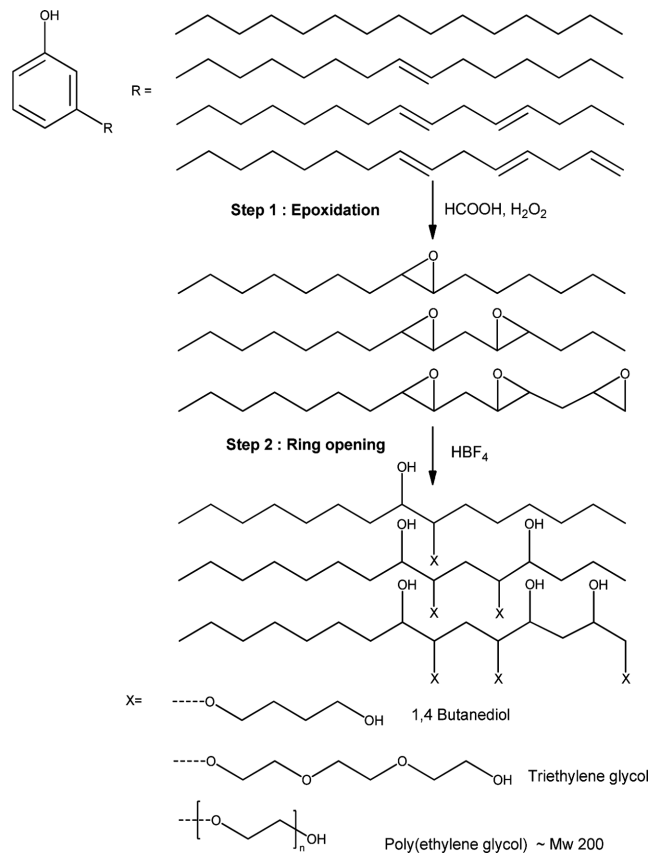
A: 공시험 적정에 사용된 KOH 용액의 부피(mL)

B: 샘플의 적정에 사용된 KOH 용액의 부피(mL)

N: KOH 용액의 노르말 농도

W: 샘플의 무게(g)

**바이오 폴리우레탄 필름의 제조.** 합성한 바이오 폴리올과 THF를 칭량하여 둥근바닥 플라스크에 주입한 다음 플라스크의 내부온도를 70 °C로 승온시킨 후, 질소 분위기에서 HDI를 한 방울씩 천천히 첨가하며, 1시간 동안 교반을 진행하였다.



**Scheme 1.** Synthesis of biopolyol from cardanol.

모든 바이오 폴리우레탄 합성 시 바이오 폴리올의 수산기 계산 값을 바탕으로 수산기와 이소시아네이트의 비율(NCO index)은  $NCO/OH=1.1$ 로 고정하여 진행하였다. 그 후 촉매인 DBTDL를 한 방울 떨어뜨린 후 2시간 동안 추가로 반응을 진행하였으며, 반응 후 140 mm×140 mm(길이×폭)의 테프론 몰드 위에 교반액을 캐스팅하였다. 캐스팅 후 24시간 동안 50 °C에서 경화시켰으며 이후 24시간 동안 60 °C의 진공오븐에서 필름 내부에 존재하는 잔여 용매를 제거하였다.

**바이오 폴리우레탄 필름 특성 평가.** 바이오 폴리우레탄 필름의 열적 특성은 열중량분석기(Pyris 1 TGA, PerkinElmer, USA)와 시차주사열량계(DSC Q200, TA Instruments, USA)를 이용하여 분석하였다. TGA 분석은 10 °C/min의 승온속도로 25 °C부터 600 °C까지의 범위에서 측정하여 필름의 열분해온도를 확인하였다. DSC 분석은 질소분위기 하에서 열이력(thermal history)을 제거하기 위해 승온속도 20 °C/min으로 180 °C까지 승온한 후 -40 °C로 급랭한 다음 다시 재가열하여 180 °C까지의 두 번째 가열에 관한 분석 자료를 취하였다. 기계적 물성의 측정은 만능시험기(QM100S, Qmesys, Korea)를 이용하였으며 이때의 cross-head 속도는 50 mm/min로 하여 상온에서 인장강도를 측정하였다. 측정 필름의 크기는 50 mm×15 mm(길이×폭)의 규격으로 모두 동일하게 진행하였다. 내화학성 평가는 강산, 약산, NaCl 수용액에 대하여 7일간 필름을 담지한 후의 변화를 관찰하였다. 필름의 표면 접촉각 측정은 접촉각측정기(SEO-300A, Seo Inc., Korea)를 이용하여, 상온에서 증류수(9 µL)를 사용하여 5회 측정하였다. 필름의 흡수율 측정은 20 mm×20 mm(길이×폭) 필름을 이용하여 증류수에 담지하였다. 24시간 후 필름의 표면에 잔재하는 수분을 제거한 다음, 팽윤된 필름의 무게를 측정하였다. 필름의 흡수량은 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$WU(\%) = \left[ \frac{W_1 - W_0}{W_0} \right] \times 100 \quad (2)$$

$W_0$ : 담지 전 필름의 무게(g)

$W_1$ : 팽윤된 필름의 무게(g)

필름의 가교도를 평가하기 위해, 20 mm×20 mm(길이×폭) 필름을 자일렌 용액에 담지하였다. 24시간 담지 후 건조오븐을 사용하여 80 °C에서 약 1시간 동안 건조시킨 다음 필름 무게 변화를 측정하였다. 총 5개의 샘플을 이용하여 평균값을 도출하였으며, 젤 함량은 식 (3)을 통해 계산하였다.

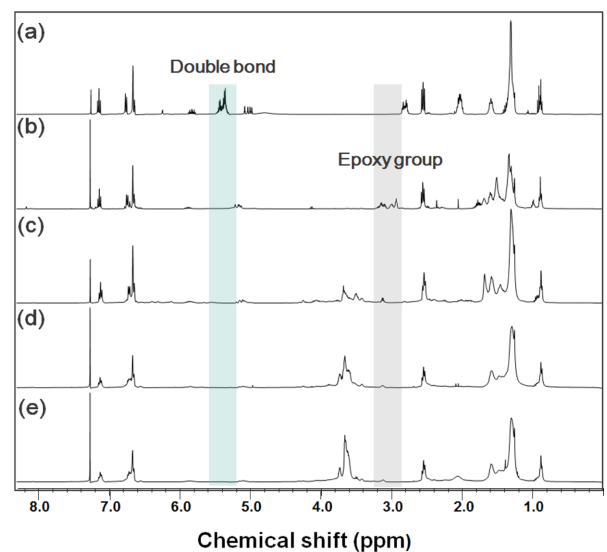
$$\% \text{ Gel content} = \left( \frac{W_g}{W_i} \right) \times 100 \quad (3)$$

$W_g$ : 건조 후 필름의 무게(g)

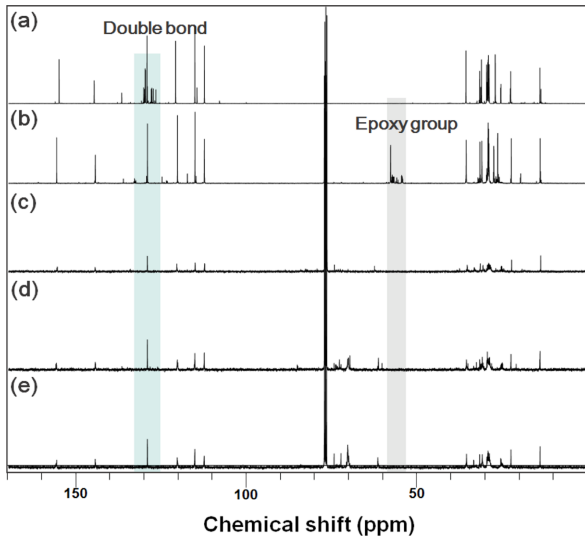
$W_i$ : 용매 담지 전 필름의 무게(g)

## 결과 및 토론

**카다놀 기반의 바이오 폴리올.** 기존 물질인 카다놀과 실험을 통해 제조한 에폭시화 카다놀 및 BD, TEG, PEG를 치환체로 사용하여 합성한 바이오 폴리올의 화학적 조성은 <sup>1</sup>H NMR 및 <sup>13</sup>C NMR과 FTIR을 이용하여 분석하였다. Figure 2는 <sup>1</sup>H NMR을 통한 분석 결과로 카다놀의 경우 선형 결사슬인 알킬기(-R)에 해당하는 탄소 이중결합이 존재하는 것을 5.3-5.6 ppm에 나타나는 특성피크를 통해 확인하였다. 에폭시화한 카다놀의 경우 탄소 이중결합은 포름산과 과산화수소와의 반응을 통해 사라짐과 동시에 에폭시 링이 형성된다. 이는 Figure 2(b)에서 탄소 이중결합을 나타내는 특성피크가 없어지는 것과 2.8-3.2 ppm에 에폭시 링에 해당하는 특성피크가 나타나게 되는 것을 통해 확인할 수 있다. 첫 번째 반응을 통해 생성된 에폭시 링은 두 번째 반응인 치환기 도입에 따른 개환반응으로 인하여 사라지게 된다. 이는 치환체인 BD, TEG, PEG가 카다놀에 도입된 후 에폭시 링을 나타내는 특성피크의 사라짐과 동시에 3.5-3.9 ppm에서 각각의 치환체에 해당하는 특성피크가 나타나게 되는 것으로 확인하였다. 이를 통해 카다놀 결가지에 존재하는 탄소 이중결합에 각각의 치환체가 도입되어 바이오 폴리올이 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다(Figure 2(c)-(e)). 추가적으로 <sup>13</sup>C NMR을 통한 분석으로 에폭시 링 생성 및 바이오 폴리올로의 전환을 동일하게 확인할 수 있다. Figure 3(a)와 (b)의 비교를 통해 에폭시화된 카다놀은 54-58 ppm에서 새로운 피크를 형성하며, 이 특성피크는 에폭시 링의 고유한 탄소 피크임을 알 수 있다. 개환반응 후 분석 결과도 <sup>1</sup>H NMR 분석과 동일하게 에폭시 피크가 사라지면서, 치환체들의 탄소 피크가 60-70 ppm에서

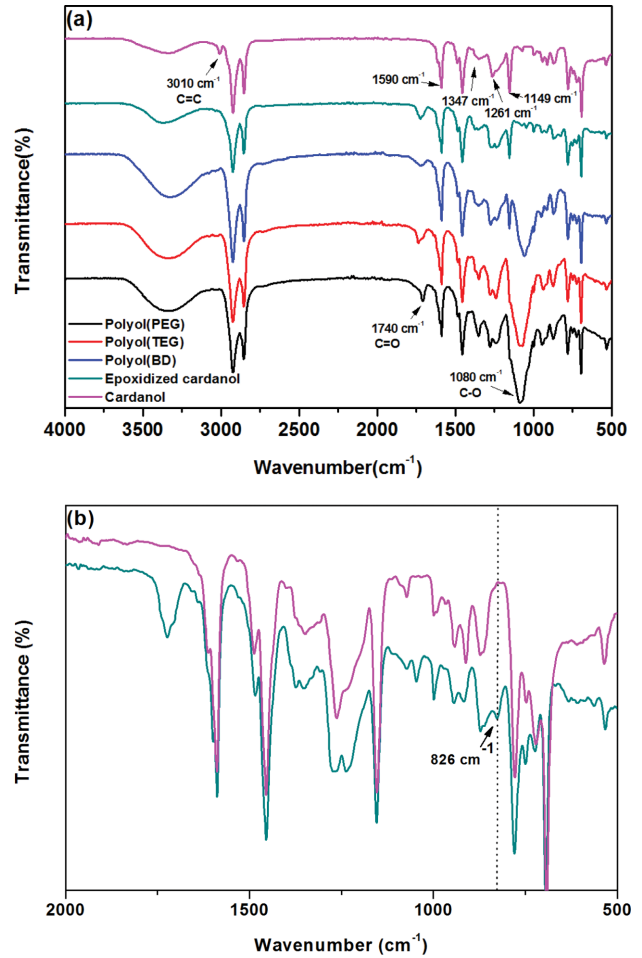


**Figure 2.** <sup>1</sup>H NMR spectra of (a) cardanol; (b) epoxidized cardanol; (c) polyol(BD); (d) polyol(TEG); (e) polyol(PEG).



**Figure 3.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of (a) cardanol; (b) epoxidized cardanol; (c) polyol(BD); (d) polyol(TEG); (e) polyol(PEG).

새롭게 생성되는 것을 알 수 있다. 이를 통해 시작물질인 카다놀이 두 번의 개질 반응을 통하여 바이오 폴리올로 전환되었음을 확인하였다(Figure 3(c)-(e)). Figure 4의 그래프는 FTIR 분석 스펙트럼을 나타낸 것으로, 카다놀에서 바이오 폴리올로의 전환반응이 진행되면서 나타나는 화학적인 구조변화를 확인할 수 있다. Figure 4(a)의 스펙트럼에서 모두 나타나는 피크인  $3100\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 은 카다놀에 존재하는 페놀기에 의한 수소결합을 통해 나타난 것이며,  $1347\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 페놀기의 수산기에 의한 것이다.  $1590, 1261, 1149\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 피크는 C=C의 신축운동에 의한 것이며, 이는 페놀기에 포함되어 있는 벤젠링을 나타낸다. 에폭시 반응 전의 카다놀에서만 나타나는  $3010\text{ cm}^{-1}$ 의 특성피크는 카다놀의 결사슬에 존재하는 탄소 이중결합에 해당하는 것으로, 카다놀의 에폭시화 반응 후 탄소 이중결합을 나타내는 피크가 사라지는 것을 확인할 수 있다. 동시에 Figure 4(b)에서 나타난 바와 같이 카다놀과 에폭시화 카다놀의 비교를 통해 에폭시화 반응 후 에폭시 링의 형성을 확인할 수 있는 특성피크를  $826\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰할 수 있다. Figure 4에서 각각의 치환체가 도입된 바이오 폴리올의 FTIR 스펙트럼은 카다놀 및 에폭시화 반응 후의 카다놀과는 다르게  $1080\text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 특성피크를 형성하며, 동시에 에폭시 링을 나타내는 특성피크가 사라지는 것을 확인할 수 있다. 이는 치환체 도입을 통한 1차 알코올 및 2차 알코올 형성으로 인하여 생성된 C-O 신축운동에 의한 것으로 치환체가 성공적으로 카다놀에 도입되었다는 것을 의미한다. 이외에 에폭시화 반응 후의 카다놀 및 바이오 폴리올에서는 기존의 카다놀에서는 나타나지 않는  $1740\text{ cm}^{-1}$ 의 C=O 피크가 새롭게 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 치환체의 도입 시 발생하는 부반응에 의한 것으로 사료



**Figure 4.** FTIR spectra of cardanol and products of epoxidation or ring-opening reaction of cardanol: (a) overall ranging from 500 to  $4000\text{ cm}^{-1}$ ; (b) the peak at  $826\text{ cm}^{-1}$  show the presence of epoxy groups.

된다. 에폭시 링의 경우 산성 조건 하에서 에폭시화 반응 시 다양한 링 분해가 이루어 질 수 있으며, 자세한 부반응에 대한 메커니즘을 Figure 5에 나타내었다.<sup>36-39</sup> 이러한 부반응에 의한 에스터 화합물(ester compound)의 형성이 C=O 결합의 특성피크로 나타난 것으로 판단된다. 또한  $^1\text{H}$  NMR 결과 중 에폭시화 카다놀에서는  $4.1\text{--}4.2\text{ ppm}$ 과  $8.1\text{--}8.2\text{ ppm}$ 에서 새로운 피크들의 생성을 확인할 수 있다. 이는 기본 카다놀의 특성피크가 아닌 에폭시화 반응에서 발생하는 부반응에 의하여 생성된 것으로 판단된다. 이외에도 물 분자가 아닌 에폭시 분자 간의 올리고머화가 일어날 수 있으며, 이를 통해 이합체(dimer), 삼합체(trimer), 올리고머 형태를 가진 분자 구조의 형성이 가능하다.<sup>36</sup> 따라서 GPC 분석을 통해 합성 바이오 폴리올의 올리고머화의 진행 여부를 확인하였다. Figure 6에 나타낸 GPC 커브를 보면, 기존 카다놀에 비해 에폭시화 카다놀의 경우 좌측으로 일부 커브가 생성된 것을 확인하였다. 이

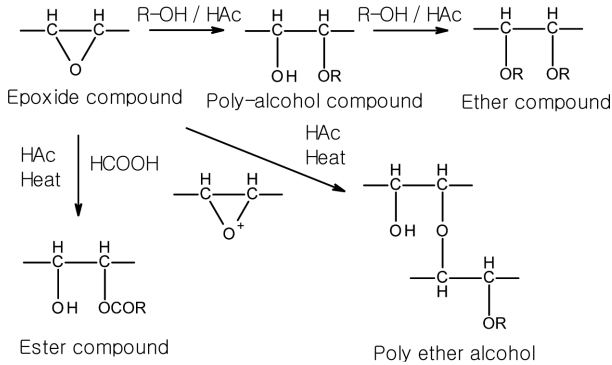


Figure 5. Possible side reactions during the epoxidation reaction.

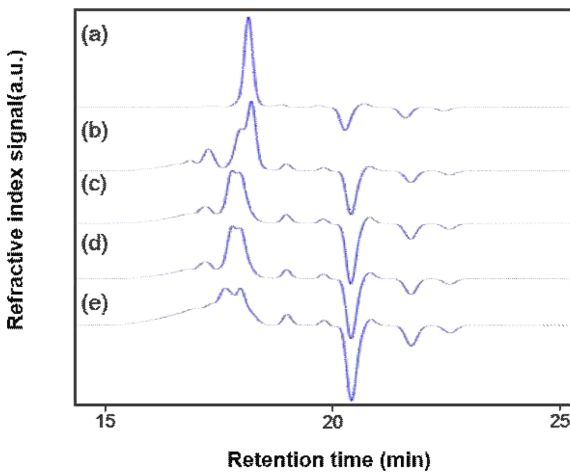


Figure 6. GPC curves of (a) cardanol; (b) epoxidized cardanol; (c) polyol(BD); (d) polyol(TEG); (e) polyol(PEG).

와 마찬가지로 합성된 바이오 폴리올을 또한 좌측에 추가적인 커브를 형성하는 것을 볼 수 있다. 그러므로 각 반응 시 산 촉매에 의한 올리고머화가 일부 발생했다는 것을 확인할 수 있다.

**바이오 폴리우레탄 필름 분석.** Figure 7은 제조된 각각의 바이오 폴리올과 HDI 사이에 우레탄 반응이 성공적으로 진행되었는지를 확인하기 위한 FTIR 분석 결과이다. 각 바이오 폴리올과 HDI를 이용하여 우레탄 반응을 진행한 다음 이를 이용하여 우레탄 필름을 제조하였다. 각 바이오 폴리올은 3100-3500  $cm^{-1}$ 에서 나타나는 넓은 영역의 피크를 통해 수산기를 포함하고 있는 것을 확인하였으나, 우레탄 반응 후 제조한 필름의 경우 수산기에 의한 수소결합을 나타내는 영역의 피크가 아닌 3340  $cm^{-1}$ 의 N-H 특성피크가 나타남을 확인하였다. 추가적으로 우레탄 반응을 통해 1740  $cm^{-1}$ 에서 C=O 피크가 넓고 강하게 나오는 것을 확인할 수 있다. 따라서 바이오 폴리올에 대한 FTIR 피크와 비교하였을 때, 우레탄 결합을 나타내는 C=O와 N-H의 특성피크가 나타났음을 알 수 있다. 또한 우레탄 반응 전 HDI의 NCO 작용기는 2270  $cm^{-1}$

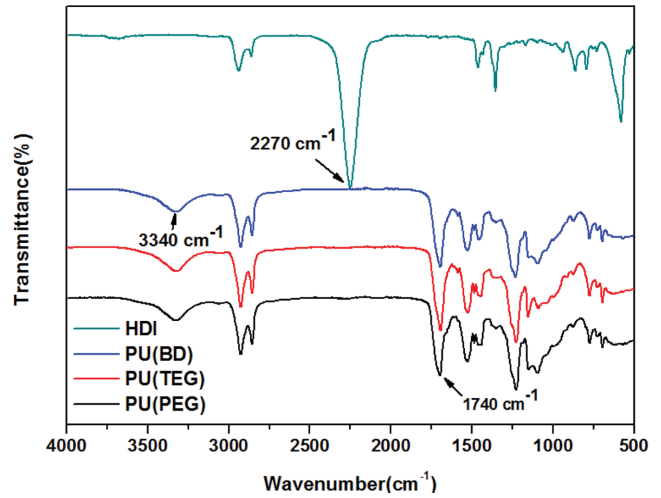


Figure 7. FTIR spectra of HDI and PU films derived from different biopolyols.

에서 특성피크를 확인할 수 있었지만, 우레탄 반응 후에 모두 사라진 것을 알 수 있다. NCO index를 1.1로 고정했기 때문에 일부 NCO가 잔재할 가능성이 있으나, 일반적으로 우레탄 반응시 생성되는 우레아(urea) 또는 바이우렛(biuret) 등의 부산물로 인해 이소시아네이트가 일부 소모될 수 있으므로 우레탄 합성이 성공적으로 이루어졌다고 판단하였다.<sup>40</sup>

**필름의 기계적 물성.** 일반적으로 고분자의 기계적 물성에 영향을 주는 요인은 사슬의 유연성, 결정화도, 가교도 등이 존재한다. 합성한 바이오 폴리올로 만들어진 바이오 폴리우레탄 필름은 각각 다른 결사슬의 분자 구조로 인해 폴리우레탄의 물성이 서로 상이할 것으로 예상된다. Figure 8과 Table 2에 필름 시편에 대한 stress-strain 분석 데이터를 정리하였다. 폴리우레탄의 인장강도는 보통 폴리올의 수산기 값이 높

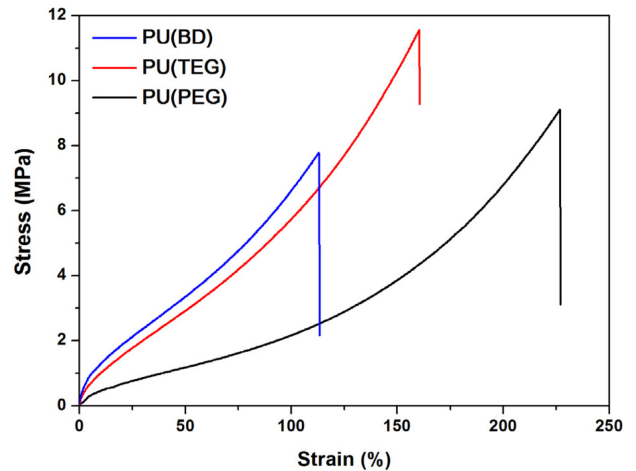


Figure 8. Stress-strain curves of PU films derived from different biopolyols.

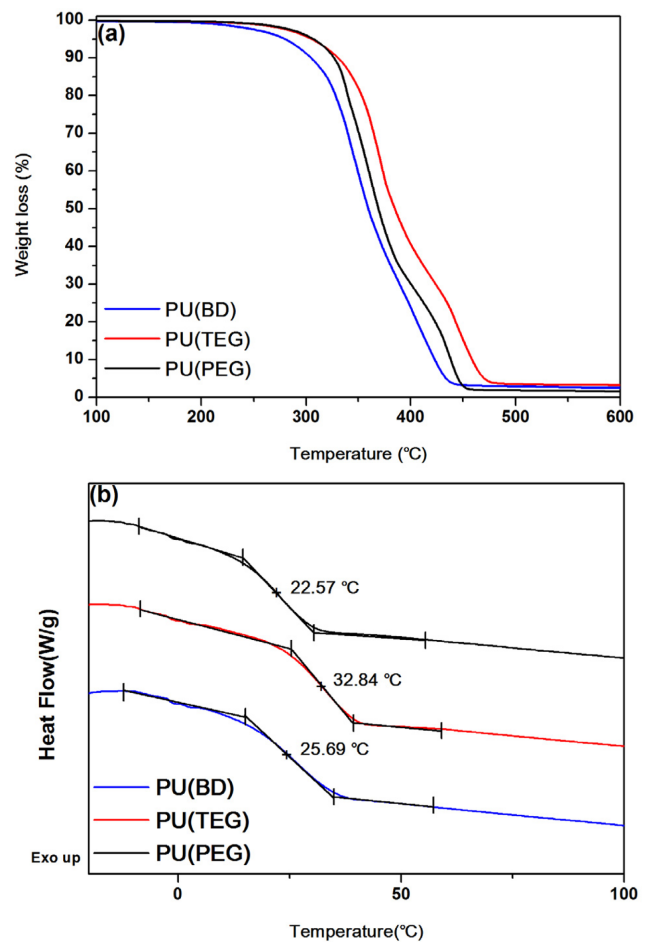
**Table 2. Formulations and Mechanical Properties of PU Films with Various Biopolyols**

Sample	Feed			NCO index	Gel content (%)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young's modulus (MPa)
	Polyol (g)	HDI (g)	DBTDL (ppm)					
PU(BD)	10.0	6.08	100	1.1	94.21±1.75	8.634±1.35	126.88±14.78	18.67±4.08
PU(TEG)	10.0	5.63	100	1.1	96.03±1.66	11.111±0.27	164.68±13.69	14.6±1.96
PU(PEG)	10.0	5.43	100	1.1	94.58±0.68	9.87±1.07	213.52±11.86	8.86±2.84

아질수록 경질의 특성을 나타내며, 물리적 강도가 증가하는 경향을 나타낸다. 그러나 수산기 값이 높은 polyol(BD)로 제조한 바이오 폴리우레탄 필름이 수산기 값이 상대적으로 작은 polyol(TEG)로 제조한 바이오 폴리우레탄 필름에 비해 인장강도가 낮은 것을 확인하였다. 이는 다른 치환체에 비해 상대적으로 짧은 분자길이를 가지고 있는 BD의 말단 수산화기는 분자길이가 긴 TEG 및 PEG의 말단 수산화기에 비해 HDI와의 반응성이 상대적으로 낮기 때문에, 폴리우레탄 반응 시 높은 분자량의 폴리우레탄을 형성하지 못하거나 또는 짧은 사슬에 의한 입체 장애(steric hindrance)에 의한 영향 등이 작용된 결과로 추정된다. 각각의 바이오 폴리올의 HDI와의 반응성을 확인하기 위해 젤 함량 실험을 통하여 가교도 정도를 확인하였다. 그 결과 PU(BD), PU(TEG), PU(PEG)순으로 각각 94.21±1.75, 96.03±1.66, 94.58±0.68%의 값을 나타내었다. 이를 통해 PU(TEG)의 가교도가 가장 높은 것으로 확인되었으며, 높은 가교도가 polyol(BD)와 polyol(TEG) 사이의 수산기 값 차이에 비해 인장강도의 물성에 좀 더 지배적인 요소를 가진다고 판단된다. 필름의 유연성을 나타내는 연신율은 PU(TEG)와 PU(PEG)가 PU(BD)에 비해 훨씬 증가된 연신율을 보유하고 있음을 알 수 있다. 이는 결사슬로서의 BD는 분자 구조가 모두 탄화수소로 구성되어 있지만, TEG 및 PEG는 분자 내 에틸렌 옥사이드 영역이 존재하기 때문에 필름의 주사슬로서 분자 거동의 자유회전, 유동성(chain mobility)을 증가시켜 필름의 연신율에 영향을 미쳤다고 판단된다. 또한 TEG에 비해 PEG는 더 많은 에틸렌 옥사이드 구조를 가지고 있기 때문에 전체 폴리우레탄 골격 구조 내에서 에틸렌 옥사이드가 주사슬로서 미치는 영향력이 TEG 보다 더 큰 것으로 판단된다.

**필름 열적 특성.** Figure 9(a) 및 (b)와 Table 3에 폴리우레탄 필름에 대한 열적 특성을 자세히 나타내었다. 원료물질인 카다놀은 분자 구조 내에 벤젠 링을 보유하고 있기 때문에, 기본적으로 높은 열적 안정성을 지니고 있는 것이 잘 알려져 있다. 이전 문헌을 통해 카다놀은 200 °C에서 분해가 시작되며 최종적으로 310 °C에서 대부분의 분해가 완료된다는 것을 알 수 있다.<sup>41,42</sup> 질소 분위기에서 TGA 분석 결과, 바이오 폴리올 기반의 폴리우레탄 역시 모두 200 °C 이전 구간에서 열적 안정성을 가지고 있다. 이후 분해 경향성은 잘 알려진 바

와 같이, PU(TEG)와 PU(PEG)는 일반적인 폴리우레탄과 유사한 형태의 두 단계의 열분해를 나타낸다.<sup>27,43,44</sup> PU(TEG)와 PU(PEG)의 경우 250 °C에서 분해가 시작되지만 PU(BD)는 200 °C에서 초기 분해가 이루어짐을 확인할 수 있다. 초기 분해온도를 기점으로 PU(BD)는 측정구간 내에서 두 단계의 분해구간을 찾기 어렵지만 PU(TEG)는 412 °C까지, PU(PEG)는 387 °C까지의 첫 번째 분해가 각각 이루어진다. 두 단계의 열분해 과정 중 첫 번째 분해는 우레탄 반응에 의해 생겨



**Figure 9.** (a) TGA curves; (b) DSC curves of PU films derived from different biopolyols.

**Table 3. Thermal Properties of PU Films with Various Biopolyols**

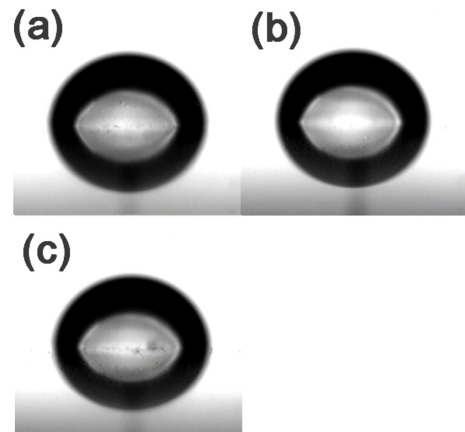
Sample	$T_{5\%}^a$ (°C)	$T_{10\%}^b$ (°C)	$T_{50\%}^c$ (°C)	Residual at 600 °C (%)	$T_g^d$ (°C)
PU(BD)	280.07	304.84	359.40	2.52	25.69
PU(TEG)	305.53	330.53	384.73	3.28	32.84
PU(PEG)	307.10	326.73	369.13	1.52	22.57

<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. <sup>d</sup>Calculated from onset temperature by universal analysis.

난 C-N 분자간의 결합이 끊어지면서 시작된 것으로 판단된다. 그 후에 PU(BD)는 436 °C, PU(PEG)는 454 °C, PU(TEG)는 483 °C까지 두 번째 열분해가 이루어진다. 이는 남아있는 카다놀 및 지방족 구조인 HDI가 전부 분해되는 구간으로 판단된다. 모든 필름은 우레탄 결합으로 인하여 기존 카다놀 대비 열적 안정성이 향상된 것을 확인할 수 있다. 각각의 열적 안정성 또한 Table 3에서 제시한 바와 같이  $T_{5\%}$ 에서 PU(BD) < PU(TEG) < PU(PEG) 순으로 분해온도 차이가 있지만,  $T_{10\%}$  이후로는 PU(BD) < PU(PEG) < PU(TEG)의 경향성을 나타낸다. PU(BD)는 분해온도 차이에 있어서 나머지 두 필름과 큰 폭을 계속 유지하며 분해가 되며 PU(TEG)와 PU(PEG)는  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$  조건에서 각각 다른 경향성 순서를 나타내지만,  $T_{5\%}$  일 때 수치상으로는 그 온도의 차가 약 1 °C 정도로 미비하다. Figure 9(a)를 보았을 때  $T_{5\%}$  이후 두 필름의 분해온도의 격차가 커지며 마지막 분해까지 PU(TEG)의 분해온도가 높은 상태의 균일한 경향을 나타낸다. 따라서 세 종류의 바이오 폴리우레탄 중 PU(TEG)가 여타 바이오 폴리우레탄에 비해 비교적 높은 열적 안정성을 보유하고 있음을 확인할 수 있다. 일반적으로 가교된 고분자는 결정을 형성하지 않으며, 가교 밀도가 낮을 경우 chain folding이 일어날 것으로 사료된다. 높은 가교도로 인해 각각의 폴리우레탄 필름의 용융온도 및 결정화온도는 DSC 측정 구간 내에서 확인할 수는 없었으며, PU(BD)는 25.69 °C, PU(TEG)는 32.84 °C, PU(PEG)는 22.57 °C에서 각각 유리전이온도가 관찰되었다. 이는 앞선 물성 측정에서 예상했던 높은 가교도에 대한 설명을 뒷받침할 수 있으며, PU(TEG)는 높은 가교도 및 수소결합으로 인해 상대적으로 높은 유리전이온도 값을 나타낸다. PU(PEG)의 경우 PU(BD)에 비해 인장강도가 높지만 PU(PEG) 내에 틸렌 옥사이드 구조에 의한 높은 유동성으로 인해 PU(BD)

보다 낮은 유리전이온도를 나타낸다. PU(TEG)와 PU(PEG)의 경우 분자 구조에 의한 유동성은 비슷하지만 상대적으로 PU(TEG)의 높은 가교도로 인한 고분자 사슬간의 강한 결합으로 사슬의 움직임이 억제되는 것으로 판단된다. 그러므로 PU(PEG)의 경우 가교도에 의한 결합력보다 분자 구조에 의한 유동성이 분자 거동에 더 높은 영향력을 미치는 것으로 생각된다.

**필름 표면 및 벌크 특성.** 접착각은 기존 코팅 또는 필름에서 표면의 특성을 파악하는 매우 중요한 요소로 사용된다. 친수성 및 소수성에 따라 각각 적용할 수 있는 분야가 달라질 수 있기 때문이다. 이에 따라 바이오 폴리올을 이용하여 만든 폴리우레탄 필름의 표면의 물에 대한 접착각 분석을 시행하였다. Figure 10과 Table 4는 각각의 폴리우레탄 필름에 따른 접착각 분석 사진 및 수치를 나타내었다. 3개의 폴리우레



**Figure 10.** Images of contact angles of (a) PU(BD); (b) PU(TEG); (c) PU(PEG) film.

**Table 4. Surface and Bulk Properties of PU Films Derived from Different Biopolyols**

Sample	Contact angle (°)	Water uptake (%)	5 wt% HCl	5 wt% CH <sub>3</sub> COOH	5 wt% NaCl
PU(BD)	84.22±1.86	1.49±0.09	III	III	III
PU(TEG)	87.99±0.98	1.65±0.32	III	III	III
PU(PEG)	87.39±0.62	3.19±0.52	III	III	III

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



탄 필름 모두 접촉각이 90°보다 작으므로 친수성에 가까운 표면 특성을 나타낸다. 그러나 PU(BD)는 PU(TEG) 및 PU(PEG)에 비해 작은 값을 나타낸다. 열분해온도 및 인장강도 등의 결과에 따라 PU(BD)는 낮은 가교도로 인해 상대적으로 약한 분자간 결합력을 갖기 때문에 동일 표면적 대비 작은 탄화수소 노출빈도를 형성하고 있으므로, PU(PEG) 및 PU(TEG)에 비해 높은 표면에너지를 띠는 것이라고 판단된다.<sup>43,45</sup>

함수량 측정을 통해 필름의 벌크 특성을 파악하였다. 각 필름의 함수량은 가교도 및 인장강도 측정과 반대로 PU(PEG)는 PU(BD)에 비해 상대적으로 큰 함수율을 가지고 있다. 이는 우레탄 내부에 존재하는 수소결합에 기인하여 나타난 결과로 판단된다. TEG와 PEG는 분자 내에 에테르 결합을 형성하고 있으므로, BD에 비해 상대적으로 수소결합을 형성할 가능성이 높다. 그로 인해 벌크 측면에서 친수성의 효과를 가진 것으로 판단하였다.

마지막으로 필름의 내화학성 실험에 대한 결과를 Table 4에 나타내었다. 각기 다른 세 필름 모두 강산, 약산 및 염도 조건 하에서 7일간 담지하였음에도 불구하고 필름의 광택이나 표면에 대하여 아무런 영향이 없는 것으로 관찰되었다. 즉, 위와 같은 조건에서 우수한 저항성을 보여주는 것으로 판단된다. 앞선 설명과 동일하게 카다놀 내에 포함되어 있는 벤젠 링과 높은 가교도에 의한 열경화성 특성이 용매의 침투를 효과적으로 차단하였기 때문에 화학적 저항성이 향상된 것으로 판단된다.<sup>43,46</sup>

## 결론

식물성 유지가 아닌 카다놀을 시작물질로 하여 에폭시화 반응을 통해 에폭시화 카다놀을 얻었으며, 이후 3종류의 치환체(BD, TEG, PEG)를 이용한 개환반응으로 1차 알코올을 가지는 바이오 폴리올을 합성하였다. 기존 카다놀 대비 약 1.5배 이상 향상된 328, 341, 369 mgKOH/g의 수산기 값을 가진 바이오 폴리올을 얻었으며, 3종류의 바이오 폴리올을 통해 바이오 폴리우레탄 필름을 제조하였다. 제조한 바이오 폴리우레탄 필름의 기계적, 열적 특성에 관하여 조사하였으며, 바이오 폴리우레탄 필름의 인장강도는 8.634±1.35에서 최대 11.111±0.27 MPa까지, 연신율은 126.88±14.78에서 213.52±11.86%까지의 값을 나타내었다. 카다놀의 독특한 분자 구조와 우레탄 결합으로 인해 제조한 바이오 폴리우레탄 필름 모두 기존 카다놀 대비 열적 안정성이 향상되었다. PU(BD)의 수산기 값이 가장 높은 값을 가지므로 상대적으로 높은 물성을 예상했으나, 알려진 바와 다르게 에틸렌옥사이드 분자 구조를 가진 PU(TEG)가 높은 가교도 및 다수의 수소결합 등을 형성하여 다른 바이오 폴리우레탄 필름에 비해 상대적으로 기계적, 열적 물성이 가장 뛰어난 것으로 확인되었다. 여

러 물성 등의 결과로 미루어 보아 바이오매스 기반의 원료인 카다놀로 제조된 바이오 폴리올은 다양한 분자 구조를 유도할 수 있으며, 이를 통한 폴리우레탄 필름의 물성 조절이 가능할 것으로 판단된다. 제조된 폴리우레탄은 필름 또는 코팅제의 형태로 산업에서 사용될 수 있을 것이라고 전망된다. 따라서 카다놀 기반의 바이오 폴리올이 석유기반의 폴리올을 대체하는 폴리올로 발전하기 위해서 지속된 연구가 필요할 것으로 판단된다.

**감사의 글:** 이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2015R1C1A1A02037458).

## 참고 문헌

1. D. Randall and S. Lee, *The polyurethanes book*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2002.
2. D. P. Pfister, Y. Xia, and R. C. Larock, *Chem. Sus. Chem.*, **4**, 703 (2011).
3. S.-Y. No, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **15**, 131 (2011).
4. Z. S. Petrović, *Polym. Rev.*, **48**, 109 (2008).
5. Y. Xia and R. C. Larock, *Green Chem.*, **12**, 1893 (2010).
6. S. Miao, P. Wang, Z. Su, and S. Zhang, *Acta Biomater.*, **10**, 1692 (2014).
7. P. Alagi and S. C. Hong, *Macromol. Res.*, **23**, 1079 (2015).
8. E. B. da Silva, M. Zabkova, J. Araújo, C. Cateto, M. Barreiro, M. Belgacem, and A. Rodrigues, *Chem. Eng. Res. Des.*, **87**, 1276 (2009).
9. Y. Yao, M. Yoshioka, and N. Shiraishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1939 (1996).
10. Y. Yan, H. Pang, X. Yang, R. Zhang, and B. Liao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1099 (2008).
11. 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).
12. H. Yeganeh and M. R. Mehdizadeh, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1233 (2004).
13. K. K. Choi, S. H. Park, K. W. Oh, and S. H. Kim, *Macromol. Res.*, **23**, 333 (2015).
14. E. Milchert, A. Smagowicz, and G. Lewandowski, *Org. Process Res. Dev.*, **14**, 1094 (2010).
15. P. D. Meshram, R. G. Puri, A. L. Patil, and V. V. Gite, *J. Coat. Technol. Res.*, **10**, 331 (2010).
16. H. Pawlik and A. Prociak, *J. Polym. Environ.*, **20**, 438 (2012).
17. A. S. A. Hazmi, M. M. Aung, L. C. Abdullah, M. Z. Salleh, and M. H. Mahmood, *Ind. Crops Prod.*, **50**, 563 (2013).
18. V. H. R. de Souza, S. A. Silva, L. P. Ramos, and S. F. Zawadzki, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **89**, 1723 (2012).
19. P. Tran, D. Graiver, and R. Narayan, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **82**, 653 (2005).
20. I. Cvetković, J. Milić, M. Ionescu, and Z. S. Petrović, *Hem. Ind.*,

- 62, 319 (2008).
21. A. Guo, D. Demydov, W. Zhang, and Z. S. Petrovic, *J. Polym. Environ.*, **10**, 49 (2002).
  22. H. Dai, L. Yang, B. Lin, C. Wang, and G. Shi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **86**, 261 (2009).
  23. D. Ji, Z. Fang, W. He, Z. Luo, X. Jiang, T. Wang, and K. Guo, *Ind. Crops Prod.*, **74**, 76 (2015).
  24. M. A. Mosiewicki, P. Rojek, S. Michałowski, M. I. Aranguren, and A. Prociak, *J. Appl. Polym. Sci.*, 132 (2015).
  25. C. Zhang, S. A. Madbouly, and M. R. Kessler, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 1226 (2015).
  26. C. S. Wang, L. T. Yang, B. L. Ni, and G. Shi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 125 (2015).
  27. X. Kong, G. Liu, and J. M. Curtis, *Eur. Polym. J.*, **48**, 2097 (2012).
  28. J. Liu, R. Liu, X. Zhang, Z. Li, H. Tang, and X. Liu, *Prog. Org. Coat.*, **90**, 126 (2016).
  29. B. Rao and A. Palanisamy, *Eur. Polym. J.*, **49**, 2365 (2013).
  30. M. Kathalewar, A. Sabnis, and D. D'Melo, *Prog. Org. Coat.*, **77**, 616 (2014).
  31. F. Jaillet, E. Darroman, A. Ratsimihety, R. Auvergne, B. Boutevin, and S. Caillol, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **116**, 63 (2014).
  32. M. Sultania, J. Rai, and D. Srivastava, *Eur. Polym. J.*, **46**, 2019 (2010).
  33. K. I. Suresh and V. S. Kishanprasad, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 4504 (2005).
  34. K. I. Suresh, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **1**, 232 (2012).
  35. C. Fu, J. Liu, H. Xia, and L. Shen, *Prog. Org. Coat.*, **83**, 19 (2015).
  36. L. K. Hong, R. M. Yusop, N. Salih, and J. Salimon, *Malays. J. Anal. Sci.*, **19**, 144 (2015).
  37. B. Ni, L. Yang, C. Wang, L. Wang, and D. E. Finlow, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **100**, 239 (2010).
  38. Z. Lozada, G. J. Suppes, Y. C. Tu, and F. H. Hsieh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 2552 (2009).
  39. Y. Guo, J. H. Hardesty, V. M. Mannari, and J. L. Massingill, Jr., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **84**, 929 (2007).
  40. K. Dusek, M. Spirkova, and I. Havlicek, *Macromolecules*, **23**, 1774 (1990).
  41. A. Greco, D. Brunetti, G. Renna, G. Mele, and A. Maffezzoli, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 2169 (2010).
  42. S. Ravichandran, R. M. Bouldin, J. Kumar, and R. Nagarajan, *J. Clean. Prod.*, **19**, 454 (2011).
  43. S. D. Rajput, D. G. Hundiware, P. P. Mahulikar, and V. V. Gite, *Prog. Org. Coat.*, **77**, 1360 (2014).
  44. S. Gopalakrishnan, *Bull. Mater. Sci.*, **35**, 243 (2012).
  45. Y. Lu, L. Tighzert, F. Berzin, and S. Rondot, *Carbohydr. Polym.*, **61**, 174 (2005).
  46. F. Zafar, E. Sharmin, S. Ashraf, and S. Ahmad, *Carbohydr. Polym.*, **92**, 2538 (2004).