

바이오매스 자원을 활용한 바이오폴리올, 바이오이소시아네이트 및 바이오폴리우레탄 제조

조윤주 · 최성희 · 이은열[†]

경희대학교 공과대학 화학공학과
(2013년 7월 14일 접수, 2013년 7월 26일 심사, 2013년 8월 12일 채택)

Production of Biopolyols, Bioisocyanates and Biopolyurethanes from Renewable Biomass

Yoon Ju Jo, Sung Hee Choi, and Eun Yeol Lee[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Kyung Hee University, Gyeonggi-do 446-701, Korea
(Received July 14, 2013; Revised July 26, 2013; Accepted August 12, 2013)

화석 연료의 고갈 및 온실가스 배출문제로 인해 보다 환경 친화적인 바이오매스 유래의 고분자 생산에 대한 연구가 진행되고 있다. 폴리우레탄은 -OH 화합물과 -NCO 화합물의 중합반응에 의해 생성된 우레탄(-NHCOO-) 결합을 포함하는 고분자 화합물을 통칭하며 자동차, 건축, 화학 분야에서 가장 광범위하게 사용된다. 폴리우레탄의 원료인 폴리올과 이소시아네이트는 식물성 천연유지, 셀룰로오스, 리그닌 등 재생 가능한 바이오매스로부터 생산이 가능하다. 식물성 천연유지 유래의 바이오폴리올은 이미 상업적 규모로 생산되고 있다. 본 총설은 다양한 바이오매스로부터 바이오폴리올, 바이오이소시아네이트, 이소시아네이트 대체화합물 관련 최신 기술개발 동향 및 이를 기반으로 합성된 바이오폴리우레탄의 특성을 평가하고, 바이오폴리우레탄의 응용분야와 함께 전망을 분석하였다.

The shortage of fossil fuel and problem of greenhouse gas exhaustion drive the production of biopolymer in an environment-friendly manner. Polyurethane is a polymer formed by reacting an isocyanate (-NCO) with a polyol (-OH) to form urethane link (-NHCOO-). Polyurethane is one of the most widely used polymers in automobile, construction and chemical industries. Two monomers for the polymerization of polyurethane, polyols and isocyanates, can be produced from renewable biomass such as plant oil, cellulose, lignin and etc. Biopolyol production from plant oil has already been implemented in commercial-scale production. In this paper, recent progresses on bio-based approaches on the production of biopolyols, bioisocyanates and bio-substituent or isocyanate from bio-feedstock are reviewed alongside polymerization and characterization of biopolyurethane for industrial applications.

Keywords: biopolyol, bioisocyanate, biopolyurethane, renewable biomass, bio-feedstock

1. 서 론

산업이 발달하고 인구가 증가함에 따라 에너지 수요가 지속적으로 증가하고 있다. 현재 가장 많이 사용되는 에너지 자원인 석유, 천연가스 등은 에너지 수요를 안정적으로 뒷받침하지 못하고 있으며, 이산화탄소 배출 등과 같은 환경오염과 한정된 에너지 자원 고갈이라는 큰 문제점을 안고 있다. 특히 석유 자원의 경우 약 2050년 이후 고갈될 것으로 예측되고 있다[1]. 따라서 전통적인 에너지 자원을 대체하고 지속가능한 에너지 개발에 대한 관심이 증가하고 있으며, 다양한 신재생에너지가 개발되고 있다.

신재생에너지로 바이오매스를 이용한 바이오에탄올 또는 바이오디젤

등 바이오연료 및 화합물 제조에 대한 연구개발이 주목을 받고 있다[2]. 이는 바이오매스를 이용한 바이오연료가 교통수송용 연료를 대체할 가장 현실적이고 경제적인 대안이기도 하고, 바이오연료 외에도 석유화학 산업에 필요한 바이오화합물을 바이오매스로부터 제조할 수 있기 때문이다[3,4]. 전분·당질계, 목질계 또는 해조류 등의 바이오매스로부터 화학적 및 생물학적 방법을 이용하여 다양한 platform chemicals을 제조할 수 있으며, 이를 바탕으로 1, 2단계 더 전환시키면 가격경쟁력 있는 범용 화합물을 제조할 수 있을 것으로 기대되고 있다[5]. 특히 다양한 고분자 물질을 합성하기 위한 바이오매스 유래 단량체를 제조하는 기술 개발은 온실가스 배출량이 가장 많은 산업 중 하나인 석유 화학 산업을 바이오화학산업으로 전환시키고자하는 원동력이 되고 있다[6].

폴리우레탄은 6대 합성고분자 중의 하나이며, 물성이 우수하고 적용 분야가 광범위한 플라스틱 제품군으로 바이오매스를 이용한 바이오폴리우레탄 제조 기술 개발이 활발히 진행되고 있다[7]. 폴리우레탄은 폴리올(-OH 화합물)과 이소시아네이트(-NCO 화합물)의 중합반응에 의해 생성된 우레탄(-NHCOO-) 결합을 포함하는 고분자 화합물을 통

[†] Corresponding Author: Kyung Hee University
Department of Chemical Engineering, College of Engineering
Seocheon-dong, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 446-701, Korea
Tel: +82-31-201-3839 e-mail: eunylee@khu.ac.kr

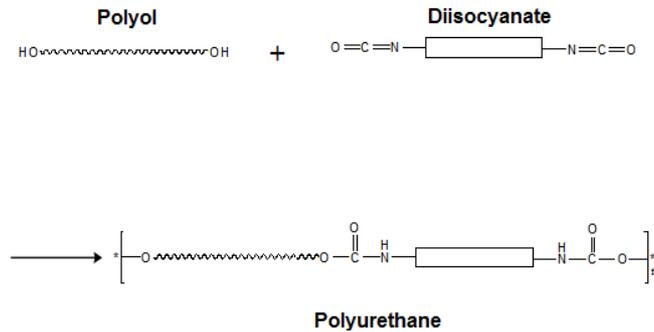


Figure 1. General scheme of polymerization of polyurethane from polyol and diisocyanate.

칭한다(Figure 1). 폴리올로는 프로필렌 옥사이드(propylene oxide, PO)와 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide, EO)가 주로 사용되고 있으며, 이소시아네이트로는 메틸렌 디이소시아네이트(methylene diisocyanate, MDI), 톨루엔 디이소시아네이트(toluen diisocyanate, TDI), 4-40-메틸렌다이사이클로헥실 디이소시아네이트(4-40-methylenedicyclohexyl diisocyanate, hydrogenated MDI), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(hexamethylene diisocyanate, HDI) 등이 커플링 에이전트로 사용되고 있다[7,8]. 폴리우레탄은 주로 연질 폼(foam)과 경질 폼으로 사용되고 있으며, 자동차, 건축 내장재, 전자 제품, 포장재, 가구, 의류 등 산업용품에서 생활용품에 이르는 다양한 제품의 소재로 활용되고 있다. 특히 각종 쿠션재, 흡음, 단열, 접착제 등으로의 활용 측면에서 다른 고분자 소재에 비해 뛰어난 장점이 있다.

현재 폴리우레탄 산업은 석유에서 유래한 폴리올과 이소시아네이트를 원료로 사용하고 있기 때문에 석유 의존도가 높다는 문제점이 제기되고 있으며 석유 유래의 폴리올과 이소시아네이트가 유가 변화에 따라 가격이 불안정하다는 단점이 있다. 따라서 보다 환경 친화적이며 지속가능한 바이오매스 자원을 이용한 바이오폴리올과 바이오이소시아네이트의 개발 필요성이 증가하고 있다. 또한 이소시아네이트의 경우 4,40-메틸렌다이아민, 2,4-다이아미노톨루엔 등과 같은 가수분해 산물이 암이나 간염을 일으키는 등 생체 적합성이 낮은 물질이다. 따라서 유독한 성분 발생이 없는 친환경적 커플링 에이전트로서의 이소시아네이트 대체 화합물 개발도 요구되고 있다[9].

최근에는 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 식물성 천연 유지를 포함하여 다양한 바이오매스를 활용하여 바이오폴리올 및 바이오이소시아네이트 단량체를 제조하는 기술개발이 활발히 진행되고 있으며, 이들을 이용한 바이오폴리우레탄 합성 기술도 개발되고 있다. 본 총설은 다양한 바이오매스로부터 바이오폴리올, 바이오이소시아네이트, 이소시아네이트 대체화합물 및 바이오폴리우레탄 제조 관련 최신 기술개발 동향을 분석하고, 바이오폴리우레탄의 응용분야와 함께 전망을 분석하였다.

2. 바이오매스를 이용한 바이오폴리올 제조

2.1. 식물성 천연유지로부터 바이오폴리올 합성

현재 사용되고 있는 석유계 PO나 EO의 많은 부분을 바이오폴리올로 대체할 수 있다. 바이오폴리올을 사용하여 폴리우레탄을 합성하면 건조중량 당 70% (w/w)까지 바이오매스 유래의 환경 친화적 단량체를 사용할 수 있다는 장점이 있다. 바이오폴리올은 식물성 천연유지, 셀룰로스(cellulose) 및 리그닌(lignin) 등의 목질계 바이오매스, 폐 글

리세롤 등을 이용하여 제조할 수 있다.

식물성 천연유지로 피마자유(castor oil), 대두유(soy bean oil), 채종유(rapeseed oil) 등을 주로 사용하며, 식물성 천연유지는 글리세롤(glycerol) 한 분자에 세 개의 지방산이 결합된 트리글리세라이드(triglyceride)로 이루어져 있다. 피마자유의 주성분인 ricinoleic acid는 이미 수산기(hydroxyl group, -OH)를 포함하고 있으며, 트리글리세라이드 1분자당 약 2.7개의 수산기가 존재하고 있다. 따라서 다른 식물성 천연유지보다 먼저 바이오폴리올로 개발되었으며, 이를 이용한 폴리우레탄 합성도 많이 시도되었다[10]. 피마자유 내의 수산기는 트리글리세라이드 분자에 전체적으로 분포되어 있기 때문에 가교결합 구조를 형성할 수 있어 좋은 기계적 특성을 갖는 폴리우레탄을 합성할 수 있다.

Ricinoleic acid를 포함하고 있지 않은 대부분의 식물성 천연유지를 바이오폴리올로 사용하기 위해서는 수산기를 첨가하는 단계를 거쳐야 한다. 대부분의 식물성 천연유지 기반의 바이오폴리올은 에폭시화(epoxidation)/개환반응(ring opening)을 이용한 공정을 통해 생산되어진다(Figure 2). 첫 단계 공정에서는 식물성 천연유지의 탄소 이중결합을 과산화수소와 아세트산 또는 포름산으로부터 과산을 생성시킴으로써 에폭시화를 시킨다. 이 방법을 이용하면 약 75~90%의 수율로 에폭시화 유지를 제조할 수 있다[7]. 다음 단계에서는 에폭사이드 개환반응을 위해 몇몇 양성자 공여체가 사용되어 지는데, 양성자 공여체로서 알코올을 주로 사용한다. n-부탄올, n-프로판올 등 여러 가지 알코올을 사용할 수 있지만, 낮은 가격, 분자량, 끓는점을 가지는 메탄올을 가장 선호하며, 이때 촉매로서 fluoroboric acid를 주로 사용한다[11]. 에폭시화 공정을 통해 생성된 수산기는 2차 알코올로써 1차 알코올에 비해 이소시아네이트와의 반응성이 낮다는 단점이 있지만, 공정이 비교적 간단하고 가격 경쟁력이 높기 때문에 현재 가장 선호하는 방법이다[12].

에폭시화 방법을 통해 합성한 폴리올과 원래 수산기를 가지고 있는 피마자유는 2차 알코올로 이루어져 있으므로 이를 이소시아네이트와의 반응성이 좋은 1차 알코올로 개질시킬 필요가 있다. 이러한 개질방법으로는 전이에스테르화 반응(transesterification)이 있으며 식물성 천연유지를 다양한 폴리올과 전이에스테르화시킴으로써 바이오폴리올을 제조할 수 있다[13,14]. 글리세롤은 전이에스테르화 반응에 가장 많이 사용되는 폴리올이며, 바이오폴리올로 사용할 수 있는 모노글리세라이드를 한 번의 반응으로 제조할 수 있다[15]. 하지만 글리세롤의 경우 β -hydrogens의 존재로 인해 높은 온도에서 쉽게 분해되는 단점이 있어 trimethylolpropane 혹은 pentaerythritol을 폴리올로 사용한다[16]. 전이에스테르화 반응에는 염기촉매를 주로 사용하나, Bhabhe 등은 리파제(lipase)와 같은 생촉매를 이용하여 전이에스테르화 반응을 진행하여 폴리올을 생성 및 우레탄 오일을 합성하였다[17]. Diethanolamine과 식물성 천연유지와는 amidation 반응을 통해서도 diethanol fatty amide를 얻을 수 있다. Lee 등은 팜유와 diethanolamine의 amidation 반응을 통해 diethanolamide를 생성하였고 이를 이용하여 경질 폴리우레탄을 합성하였다[18]. 하이드로포밀화(hydroformylation)방법은 에폭시화 방법과 마찬가지로 탄소 이중결합에 하이드로포밀화를 시킨 다음 수소첨가(hydrogenation)반응을 통해 수산기를 도입하는 방법이다. 에폭시화 방법과 마찬가지로 수산기가 지방산사슬 중간에 생성되긴 하나 2차 알코올이 아닌 1차 알코올이 생성되므로 이소시아네이트와의 반응성이 더 높다는 장점이 있다[19]. 오존분해(ozonolysis)를 통한 방법은 오존(O₃)을 이용하여 탄소 이중결합을 절단한 다음 수소첨가를 통해 수산기를 도입하는 방법이다[20]. 이 방법으로 생성된 수산기는 탄소사슬 말단에 1차 알코올을 형성하지만 이중결합을 절단하여

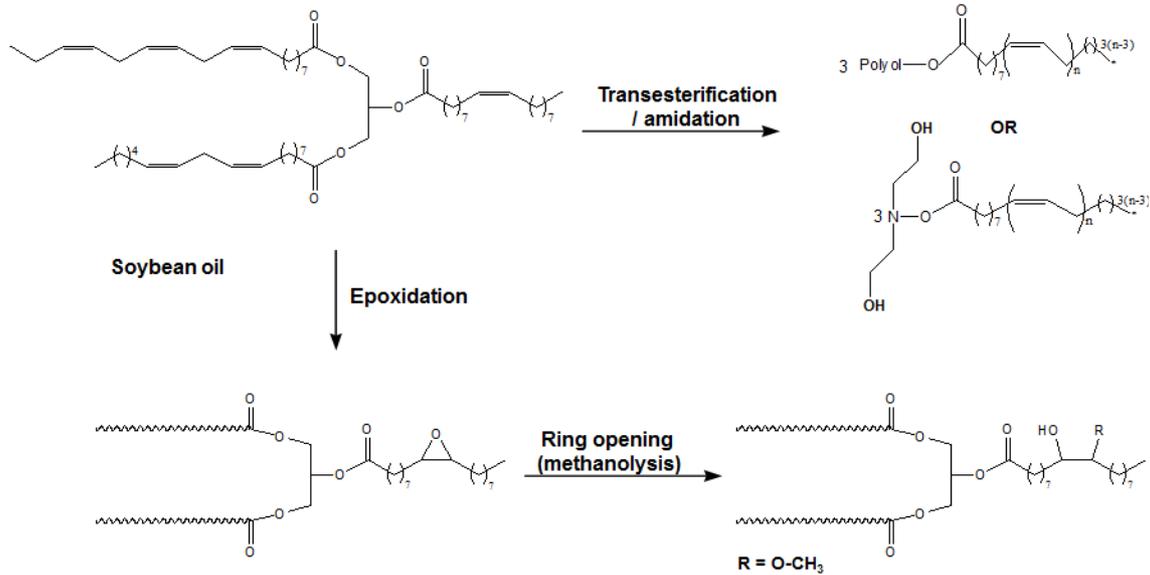


Figure 2. Preparation of biopolyol from soybean oil by epoxidation/methanolysis, transesterification or amidation.

수산기를 도입하므로 다른 방법들에 비해 폴리올의 사슬이 짧다는 단점이 있다.

2.2. 목질계 바이오매스로부터 바이오폴리올 제조

식물성 천연유지 등 1세대 바이오매스 이외에도 2세대 바이오매스인 목질계 바이오매스(lignocellulosic biomass)를 이용한 바이오폴리올 제조도 가능하다. 목질계 바이오매스는 주로 cellulose, hemicellulose와 lignin으로 이루어져 있다. 목질계 바이오매스는 1세대 바이오매스의 문제점인 식량 공급과 직접적 경쟁이 없다는 장점이 있지만 리그닌으로 인해 전처리 공정이 까다롭다는 단점이 있다. 하지만 목질계 바이오매스를 액화시키는 공정이 개발되어 이를 다양한 화합물 제조에 활용할 수 있는 방법이 있다[21]. 액화 공정을 통해 cellulose, hemicellulose와 lignin을 저 분자량의 물질로 전환시키면 높은 반응성을 갖게 되므로 다양한 방면에 유용하게 이용할 수 있다. 일반적으로 액화공정은 유기 용매(phenols 또는 polyhydric alcohols) 상에서 촉매 없이 180~250 °C 정도의 높은 온도로 진행하거나 산 또는 염기 촉매(organic 또는 inorganic)를 사용하여 120~180 °C에서 이루어진다[22-24]. 바이오폴리올은 목질계 바이오매스로부터 연속적인 solvolysis와 hydroxyalkylation 반응을 통해 합성할 수 있다. Dioxane 등 다양한 용매를 이용한 목질계 바이오매스의 액화공정에 대한 연구 결과가 보고되었다[25,26]. 페놀은 리그닌 함량이 높은 목질계 바이오매스를 액화시키는데 효과적이기 때문에 액화공정에서 사용되기도 한다[27]. 하지만 액화공정 후 생성된 산물에서 추가적으로 페놀을 제거하는 공정이 필요하며 이는 비용이 많이 들고 환경오염을 야기하는 등 문제가 있다. Dioxane은 리그닌을 녹여내는데 적합한 용매로서 dioxane과 극성 용매(메탄올, 에탄올 또는 에틸렌글리콜)를 혼합하여 액화공정의 용매로 사용할 경우 약간의 물이 존재할 때 유기 황산 촉매 하에서 페놀 없이도 액화공정을 진행할 수 있다. 이 공정을 통해 95% 액화 수율을 얻을 수 있었다. 특히 polyhydric alcohol (글리세롤 또는 PEG400 등)을 이용한 액화공정으로 제조한 바이오폴리올을 사용하여 바이오폴리우레탄을 제조하면 기존의 상업화된 폴리우레탄과 비슷한 특성을 얻을 수 있다는 장점이 있다[28,29]. 밀짚, 건조 증류 곡물(dried distiller grain, DDG), 옥수수 대로부터 바이오폴리올을 합성하고, 이를 이용하여 바이오폴리우레탄

을 합성한 결과가 보고되었다[30-32]. 하지만 이 공정은 목질계 바이오매스 1 파운드당 ethylene glycol이나 ethylene carbonate와 같은 석유자원 유래의 용매가 약 4파운드가 필요하다는 문제가 제기되고 있다[33].

2.3. 폐 글리세롤(Glycerol, Glycerine)을 이용한 바이오폴리올 제조

폐 글리세롤은 바이오디젤을 제조할 때 생성되는 부산물이다. 10 kg의 바이오디젤이 생산될 때마다 약 1 kg의 폐 글리세롤이 생성된다. 현재 폐 글리세롤은 메탄올, 지방산, soap, salt, 촉매 잔여물과 같은 불순물로 인해 경제적 가치가 1 kg당 0.1달러 정도로 매우 작다. 폐 글리세롤을 정제·판매할 수도 있지만 이는 추가적 공정과 비용이 들어가는 것에 비해 비교적 큰 경제적 이익을 얻을 수 없으므로 좋은 방법이 아니다. 따라서 이를 활용한 부가가치가 높은 화합물 제조가 요구되고 있다[34]. Wang 등은 부분적으로 정제한 폐 글리세롤을 사용하여 옥수수대를 액화하여 바이오폴리올을 제조하였다[35]. 옥수수대 질량 대비 폐 글리세롤 용매의 비율이 증가함에 따라 액화공정 수율이 증가하였다. 생산된 바이오폴리올의 수산기(hydroxyl number)는 270~310 mg KOH/g에 달하였으며, 생성된 바이오폴리올은 폴리우레탄 폼 생산에는 적합하지 않았다. Li 등은 촉매 하에 폐 글리세롤과 목질계 바이오매스로부터 바이오폴리올을 제조하는 한 단계 공정(one-pot process)을 개발하였다[36]. 우선 폐 글리세롤과 바이오매스를 촉매와 함께 반응기에 넣고 대기압에서 열을 가한다. 반응기가 지정된 온도에 도달한 후에는 폐 글리세롤은 촉매 하에서 바이오매스와 반응하여 바이오폴리올이 생성된다. 가열 반응공정 동안 메탄올은 약 100 °C에서 증류 시스템을 통해 회수되는데, 이는 바이오디젤 생산에 재사용 가능하다. 반응 종료 후 바이오폴리올을 필터를 이용하여 불순물을 제거하면, 경질 혹은 연질 폴리우레탄을 합성하기 위한 바이오폴리올이 제조된다. 이 방법의 바이오폴리올 수율은 80~95%에 이르며, 전환수율은 액화공정에서의 바이오매스와 용매의 비율에 영향을 받을 뿐만 아니라 바이오디젤 제조공정에서 나온 폐 글리세롤이 포함하고 있는 메탄올(바이오디젤을 제조하기 위하여 사용한 acyl acceptor)의 농도에 영향을 받는다. 따라서 바이오디젤 제조 시 조건 변동에 따른 폐 글리세롤의 조성 변화로 인하여 일정한 품질과 특성

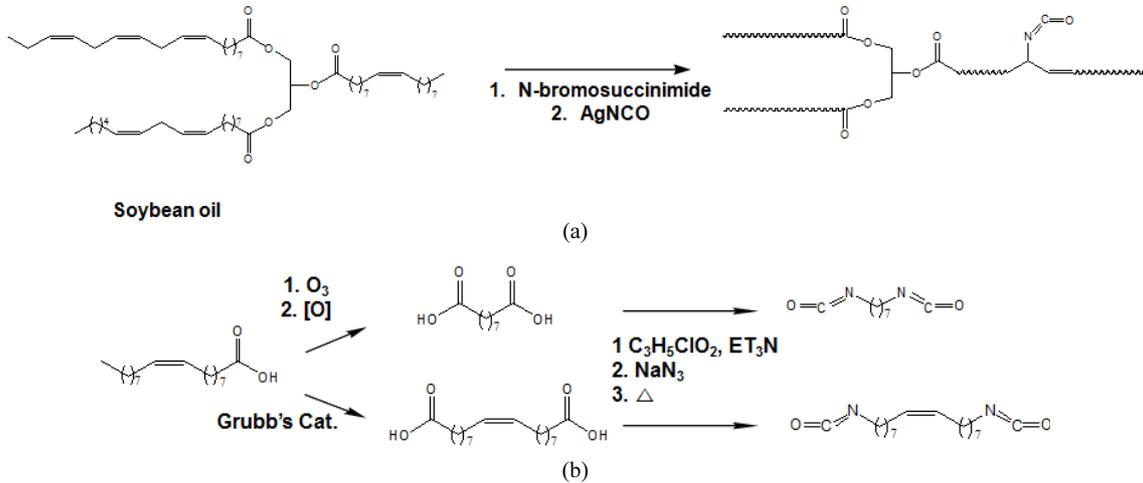


Figure 3. Preparation of linear diisocyanates from vegetable oil using (a) AgNCO (b) Curtius rearrangement (modified from reference 7).

을 갖는 바이오 폴리올을 제조하기가 어려울 수 있다. 이러한 폐 글리세롤의 문제점을 극복하면, 바이오디젤 생산 잔여물의 처리 비용을 절감할 수 있고, 폐 글리세롤의 부가가치를 높일 수 있으므로 바이오 폴리올 제조 상업화뿐만 아니라 바이오디젤 산업의 가격 경쟁력도 향상시킬 수 있을 것이다[34].

2.4. 석유화학 폴리올과 비교한 바이오폴리올의 주요 물성 특성

바이오폴리올의 물성은 제조에 사용된 바이오매스의 종류에 따라 달라진다. 일반적으로 피마자유, 야자유 등은 연질 및 경질폴리우레탄 합성용 폴리올 제조에 사용되며, 대두유의 경우 연질 폴리우레탄용 폴리올 제조에 사용된다. 현재 제조되고 있는 바이오매스를 기반으로 한 바이오폴리올을 이용한 폴리우레탄 제품의 품질은 PO나 EO를 이용한 제품 보다 물성이 다소 떨어지는 문제점이 있다[37]. 특히 식물성 천연유지 유래의 바이오폴리올을 이용하여 폴리우레탄을 합성하는 경우, 유리전이 온도가 약 30 °C 정도로 낮아 따뜻한 환경에서는 견고성이 떨어진다는 단점이 있다[38]. 폐 글리세롤을 이용하여 바이오폴리올을 제조하는 경우 폐 글리세롤에 있는 불순물로 인해 수산가가 낮고 점성이 높다는 단점이 있다[39].

2.5. 상업화 동향

바이오매스를 이용한 바이오폴리올 제조기술 개발이 활발히 이루어지고 있는 만큼 국내외적으로 상업화 된 바이오폴리올 제품이 출시되어 있다. 국외에서는 BASF에서 피마자유를 이용한 폴리올 제품을 출시하였고, Dow (미국)와 Cargill (미국)에서는 대두유 기반의 바이오폴리올을 출시하였다. 이외에도 Maskimi (말레이시아)에서는 팜유 기반의 바이오폴리올, Bayer (독일)에서는 기존의 식물성 천연 유지 외에 목질계 바이오매스를 이용한 바이오폴리올 상품을 출시하였다. 국내에서는 KTX 케미칼(사)가 피마자유를 이용하여 바이오폴리올을 제조했고 상품화하였다.

3. 바이오매스로부터 바이오이소시아네이트 제조

3.1. 식물성 천연유지를 이용한 바이오이소시아네이트 제조기술 개발

바이오매스를 이용한 폴리올 또는 디이소시아네이트를 제조하는 연구는 많이 이루어지지 않고 있다. 산업용에서 사용되는 이소시아네이트는 2,4-톨루엔디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트

등 방향족인데 비해 식물성 천연유지 기반의 이소시아네이트는 본질적으로 지방족 화합물이다. 폴리우레탄의 폼을 형성할 때에 매우 높은 반응성이 요구되는데, 지방족 디이소시아네이트는 방향족 디이소시아네이트보다 반응성이 떨어진다는 단점이 있다. 응용측면에서는 지방족 디이소시아네이트를 활용한 폴리우레탄은 대부분 코팅에 사용한다.

산업적으로 석유 유래의 이소시아네이트는 1차 아민의 phosgenation 반응에 의해 만들어 지는데, 식물성 천연유지는 이 반응이 쉽게 이루어지지 않으므로 이소시아네이트를 도입하는 다른 방법이 필요하다. 가장 상업화된 방법으로는 N-브로모석신이미드(N-bromosuccinimide), AgNCO와의 반응을 통해 트리글리세라이드에 이소시아네이트를 도입하는 방법이다. 먼저 트리글리세라이드가 N-브로모석신이미드와 반응하면 아릴기가 반응성이 큰 브롬으로 개질되고, 이를 AgNCO와 반응시키면 이소시아네이트기를 포함하는 트리글리세라이드로 전환된다(Figure 3(a)). 이 반응을 통해 트리글리세라이드 당 약 2.1개의 이소시아네이트기가 생성된다. 이 공정은 AgNCO의 사용으로 인해 공정비용이 매우 비싸다는 단점을 갖지만, 은과 결합한 이소시아네이트의 질소가 산소보다 높은 반응성을 갖게 한다는 장점이 있으며 사용된 은은 재사용이 가능하다(Figure 3(a))[40].

바이오이소시아네이트를 합성하는 또 다른 방법은 코르티우스 전위반응을 통하여 oleic acid로부터 선형 디이소시아네이트를 합성하는 것이다. 먼저 불포화 지방산인 oleic acid를 오존을 이용하여 탄소 이중결합을 절단한 후 알데하이드의 산화반응을 통해 선형 diacid인 azelaic acid를 생성한다. 다음 단계에서 생성된 azelaic acid를 아지드화 나트륨과의 반응을 통해 아실 아지드로 전환시키고 이를 가열하면 아실아지드가 이소시아네이트로 분해됨으로써 1,7-헵타메틸렌 디이소시아네이트가 제조된다(Figure 3(b))[41,42].

3.2. 리그닌을 이용한 바이오이소시아네이트 제조

리그닌은 화학적인 공정을 통해 종이를 생산할 때 cellulose fiber로부터 용해과정을 통해 분리되며, 이러한 공정을 통해 매년 미국에서 생산되는 lignin의 양은 2400만 톤에 육박한다. 바이오이소시아네이트를 합성하는 공정에서 리그닌을 이용하여 이소시아네이트를 합성할 경우 식물성 천연유지에서는 합성할 수 없었던 방향족 디이소시아네이트의 합성이 가능하다. 리그닌을 이용한 이소시아네이트 합성에 관한 연구를 활발히 진행한다면 기존의 바이오매스 유래의 이소시아네

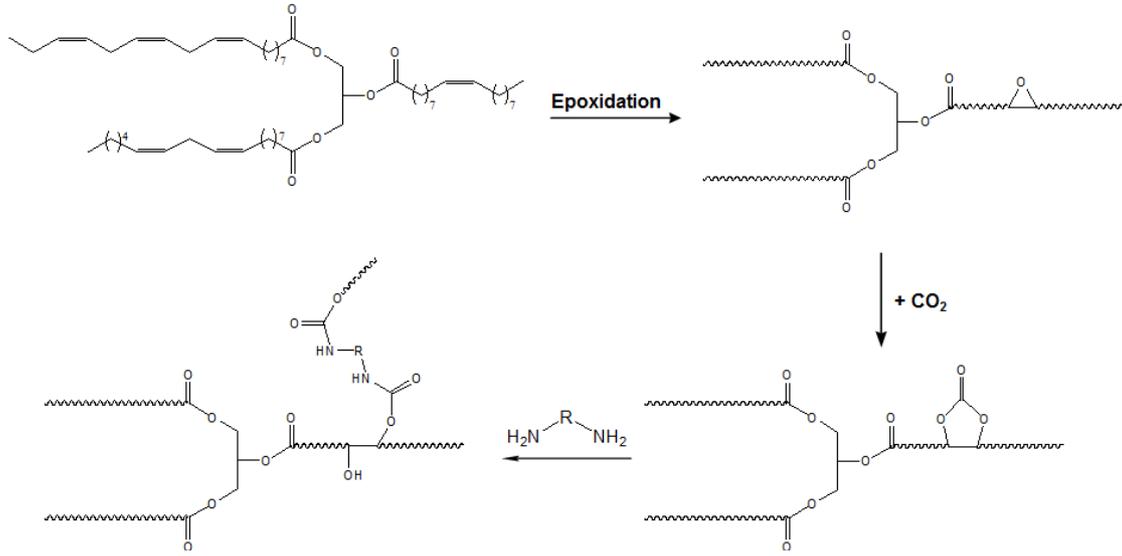


Figure 4. Reaction of five-membered cyclic carbonated soybean oil with a amine for polymerization of biopolyurethane via a non-isocyanate route (modified from reference 7 & 45).

이트가 지방족 이소시아네이트에 국한된다는 문제점을 극복할 수 있을 것이다. Glasser 등은 리그닌과 비슷한 구조를 갖는 화합물인 vanillic acid 유도체, tetralin dicarboxylic anhydride 유도체와 styrene-maleic anhydride copolymer 유도체로부터 sodium azide pathway 및 hydrazide pathway 방법을 통해 방향족 디이소시아네이트의 합성을 시도하였다[43]. Sodium azide pathway는 free acid를 thionylchloride와 반응시켜 acyl chloride를 형성한다. 이를 아지드화 나트륨과 반응시킨 후 가열하면 코르티우스 전위반응에 의해 이소시아네이트가 합성된다. Hydrazide pathway는 황산촉매 하에 유도체를 무수 메탄올과 반응시켜 hydrazide를 생성한다. 생성된 hydrazide를 질산과 반응시킨 후 가열하면 코르티우스 전위반응에 의해 이소시아네이트가 합성된다. 위 두 공정을 통해 vanillic acid 유도체와 styrene-maleic anhydride copolymer 유도체의 경우 성공적으로 이소시아네이트가 합성되었지만, tetralin dicarboxylic anhydride 유도체의 경우 반응물이 안정한 free acid를 형성하지 못하여 이소시아네이트가 합성되지 않았다. 리그닌 유래의 디이소시아네이트를 합성하는 다른 방법으로는 리그닌 유래의 폴리올을 hexamethylene diisocyanate (HDI)로 capping하여 방향족 이소시아네이트를 합성하는 방법이다. 이 방법은 여러 단계를 거쳐 이소시아네이트를 합성하는 sodium azide pathway와 hydrazide pathway에 비해 매우 간단하다는 장점이 있다.

4. 바이오매스 기반의 이소시아네이트를 사용하지 않는 바이오폴리우레탄 제조법

4.1. AB-타입 자기중합 단량체를 이용한 폴리우레탄 합성

이소시아네이트가 가지고 있는 여러 문제로 인해 이소시아네이트를 사용하지 않고 폴리우레탄을 합성하는 방법이 개발되고 있다. 이를 위하여 식물성 천연유지 기반의 AB-타입 자기중합 단량체를 합성한 연구 결과가 최근에 보고되었다[44]. AB-타입 단량체를 이용한 자기중합 반응을 이용하면 이소시아네이트 없이 폴리우레탄을 합성할 수 있다. Palaskar 등은 AB-타입 단량체로서 수산기와 아지드기를 기능기로 가지고 있는 단량체, 수산기와 메틸 카바메이트기를 작용기로 가지고 있는 단량체를 이용하여 폴리우레탄을 합성하였다.

AB-타입 단량체 제조에는 oleic acid와 ricinoleic acid를 메탄올과의 에폭시화/개환반응을 통해 수산기를 도입하여 사용하였다. 먼저 수산기와 아지드기를 작용기로 가지고 있는 단량체의 경우, 수산기가 있는 선형 지방산을 아지드화 나트륨과 반응하여 아실 아지드를 형성시키고, 가열하여 아실 아지드를 이소시아네이트로 분해시켜 제조하였다. 다음으로 수산기와 메틸 카바메이트기를 작용기로 가지고 있는 단량체의 경우 앞에서 언급한 아실 아지드를 메탄올과 가열반응을 통해 합성하였다[8].

이렇게 만들어진 AB-타입 자기중합 단량체를 이용하여 폴리우레탄을 합성하였고 mass spectrum 및 DSC (Differential scanning calorimetry method) 등을 이용하여 그 특성을 분석하였다. 상용화된 폴리우레탄과 같이 soft segment와 hard segment로 인해 두 개의 유리전이온도가 관찰되었고, 같은 원료로부터 제조된 서로 다른 AB-타입 자기중합 단량체를 이용해 합성한 폴리우레탄은 거의 같은 유리전이온도를 갖는 것을 확인하였다. 하지만 폴리우레탄 중합반응 시 macrocycle의 형성으로 인해 생성된 폴리우레탄의 분자량이 비교적 낮다는 단점이 있었다[44].

4.2. Cyclic Carbonate와 Amine을 이용한 폴리우레탄 합성법

Five-membered cyclic carbonate와 아민의 개환반응을 통해 이소시아네이트를 원료로 하지 않고 폴리우레탄을 합성할 수 있다. Tamami 등은 식물성 천연유지에 도입한 에폭시기에 tetrabutylammonium bromide를 촉매로 하여 이산화탄소 첨가반응을 통해 카보네이트기를 도입하고, ethylenediamine (ED), hexamethylenediamine (HMD) 및 tris(2-aminoethyl)amine (TA)와 같은 2차 혹은 3차 아민과 반응시켜 non-isocyanate 양식의 폴리우레탄을 합성하였다(Figure 4). 에폭시화된 대두유로부터 카보네이트기를 갖는 대두유를 합성하는 전환율은 94%이었으며, 폴리우레탄의 특성은 카보네이트와 아민기의 양론적 균형 조절을 통해 조절된다. 폴리우레탄 합성 시 tris(2-aminoethyl)amine 즉, 3차 아민을 사용할 경우 폴리우레탄의 높은 가교결합으로 인해 유리전이온도와 인장강력 및 모듈러스가 높으며 수용성이 낮다는 특징을 갖는다는 것을 확인하였다[45].

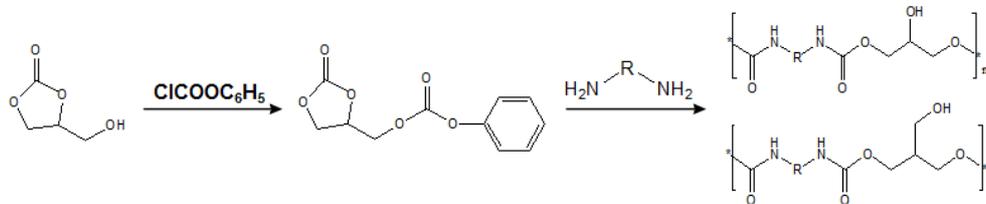


Figure 5. Non-isocyanate based preparation of biopolyurethane using glycerol carbonate (modified from reference 46).

4.3. Glycerol Carbonate 기반의 폴리우레탄 합성법

수산기를 갖는 폴리우레탄은 새로운 특성을 갖는 새로운 폴리머 합성을 위한 출발물질로서 활용될 수 있다. Ubahgs 등은 glycerol carbonate와 phenyl chloroformate의 반응을 통해 얻어지는 phenoxycarbonyloxymethyl ethylene carbonate를 이용하여 수산기를 갖는 폴리우레탄을 합성하였다(Figure 5). 이 단량체는 무색 결정을 이루는 유지로 O-phenyl carbonate와 ethylene carbonate ring의 carbonyl carbon 등 2개의 친전자성 반응 위치를 가지므로 아민과의 반응을 통해 폴리우레탄 합성에 이용될 수 있다. Phenoxycarbonyloxymethyl ethylene carbonate와 diamine을 상온에서 축중합 반응시켜 수산기를 갖는 폴리우레탄을 합성하였다. 합성 후 반응물 분리를 위해 과량의 diethyl ether를 첨가한 혼탁용액을 50 °C, 진공 하에 건조시켜 무정형의 산물 혹은 무색의 파우더를 얻었다. DSC 분석결과, 합성한 폴리우레탄은 모두 무정형이며, diamine의 methylene group 수의 증가와 우레탄 결합 사이에 유연성 증가로 인해 유리전이온도가 감소하는 것을 확인하였다. TGA (Thermogravimetric analysis)를 통해 우레탄 결합 사이의 methylene group 개수 증가로 인해 225 °C까지 폴리우레탄의 열적 안정성이 증가한다는 것을 확인하였다[46].

5. 바이오폴리올과 바이오이소시아네이트를 이용한 바이오폴리우레탄의 물성과 용도

폴리우레탄 제품은 크게 폼과 비 폼으로 구분하고, 폼은 연질 폼과 경질 폼으로 구분한다. 비 폼인 엘라스토머와 경질 폼은 석유계 원료가 아닌 바이오매스 기반의 바이오폴리올로 대체하여 기존의 석유계 폴리우레탄과 유사한 수준의 제품 특성을 얻을 수 있다. 바이오폴리올을 이용하여 합성한 엘라스토머는 석유계 폴리올로 합성한 엘라스토머와 비슷한 수준의 모듈러스를 나타낼 뿐만 아니라 열분해 실험결과, 바이오폴리올을 사용한 엘라스토머가 석유계 보다 열안정성과 내산화성이 우수한 것으로 분석되었다. 반면에 연질 폼의 경우 아직은 제한적인 폴리우레탄 합성 결과만 보고되고 있다[47-49]. 대두유 기반의 바이오폴리올을 함유한 연질폼을 합성한 결과, 바이오폴리올의 함량이 증가함에 따라 반응 속도가 느려질 뿐만 아니라 인장강도와 신율, 그리고 탄성률이 저하된다는 것으로 밝혀졌다[50]. 또한 폴리우레탄 합성 시 석유계 폴리올과 바이오폴리올을 혼합하여 사용할 경우, 바이오폴리올이 20~25% 이상 함유되면 폴리우레탄의 기계적 물성이 급속히 저하되는 결과가 보고되었다. 이러한 현상은 주로 ester간의 응집으로 인해 발생하며, 주로 2차 알코올을 가지는 바이오폴리올이 1차 알코올형태의 석유계 폴리올보다 반응성이 약 3배 정도 떨어지기 때문이다[51].

바이오 이소시아네이트인 1,16-diisocyanatohexadec-8-ene (HDEDI)은 코르티우스 전위반응을 통해 oleic acid로부터 합성할 수 있다. 이 다이이소시아네이트는 canola diol 혹은 canola polyol과의 반응을 통해 완전한 바이오 기반 폴리우레탄을 합성할 수 있다. 이렇게 합성된 폴

리우레탄은 삼사정계 결정 구조를 가지는 반면에, 1,7-heptamethylene diisocyanate (HPMDI)로부터 만들어진 폴리우레탄은 육방정계 결정 구조를 가진다. Canola polyol-HDEDI 폴리우레탄은 높은 수소결합력 때문에 canola polyol-HPMDI 폴리우레탄보다 높은 인장강도를 갖는다. Canola polyol-HDEDI 폴리우레탄은 HDEDI의 긴 사슬의 유연성에 의해 canola polyol-HPMDI 폴리우레탄에 비해 낮은 Young's modulus를 갖는다는 단점이 있다[42].

현재 폴리우레탄은 범퍼 및 내장재로 사용되는 강화 폴리프로필렌 다음으로 많이 사용되는 자동차용 플라스틱이다. BMW 14%, Toyota 13% 그리고 Renault 13% 정도로 폴리우레탄을 사용하고 있다. 자동차 산업에서 폴리우레탄은 주로 쿠션재로 사용되는데, 폐차 시 소재 리사이클링 문제가 제기되고 있어 바이오폴리우레탄과 같은 환경 친화적 플라스틱 사용이 요구되고 있다. 이외에도 소파, 매트리스, 신발 등에도 바이오폴리우레탄 유래의 연질 폼이 사용될 수 있다[52]. 경질 폴리우레탄은 외벽 단열 재료로서 에너지 절약 효과가 우수하며, 비교적 얇은 두께로 사용할 수 있기 때문에 건물 내부 가용 면적을 늘릴 수 있다는 장점이 있어 건축자재 및 냉방 단열재로 사용되고 있다. 특히 환경 친화적 소재 사용의 중요성이 커짐에 따라 바이오폴리우레탄은 건축 내장재 및 단열재로서 활용도가 더욱 증가될 것이다.

6. 바이오폴리우레탄의 미래전망

기술적 측면에서 보면, 비 폼인 엘라스토머와 경질 폼의 경우 석유계 원료를 바이오매스 기반의 원료로 대체하는 연구가 성공적으로 진행되었다[53]. 반면에 연질 폼은 바이오매스 기반의 원료를 이용하여 합성 시 탄성력이 크게 저하되는 문제점을 가지고 있어 석유계 폴리우레탄 대체가 상대적으로 늦은 상황이다. 바이오매스 기반의 바이오폴리우레탄의 상업적 활용도를 높이기 위해서는 폴리우레탄 제품 중 가장 많은 부분을 차지하는 연질 폼에 적용할 수 있는 물성을 가지는 바이오폴리우레탄 제조 기술 개발이 필요하다. 바이오매스 자원 활용 측면에서 식물성 천연유지 이외에도 다양한 바이오매스를 활용하는 바이오폴리우레탄 합성 기술 개발이 필요하다. 특히 3세대 바이오매스인 조류를 이용한 바이오폴리우레탄 단량체 제조 기술 개발은 식량 자원과 비경쟁적이라는 장점으로 인해 전망이 밝을 것으로 예상된다.

활용 측면에서도 환경 문제 및 석유자원의 고갈로 인해 석유자원 유래의 폴리우레탄을 대체할 수 있는 바이오폴리우레탄의 활용은 점점 더 중요해지고 있다. 특히, 자동차산업의 경우 국제적 환경규제가 강화됨에 따라 바이오 플라스틱에 대한 사용 요구가 증가하는 추세이다. 시트의 쿠션재, 방음용 패드, 내장부품의 표피재, 각종 내외장 부품의 흡음용 패드 등에 환경친화적 바이오폴리우레탄 응용이 확대될 것으로 기대된다. 국내 자동차산업의 경쟁력 강화 측면에서도 환경친화적 자동차 내장재용 바이오폴리우레탄 제조기술 개발이 활발하게 진행될 것이다.

7. 요약

지구온난화와 같은 환경오염문제와 석유자원의 고갈을 해결하기 위한 방법으로 석유 유래의 폴리우레탄을 대체하기 위하여 바이오매스를 활용한 바이오폴리우레탄 제조에 대한 관심이 높아지고 있다. 폴리우레탄은 주로 연질 폼과 경질 폼으로 이용되며, 자동차용 쿠션재, 흡음 패드, 건축용 단열재, 전자제품 포장재 등 다양한 형태로 활용되고 있다. 바이오폴리올의 경우 에폭시화/개환반응, 전이에스테르화, 하이드로포밀화, 오존분해법 등을 통해 식물성 천연유지로부터 폴리올을 제조할 수 있으며, 목질계 바이오매스의 액화공정을 통해서도 폴리올을 합성할 수 있다. 바이오이소시아네이트의 경우 주로 지방족 이소시아네이트로서 석유 유래의 MDI나 TDI와 같은 방향족 이소시아네이트에 비해 반응성이 낮아 코팅 산업 등의 분야에서만 제한적으로 활용되고 있다. 바이오매스를 활용하여 이소시아네이트를 대체하기 어려워, 이소시아네이트를 이용하지 않고 바이오매스로부터 수산기와 아지드기 혹은 수산기와 메틸 카바메이트기를 작용기로 갖는 AB-타입 자기중합 단량체를 제조하여 폴리우레탄을 합성하는 공정도 개발되고 있다. 바이오폴리우레탄의 경우 석유 유래의 폴리우레탄에 비해 열적 안정성, 산화 안정성 및 가수분해에 대한 안정성 등 더 나은 특성을 갖고 있지만 아직은 상용화된 기존 제품에 비해 물성이 떨어진다라는 단점이 있다. 이에 대한 추가적인 연구 개발과 연질 폼 바이오폴리우레탄 제조에 대한 연구가 필요하다.

감사

이 논문은 해양수산부의 재원으로 해양생명공학기술개발사업 연구개발비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

1. R. C. Saxena, D. K. Adhikari, and H. B. Goyal, Biomass-based energy fuel through biochemical routes: a review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **13**, 167 (2009).
2. A. Demirbas, Global biofuel strategies, *Energy Edu. Sci. Technol.*, **17**, 27 (2006).
3. J. Hill, E. Nelson, D. Tilman, S. Polasky, and D. Tiffany, Environmental, economic, and energetic costs and benefits of bio-diesel and ethanol biofuels, *PNAS*, **103**, 11206 (2006).
4. L. Gouveia and A. C. Oliveira, Microalgae as a raw material for biofuels production, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **36**, 269 (2009).
5. S. G. Wettstein, D. M. Alonso, E. I. Gürbüz, and J. A. Dumesic, A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **1**, 218 (2012).
6. A. K. Mohanty, M. Misra, and G. Hinrichsen, Biodegradable polymers and biocomposites: an overview, *Macromol. Mater. Eng.*, **276/277**, 1 (2000).
7. D. P. Pfister, Y. Xia, and R. C. Larock, Recent advances in vegetable oil based polyurethanes, *Chem. Sus. Chem.*, **4**, 703 (2011).
8. J. Huang, L. Zhang, H. Wei, and X. Cao, Soy protein isolate/kraft lignin composites compatibilized with methylene diphenyl diisocyanate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 624 (2004).
9. S. H. Lee and S. Wang, Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent, *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.*, **37**, 80 (2006).

10. C. K. Lyon, V. H. Garrett, and L. A. Goldblatt, Rigid urethane foams from blown castor oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 23 (1964).
11. A. Guo, W. Zhang, and Z. S. Petrovic, Structure-property relationships in polyurethanes derived from soybean oil, *J. Mater. Sci.*, **15**, 4914 (2006).
12. Y. H. Hu, Y. Gao, D. N. Wang, C. P. Hu, S. Zu, L. Vanoverloop, and D. Randall, Rigid polyurethane foam prepared from a rape seed oil based polyol, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 591 (2002).
13. V. B. Veronese, R. K. Menger, M. M. C. Forte, and C. L. Petzhold, Rigid polyurethane foam based on modified vegetable oil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 530 (2011).
14. M. A. Mosiewicki, G. A. Dell'arciprete, M. I. Aranguren, and N. E. Marcovich, Polyurethane foams obtained from castor oil-based polyol and filled with wood flour, *J. Compos. Mater.*, **43**, 3057 (2009).
15. H. Deka and N. Karak, Prog. Bio-based hyperbranched polyurethanes for surface coating applications, *Org. Coat.*, **66**, 192 (2009).
16. A. Kaushik and P. Singh, Synthesis and characterization of castor oil/trimethylol propane polyol as raw materials for polyurethanes using time-of-flight mass spectroscopy, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **10**, 373 (2005).
17. M. D. Bhabhe and V. D. Athawale, Chemoenzymatic synthesis of urethane oil based on special functional group oil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1451 (1998).
18. C. S. Lee, T. L. Ooi, C. H. Chuah, and S. Ahmad, Rigid polyurethane foam production from palm oil-based epoxidized diethanolamides, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **84**, 1161 (2007).
19. A. Guo, D. Demydov, W. Zhang, and Z. S. Petrovic, Polyols and polyurethanes from hydroformylation of soybean oil, *J. Polym. Environ.*, **10**, 49 (2002).
20. Z. S. Petrovic, W. Zhang, and I. Javni, Structure and properties of polyurethanes prepared from triglyceride polyols by ozonolysis, *Biomacromolecules*, **6**, 713 (2005).
21. N. Shiraishi, S. Onodera, M. Ohtani, and T. Masumoto, Dissolution of etherified wood into polyhydric alcohols or bisphenol A and their application in preparing wooden polymeric materials, *Mokuzai Gakkaishi*, **31**, 418 (1985).
22. S. Pu and N. Shiraishi, Liquefaction of wood without a catalyst, I.: time course of wood liquefaction with phenols and effects of wood/phenol ratios, *Mokuzai Gakkaishi*, **39**, 446 (1993).
23. D. Maldas and N. Shiraishi, Liquefaction of biomass in the presence of phenol and using alkaline and salts as the catalyst, *Biomass Bioenerg.*, **12**, 273 (1997).
24. M. H. Alma, M. Yoshioka, Y. Yao, and N. Shiraishi, Phenolation of wood using oxalic acid as a catalyst: effect of temperature and hydrochloric acid addition, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 675 (1996).
25. T. Yamada and H. Ono, Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate, *Bioresour. Technol.*, **70**, 61 (1999).
26. S. P. Mun and E. M. Hassan, Liquefaction of lignocellulosic biomass with dioxane/polar solvent mixtures in the presence of an acid catalyst, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 473 (2004).
27. E. M. Hassan and S. P. Mun, Liquefaction of pine bark using phenols and lower alcohols with methane sulfonic acid catalyst, *J. Ind. Eng. Chem.*, **8**, 359 (2002).
28. Y. Yao, M. Yoshioka, and N. Shiraishi, Rigid polyurethane foams from combined liquefaction mixtures of wood and starch,

- Mokuzai Gakkaishi*, **41**, 659 (1995).
29. Y. Yao, M. Yoshioka, and N. Shiraishi, Water-absorbing polyurethane foams from liquefied starch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1939 (1996).
 30. F. Chen and Z. Lu, Liquefaction of wheat straw and preparation of rigid polyurethane foam from the liquefaction products, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 508 (2009).
 31. F. Yu, Z. Le, P. Chen, Y. Liu, X. Lin, and R. Ruan, Atmospheric pressure liquefaction of dried distillers grains (DDG) and making polyurethane foams from liquefied DDG, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **148**, 235 (2008).
 32. Y. Yan, H. Pang, X. Yang, R. Zhang, and B. Liao, Preparation and characterization of water-blown polyurethane foams from liquefied cornstarch polyol, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1099 (2008).
 33. E. M. Hassan and N. Shukry, Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues, *Ind. Crop. Prod.*, **27**, 33 (2008).
 34. D. T. Johnson and K. A. Taconi, The glycerin glut: options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production, *Environ. Prog.*, **26**, 338 (2007).
 35. Y. Wang, J. Wu, Y. Wan, H. Lei, F. Yu, P. Chen, X. Lin, Y. Liu, and R. Ruan, Liquefaction of corn stover using industrial biodiesel glycerol, *Int. J. Agric. Biol. Eng.*, **2**, 32 (2009).
 36. *U.S. Patent*, 0,054,059 (2011).
 37. S. Kumar, K. S. Manjula, and Siddaramaiah, Castor oil-based polyurethane-polyester nonwoven fabric composites: mechanical properties, chemical resistance, and water sorption behavior at different temperatures, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 3153 (2007).
 38. A. Zlatanic, C. Lava, W. Zhang, and Z. S. Petrovic, Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **42**, 809 (2004).
 39. S. Hu, C. Wan, and Y. Li, Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw, *Bioresour. Technol.*, **103**, 227 (2012).
 40. G. Çaylı and S. Küsefoğlu, Biobased polyisocyanates from plant oil triglycerides: Synthesis, polymerization, and characterization, *J. Appl. Pol. Sci.*, **109**, 2948 (2008).
 41. L. Hojabri, H. Kong, and S. S. Narine, Fatty acid-derived diisocyanate and biobased polyurethane produced from vegetable oil: synthesis, polymerization, and characterization, *Biomacromolecules*, **10**, 884 (2009).
 42. L. Hojabri, X. Kong, and S. S. Narine, Novel long chain unsaturated diisocyanate from fatty acid: synthesis, characterization, and application in bio-based polyurethane, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **48**, 3302 (2010).
 43. W. G. Glasser, O. H. H. Hsu, D. L. Reed, R. C. Forte, and L. C. F. Wu, Lignin-derived polyols, polyisocyanates, Urethane Chemistry and Applications, 172, 311, Kenneth N. Edwards Enterprises, United States (1981).
 44. D. V. Palaskar, A. Boyer, E. Cloutet, C. Alfos, and H. Cramail, Synthesis of biobased polyurethane from oleic and ricinoleic acids as the renewable resources via the AB-type self-condensation approach, *Biomacromolecules*, **11**, 1202 (2010).
 45. B. Tamami, S. Sohn, and G. L. Wilkes, Incorporation of carbon dioxide into soybean oil and subsequent preparation and studies of nonisocyanate polyurethane networks, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 883 (2004).
 46. L. Ubaghs, N. Fricke, H. Keul, and H. Höcker, Rapid communications, polyurethanes with pendant hydroxyl groups: synthesis and characterization, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 517 (2004).
 47. I. Javni, Z. S. Petrovic, A. Guo, and R. Fuller, Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1723 (2000).
 48. Z. S. Petrovic, M. J. Cevallos, I. Javni, D. W. Schaefer, and R. Justice, Soy-oil-based segmented polyurethanes, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **43**, 3178 (2005).
 49. X. Kong, J. Yue, and S. S. Narine, Physical properties of canola oil based polyurethane networks, *Biomacromolecules*, **8**, 3584 (2007).
 50. A. Terheiden and R. Hubel, Scientific approach to the question 'Why natural oil based polyols affect the physical properties of conventional slabstock foam, Polyurethanes technical conference, American Chemistry Council, 620, American Chemistry Council and Arlington, VA., United States (2010).
 51. M. Ionescu, Z. S. Petrovic, and X. Wan, Ethoxylated soybean polyols for polyurethanes, *J. Polym. Environ.*, **15**, 237 (2007).
 52. J. S. Ko, J. H. Lee, and K. C. Sung, A Study on the powders for makeup cosmetics, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **29**, 11 (2012).
 53. K. I. Kim and S. B. Kim, Research trend of bio-Polyurethane, *KIC News*, **15**, 11 (2012).