

## 폴리우레탄 제조를 위한 무수말레산과 아미노알콜을 이용한 피마자유 기반의 폴리올 합성

정성길, 정재혁, 김상욱, 권오필\*

아주대학교 분자과학기술학과  
443-749 경기도 수원시 영통구 원천동 산5

(2011년 7월 14일 접수; 2011년 8월 19일 수정본 접수; 2011년 9월 16일 채택)

### Synthesis of Polyols Based on Castor Oil with Maleic Anhydride and Aminoalcohol Derivatives for Polyurethanes

Sung-Gil Jung, Jae-Hyeok Jeong, Sang-Wook Kim, and O-Pil Kwon\*

Department of Molecular Science and Technology, Ajou University, San 5, Woncheon-Dong, Yeongtong-gu, Suwon 443-749, Korea

(Received for review July 14, 2011; Revision received August 19, 2011; Accepted September 16, 2011)

#### 요 약

본 연구에서는 폴리우레탄을 위한 친환경 폴리올 합성을 위하여 피마자유 기반의 폴리올을 합성하였다. 피마자유의 2차 알콜에 다른 촉매 없이 무수말레산을 이용하여 카르복실기를 도입하고, 이를 1차 알콜로 전환하기 위하여 아미노알콜(H<sub>2</sub>N-R-OH) 유도체를 반응시켜 친환경 폴리올을 제조하였다. 다양한 비율의 피마자유와 무수말레산의 반응이 시험 되었으며, 전체 반응은 상대적으로 낮은 공정온도와 무촉매 반응을 기반으로 수행되었다. 긴 곁가지가 도입되어 유동성을 가지고 있는 피마자유 기반의 천연폴리올이 기존의 합성폴리올과 가장 우수한 상용성을 나타내었다.

**주제어** : 폴리올, 피마자유, 폴리우레탄

**Abstract** : We investigate new polyols based on castor oil for polyurethane. In order to introduce primary alcohol groups, which exhibit higher reactivity with isocyanate than secondary alcohol groups, the secondary alcohol groups on castor oil were modified with maleic anhydride and aminoalcohol derivatives (H<sub>2</sub>N-R-OH). The reactions with various molar ratio of castor oil and maleic anhydride were done at relatively low reaction temperature in the absence of catalyst. The polyols based on castor oil with flexible side-chains exhibit better miscibility with conventional synthetic polyols.

**Keywords** : Polyol, Castor oil, Polyurethane

#### 1. 서 론

폴리우레탄(polyurethane)은 여러 개의 수산기(hydroxyl group, -OH)를 가지고 있는 폴리올(polyol)이 이소시아네이트 기(isocyanate group, -N=C=O)와 중합반응하여 형성된 고분자 물질이다[1]. 폴리우레탄은 탄성체, 도료, 접착제, 섬유, 피혁, 연질 및 경질 발포체 등 광범위한 산업 분야에 적용이 되고 있다[2,3]. 따라서 폴리우레탄의 원재료가 되는 폴리올은 산업적으로 중요한 가치를 가지고 있다. 일반적으로 폴리우레탄에는 폴리에스테르(polyesters)계 폴리올이나 폴리에테르(polyethers)계 폴리올 등 석유를 기반으로 하는 합성 폴리올이 주로 사용되고 있다[1]. 이러한 기존의 석유 기반의 합성폴리올

을 식물유 기반의 천연폴리올로 대체한다면 친환경 폴리우레탄을 제조할 수 있다.

이를 위하여 식물유를 기반으로 하여 폴리우레탄을 합성하는 많은 연구가 최근 보고되고 있다[4-7]. 다양한 식물유 중에서 많은 연구가 수행된 식물유는 대두유(soybean oil)이다[8-10]. 폴리우레탄에 적용이 되어온 많은 식물유들은 개질이 가능한 트리글리세라이드(triglyceride) 그룹과 이중결합을 포함하고 있다. 트리글리세라이드 그룹은 전이에스테르반응(transesterification)을 통하여 개질이 가능하며[11], 이중결합은 에폭시화(epoxydation)와 산처리에 의한 개환반응을 통해 수산기를 도입하여 폴리올을 합성할 수 있다[12-15]. 전이에스테르 반응을 통한 개질은 다소 고온에서 공정이 이루어지며 분자량 조절이 용이하지 않다는 단점이 있다[11]. 에폭시화를 통해 수산기를 도입하는 방법은 에폭시화를 조절하기가 어렵고, 강한 산을 이용하며 촉매를 이용해야하는 등 다소 복

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: opilkwon@ajou.ac.kr

이 논문은 한국연구재단 지정 중점연구소, 아주대학교 분자과학기술 연구센터 특집으로 투고되었습니다.

잡한 공정이 요구가 된다[15].

다양한 식물유 중에서 산업적으로 널리 쓰이고 있는 식물유 중의 하나는 피마자유(castor oil, CO)이다[16-23]. 피마자유는 주요성분인 리놀렌산(linoleic acid)의 함량이 높으며[4], 여러 식물유가 가지고 있는 트리글리세라이드와 이중결합뿐만 아니라 여러 개의 수산기를 가지고 있어 다양한 개질의 가능성을 가지고 있다(Figure 1 참조). 수산기를 가지고 있는 피마자유를 폴리우레탄의 원재료인 폴리올로 사용하게 되면 피마자유의 수산기는 2차 알콜의 특성을 가지고 있기 때문에 이소시아네이트와의 반응성이 1차 알콜에 비하여 떨어지는 단점이 있다. 최근 피마자유의 개질을 통해 고분자에 적용하려는 연구가 다각도로 수행되고 있는데, 그 연구들 중에 Wang et al.은 피마자유의 수산기를 무수말레산(maleic anhydride)으로 개질하여 피마자유의 곁가지에 이중결합을 도입하고, 이를 스타이렌(styrene) 단량체와 자유 라디칼 중합(free radical polymerization)을 이용하여 친환경 고분자를 합성하였다[16]. 그러나 무수말레산으로 처리된 피마자유는 곁가지의 말단이 카르복실산 (-COOH) 그룹으로 되어 있어, 폴리우레탄 제조를 위한 이소시아네이트 그룹과의 반응성이 낮아 폴리우레탄 제조에는 적합하지 않다.

본 연구에서는 폴리우레탄 제조에 적합한 피마자유 기반의 폴리올 합성을 위하여 피마자유의 수산기를 2차 알콜에서 1차 알콜로 전환하기 위한 연구를 수행하였다. 기존 보고된 참

고문헌 [16]의 방법을 기초로 하여 피마자유의 2차 알콜에 다른 촉매 없이 무수말레산을 이용하여 카르복실기를 도입하고, 이를 아미노알콜(aminoalcohol, H<sub>2</sub>N-R-OH) 유도체를 반응시켜 폴리우레탄 합성을 위한 천연폴리올을 제조하였다. 폴리올의 특성 조절을 위하여 피마자유와 무수말레산의 다양한 비율이 시험되었다. 전체 반응은 상대적으로 낮은 공정온도와 무촉매 반응을 기반으로 수행 되었다. 이러한 개질을 통해 합성된 피마자유 기반의 폴리올은 기존의 합성폴리올과의 상용성 시험을 수행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

피마자유(동양유지), maleic anhydride (Sigma-Aldrich, 95%), ethanolamine (EA) (Sigma-Aldrich, ≥99%), 3-amino-1-propanol (AP) (Sigma-Aldrich, 99%) 2-(2-Aminoethoxy)ethanol (AEE) (Sigma-Aldrich, 98%)를 구매하여 특별한 정제과정 없이 사용하였다. 천연폴리올의 상용성 시험을 위한 합성 폴리올은 KONIX HS-209과 KONIX GP-250(한국포리올)을 이용하였다.

### 2.2. 반응

#### 2.2.1. CMA의 합성

피마자유와 무수말레산을 피마자유 : 무수말레산 = 1 : 2.5,

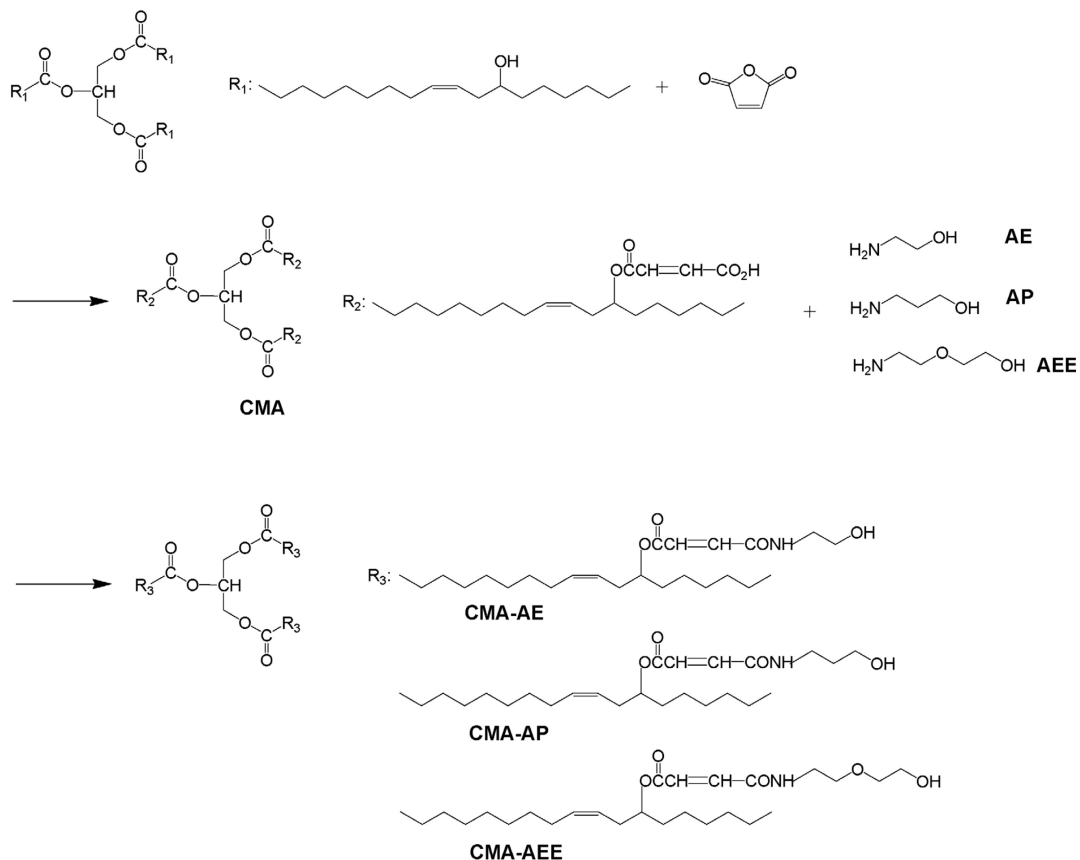


Figure 1. Schematic synthetic route of CMA-aminoalcohol derivatives.

1:3.5의 몰비로 혼합하여 질소 분위기에서 120 °C로 일정 시간 교반하였다. 반응 종료 후 충분한 물과 톨루엔을 이용하여 충분히 분리를 이용하여 미반응 무수말레산을 제거하였다. 이를 통해 피마자유에 무수말레산기가 도입된 전구체 CMA (castor oil-maleic anhydride)를 얻었다. 반응시간을 달리하며 <sup>1</sup>H NMR(용매: CDCl<sub>3</sub>) 측정을 통해 반응에 참여한 무수말레산의 양과 반응도를 측정하였다.

2.2.2. CMA에 1차 알콜기 도입

합성된 전구체 CMA에 ethanolamine (AE), 3-amino-1-propanol (AP), 2-(2-aminoethoxy)ethanol (AEE) 등 아미노알콜 유도체를 CMA의 수산기와 1:1 당량비로 혼합하여 120 °C의 질소 분위기 하에서 교반하였다. 일정 시간 후 반응을 종결하고, 물과 톨루엔으로 남은 아미노알콜 유도체를 제거하고 MgSO<sub>4</sub>를 이용하여 물을 제거하였다.

3. 결과

3.1. 천연폴리올 전구체 CMA의 합성

피마자유는 폴리우레탄 합성에 사용이 되는 이소시아네이트 그룹과 반응을 할 수 있는 수산기를 가지고 있다. 그러나 피마자유의 수산기는 2차 알콜로서 일반적인 합성폴리올이 가지고 있는 1차 알콜에 비하여 낮은 반응성을 보인다. 따라서 이를 폴리우레탄 합성에 사용하기 위하여서는 피마자유의 2차 알콜을 1차 알콜로 개질해 주어야 한다. 본 연구에서는 Figure 1에 나타난 바와 같이 피마자유의 수산기를 무수말레산으로 처리하여 카르복실기를 도입하여 전구체 CMA를 합성하였다. 이후 CMA 전구체는 세 종류의 아미노알콜 유도체와 반응하여 아마이드(amide, -CONH-) 결합을 형성하여 1차 알콜 그룹으로 개질한다. CMA에 ethanolamine (EA), 3-amino-1-propanol (AP), 2-(2-aminoethoxy)ethanol (AEE)을 도입하여

합성한 천연폴리올을 각각 CMA-AE, CMA-AP, CMA-AEE로 명명하였다.

먼저 전구체 CMA를 합성하기 위하여 피마자유와 무수말레산을 일정 몰비로 혼합하여 반응을 진행하였다. Figure 2(a)와 같이 피마자유의 <sup>1</sup>H NMR 측정에서 피마자유의 주요 구성 성분인 리놀렌산 1 몰당 약 2.6개의 수산기가 포함된 것으로 나타났다. 따라서 피마자유에 대한 무수말레산의 몰비를 당량에 유사한 비율(피마자유 : 무수말레산 = 1 : 2.5)과 과량의 몰비(피마자유 : 무수말레산 = 1 : 3.5)를 이용하여 반응을 진행하였으며 이를 각각 CMA 2.5와 CMA 3.5로 명명하였다. 반응온도는 기존 보고된 참고문헌 [16]를 기초로 하여 선정하였다: 100 °C 이하의 반응온도에서는 반응이 다소 천천히 진행이 되어 3시간 이후에도 반응이 계속 진행되는 것으로 보고되었으며, 120 °C 이상의 반응온도에서는 3시간 전에 반응이 종결되고 반응도도 높은 것으로 나타났으며, 반응온도가 120 °C보다 높아지더라도 비슷한 경향을 나타내는 것이 보고되었다[16]. 따라서 본 연구에서는 반응의 속도는 높으면서 부반응을 최소화할 수 있는 120 °C에서 반응을 진행하였다.

피마자유와 무수말레산의 반응속도 및 반응도를 확인하기 위하여 5시간까지 각 시간별로 시료를 채취하여 <sup>1</sup>H NMR을 측정하였다. 피마자유의 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼에서 3.6 ppm에 나타나는 피크는 수산기가 부착된 탄소의 수소의 피크이다 (Figure 2(a) 참조). 이 피크의 적분값의 변화를 반응시간에 따라 관찰하여 반응도를 확인하였다. Figure 3에 3.6 ppm 피크의 적분값의 변화를 반응시간에 따라 도시하였다. Figure 3에 나타난 바와 같이 반응이 진행됨에 따라 수산기와 관련된 적분값은 감소하였다. 또한 120 °C 정도의 다소 낮은 공정온도에도 불구하고 3시간이 지난 후 적분값의 변화가 더 이상 나타나지 않아 3시간 이내의 짧은 시간에 CMA를 형성하는 반응이 완결됨을 알 수 있었다.

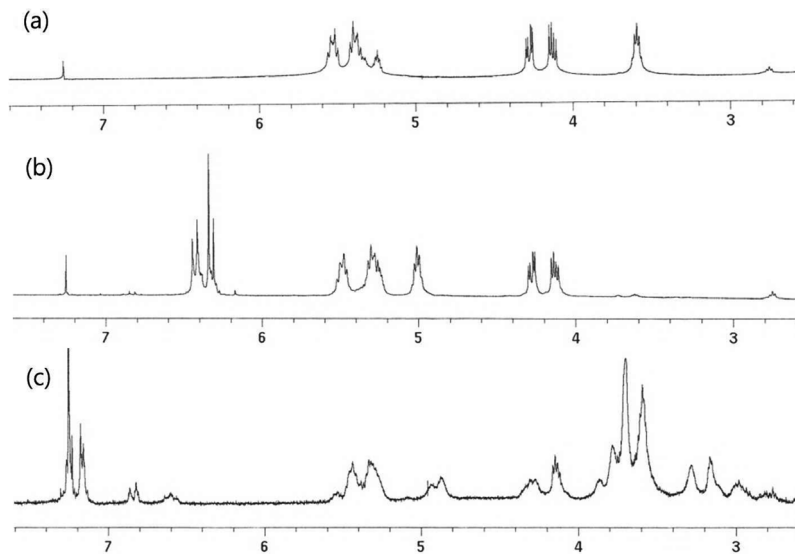


Figure 2. <sup>1</sup>H NMR spectra of (a) castor oil, (b) CMA 3.5 and (c) CMA 3.5-AEE in CDCl<sub>3</sub> solution.

Figure 2(b)에 반응시간을 5시간으로 한 CMA 3.5의 <sup>1</sup>H NMR 스펙트라를 도시하였다. Figure 2(a)의 반응 전인 피마자유와 비교하였을 때 CMA에서 3.6 ppm에 나타나는 수산기와 관련된 피크가 사라지고 6.3~6.5 ppm에 무수말레산의 이중결합과 관련된 피크가 나타남을 통해 합성이 이루어졌음을 확인하였다. FT-IR에서도 피마자유에서 나타나는 3,434 cm<sup>-1</sup>의 수산기 흡수 피크가 CMA에서는 사라지고, -C=C- 이중결합 피크가 1,645 cm<sup>-1</sup>에 합성 전보다 더욱 강하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 수산기가 사라지고 무수말레산이 도입된 것을 확인할 수 있었다.

피마자유에 대해 무수말레산이 과량으로 투입된 CMA 3.5가 유사한 몰비로 투입된 CMA 2.5보다 더 높은 전환율을 나타내었다. Figure 3에 나타난 바와 같이 CMA 2.5는 무수말레산과 반응하지 않고 남아있는 수산기 관련 피크의 적분값은 0.7로 전환율이 74.2%로 나타났으며, CMA 3.5의 경우 미반응 수산기 관련 피크의 적분값이 0.01로 거의 모든 수산기가 무수말레산과 반응하여 100%에 가까운 전환율을 나타내었다.

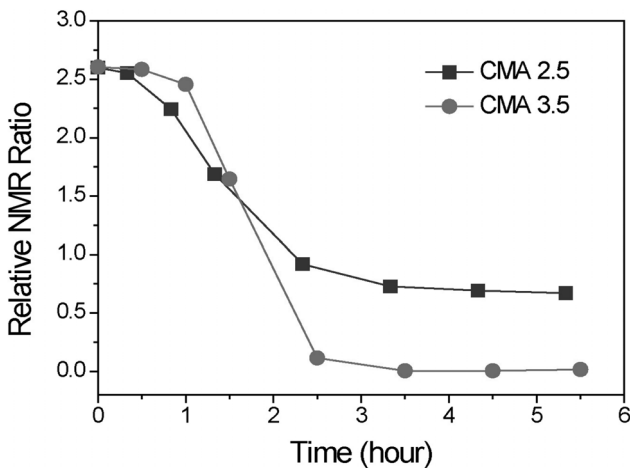


Figure 3. Relative NMR ratio of OH related peak (3.6 ppm in Figure 2(a)) as a function of reaction time.

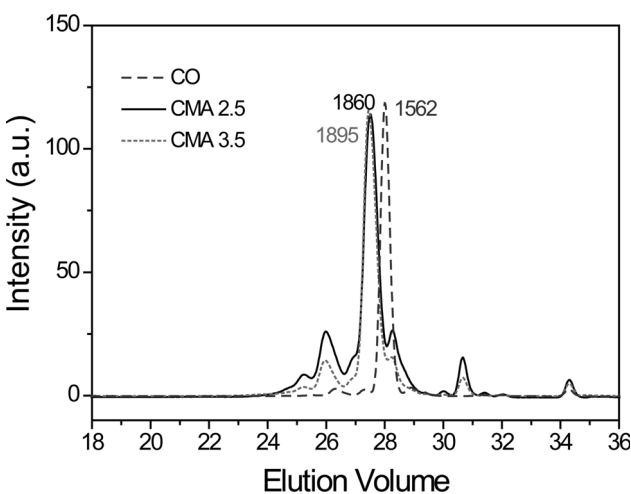


Figure 4. GPC data of castor oil (CO), CMA 2.5 and CMA 3.5.

Figure 4에 피마자유(CO)와 전구체 CMA 2.5, CMA 3.5의 GPC (gel permeation chromatography) 데이터를 도시하였다. CMA 전구체는 피마자유와 비교하였을 때 무수말레산과의 반응을 통해 분자량이 증가하였음이 나타났다. 또한 CMA 2.5와 비교하였을 때 더 높은 전환율을 가지고 있는 CMA 3.5가 더 높은 분자량을 나타내었다.

### 3.2. 전구체 CMA에 아미노알콜을 이용한 1차 알콜기 도입

피마자유의 수산기에 무수말레산기를 도입해 놓은 CMA에 기존 피마자유의 2차 알콜보다 반응성이 좋은 1차 알콜의 도입을 위해 Figure 1과 같이 아미노알콜을 이용하여 카르복실산과 반응시켰다. 이 때 아미노알콜의 종류는 세 가지로 ethanolamine (AE), 3-amino-1-propanol (AP), 2-(2-aminoethoxy) ethanol (AEE)을 이용하여 CMA 2.5와 CMA 3.5와 각각 반응시켰다. 이렇게 합성된 천연폴리올을 각각 CMA 2.5-AE, CMA 2.5-AP, CMA 2.5-AEE와 CMA 3.5-AE, CMA 3.5-AP, CMA 3.5-AEE로 명명하였다.

CMA 합성과정과 마찬가지로 120 °C의 저온공정을 이용하였으며, 질소분위기에서 3시간 동안 다른 용매나 촉매 없이 합성을 진행하였다. 이렇게 합성이 된 피마자유 기반 천연폴리올의 합성여부는 FT-IR과 <sup>1</sup>H NMR을 통해 확인하였다. FT-IR에서 천연폴리올에서 CMA에서는 나타나지 않았던 수산기 피크가 3,100~3,600 cm<sup>-1</sup> 사이에 나타났다. Figure 2(c)에 대표적인 예로 CMA 3.5-AEE의 <sup>1</sup>H NMR 스펙트라를 도시하였다. 카르복실산이 아미노알콜 유도체의 아민그룹과의 반응하여 아마이드 결합을 형성함에 따라 6.3-6.5 ppm의 무수말레산기의 이중결합 피크가 7.1~7.3 ppm으로 이동하였다. 이를 통해 상대적으로 120 °C의 저온 공정을 이용하면서도 3시간 이내의 빠른 반응시간을 이용하여 촉매 없이 1차 알콜기를 지니는 피마자유 기반의 폴리올을 합성할 수 있음을 확인하였다.

Figure 5에 피마자유 기반 천연폴리올의 GPC 데이터를 도시하였다. 결과지에 부착된 아미노알콜의 분자량에 따라 천연폴리올의 분자량도 CMA-AE, CMA-AP, CMA-AEE 순으로 증가하였다. 또한 높은 전환율을 나타낸 CMA 3.5 유도체들이 CMA 2.5 유도체들에 비해 높은 분자량을 나타내었다.

### 3.3. 상용성 시험

합성폴리올과 피마자유 기반 천연폴리올과의 상용성 시험은 높은 전환율을 가지고 있는 CMA 3.5 기반의 세 종류의 폴리올을 이용하였다. CMA 3.5 기반의 폴리올은 결과지의 길이에 따라 유동성의 차이를 나타내었다. 결과지가 가장 짧은 CMA 3.5-AE는 고체에 가까운 형태를 나타내었다. 가장 유동성이 많고 결과지의 길이가 긴 CMA 3.5-AEE가 가장 높은 유동성을 나타내었다. 천연폴리올의 상용성 시험을 위한 합성폴리올은 KONIX HS-209과 KONIX GP-250의 폴리에테르계 폴리올을 이용하였다. CMA 3.5-AE, CMA 3.5-AP, CMA 3.5-AEE와 합성폴리올과의 상용성 테스트를 해보기 위해, GP-250과 HS-209와 각각 10 wt%와 50 wt%로 섞어 교반하였으며,

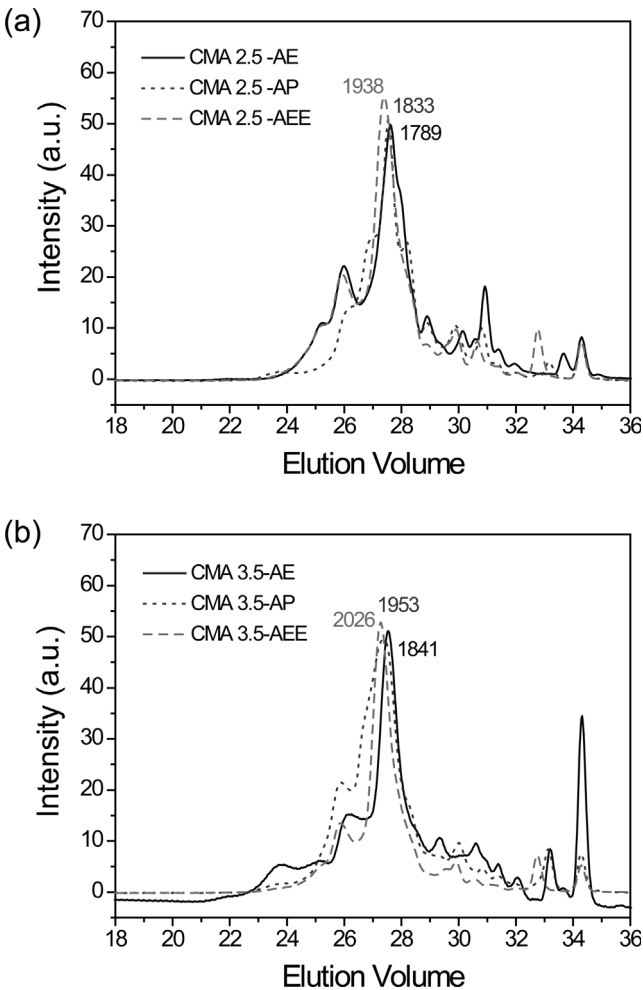


Figure 5. GPC data of (a) CMA 2.5-AE, AP, AEE and (b) CMA 3.5-AE, AP, AEE.

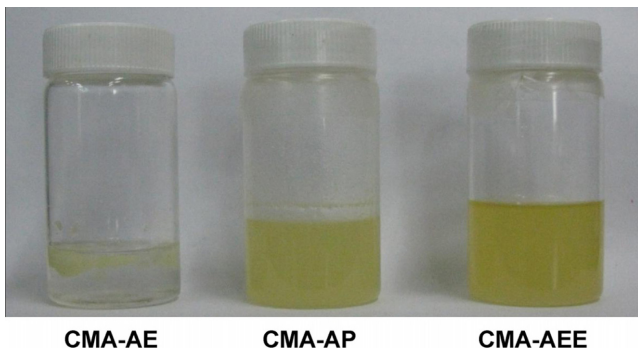


Figure 6. Miscibility test of CMA 3.5-AE (10 wt%), CMA 3.5-AP (10 wt%, 80 °C) and CMA 3.5-AEE (10 wt%) with GP 250.

그 결과를 Figure 6에 나타내었다. CMA 3.5-AE는 고체 상태에서 GP-250이나 HS-209와 섞이지 않았고, 80 °C의 열을 가해주어도 녹지 않았다. CMA 3.5-AP는 합성폴리올과 상온에서는 상용성을 보이지 않았지만, 80 °C에서는 합성폴리올과 상용성을 나타내었다. 80 °C에서 섞은 후 상온으로 냉각시 10 wt% 혼합물은 상온에서 유동성을 나타냈으나, 50 wt% 혼합

물은 상온이 되자 유동성이 사라졌다. 가장 유동성이 높은 CMA 3.5-AEE는 모두 상온에서 좋은 상용성을 나타냈으며, 이는 CMA 3.5-AEE의 곁가지인 AEE가 합성폴리올과 유사한 에테르 그룹을 지니고 있기 때문으로 추측된다. CMA 3.5-AEE는 GP-250과의 상용성이 HS-209 보다 높은 것으로 나타났다. 따라서 상용성 시험을 통해 CMA 3.5-AEE가 폴리에테르계 합성폴리올과의 가장 좋은 상용성을 나타내는 것으로 나타났다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 폴리우레탄을 위한 천연폴리올 합성을 위하여 피마자유 기반의 폴리올을 합성하였다. 피마자유의 2차 알콜에 다른 촉매 없이 무수말레산을 이용하여 카르복실기를 도입하고, 이를 1차 알콜로 전환하기 위하여 아미노알콜(H<sub>2</sub>N-R-OH) 유도체를 반응시켜 천연폴리올 CMA 2.5-AE, CMA 2.5-AP, CMA 2.5-AEE와 CMA 3.5-AE, CMA 3.5-AP, CMA 3.5-AEE를 제조하였다. 다양한 비율의 피마자유와 무수말레산의 반응이 시험 되었으며 CMA 3.5 유도체들이 더 높은 전환율 및 분자량을 나타내었다. 전체 반응은 낮은 공정온도와 무촉매 반응을 기반으로 수행되었다. 기존의 폴리에테르계 합성폴리올과의 상용성 시험을 통해 CMA 3.5-AEE가 가장 우수한 상용성 성질을 나타내었다.

#### 감사

본 연구는 지식경제부 산업원천기술 개발사업 및 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 중점연구소지원사업(2011-0022978)으로 수행된 연구임.

#### 참고문헌

1. Steven, M. P., *Polymer Chemistry an Introduction*, 3rd ed., Oxford University Press, Oxford New York, Chap 13, 364-394 (1999).
2. Zia, K. M., Bhatti, H. N., and Bhatti, I. A., "Methods for Polyurethane and Polyurethane Composites, Recycling and Recovery: A Review," *React. Funct. Polym.*, **67**(8), 675-692 (2007).
3. Lim, H., Park, I. J., Lee, S. B., and Lee, Y., "Synthesis of Fluorine-Containing Water-Soluble Polyurethane with Environmental Affinity," *Clean Technology*, **5**(2), 37-44 (1999).
4. Petrovic, Z. S., "Polyurethanes from Vegetable Oils," *Polym. Rev.*, **48**(1), 109-155 (2008).
5. Kong, X., and Narine, S. S., "Physical Properties of Polyurethane Plastic Sheets Produced from Polyols from Canola Oil," *Biomacromolecules*, **8**(7), 2203-2209 (2007).
6. Kong, X., Yue, J., and Narine, S. S., "Physical Properties of Canola Oil Based Polyurethane Networks," *Biomacromolecules*, **8**(11), 3584-3589 (2007).
7. Zlatanovic, Z., Laba, C., Zhang, W., and Petrovic, Z. S., "Effect of Structure on Properties of Polyols and Polyurethanes Based on Different Vegetable Oils," *J. Polym. Sci. Part B: Polym.*

- Phys.*, **42**(5), 809-819 (2004).
8. Lu, Y., and Larock, R. C., "Soybean-Oil-Based Waterborne Polyurethane Dispersions: Effects of Polyol Functionality and Hard Segment Content on Properties," *Biomacromolecules*, **9**(11), 3332-3340 (2008).
  9. Kiatsimkul, P., Suppes, G. J., Hseih, F., Lozada, Z., and Tu, U. C., "Preparation of High Hydroxyl Equivalent Weight Polyols from Vegetable Oils," *Ind. Crop. Prod.*, **27**(3), 257-264 (2008).
  10. Jalilian, M., Yeganeh, H., and Haghghi, M., "Synthesis and Properties of Polyurethane Networks Derived from New Soybean Oil-based Polyol and a Bulky Blocked Polyisocyanate," *Polym. Int.*, **52**(12), 1385-1394 (2008).
  11. Lubguban, A. A., Tu, Y.-C., Lozada, Z. R., Hseih, F.-H., and Suppes, G. J., "Functionalization via Glycerol Transesterification of Polymerized Soybean Oil," *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**(1), 19-27 (2009).
  12. Campanella, A., Bonnaille, L. M., and Wool, R. P., "Polyurethane Foams from Soybean-Based Polyols," *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**(4), 2567-2578 (2009).
  13. Meyer, P., Techaphattana, N., Manundawee, S., Sangkeaw, S., Junlakan W., and Tongurai C., "Epoxidation of Soybean Oil and Jatropha Oil," *Thammasat Int. J. Sc. Tech.*, **13**, 1-5 (2008).
  14. Monteavaro, L. L., da Silva, E. O., Costa, A. P. O., Samios, D., Gerbase, A. E., and Petzhold, C. L., "Polyurethane Networks from Formiated Soy Polyols: Synthesis and Mechanical Characterization," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **82**(5), 365-371 (2005).
  15. Campanella, A., Baltanas, M. A., Capel-Sanchez, M. C., Campos-Martin, J. M., and Fierro, J. L. G., "Soybean Oil Epoxidation with Hydrogen Peroxide using an Amorphous Ti/SiO<sub>2</sub> Catalyst," *Green Chem.*, **6**, 330-334(2004).
  16. Wang, H. J., Rong, M. Z., Zhang, M. Q., Hu, J., Chen, H. W., and Czig'any, T., "Biodegradable Foam Plastics Based on Castor Oil," *Biomacromolecules*, **9**(2), 615-623 (2008).
  17. Ogunniyi, D. S., "Castor Oil: A Vital Industrial Raw Material," *Bioresource. Technol.*, **97**(9), 1086-1091 (2006).
  18. Gao, C. H., Xu, X. M., Ni, J. N., Lin, W. W., and Zheng, Q., "Effects of Castor Oil, Glycol Semi-Ester, and Polymer Concentration on the Properties of Waterborne Polyurethane Dispersions," *Polym. Eng. Sci.*, **49**(1), 162-167 (2009).
  19. Athawale, V., and Kolekar, S., "Interpenetrating Polymer Networks Based on Polyol Modified Castor Oil Polyurethane and Polymethyl Methacrylate," *Eur. Polym. J.*, **34**(10), 1447-1451 (1998).
  20. Narine, S. S., Kong, X., Bouzidi, L., and Sporns, P., "Physical Properties of Polyurethanes Produced from Polyols from Seed Oils: II. Foams," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **84**(1), 65-72 (2006).
  21. Yeganeh, H., and Hojati-Talemi, P., "Preparation and Properties of Novel Biodegradable Polyurethane Networks Based on Castor Oil and Poly (Ethylene Glycol)," *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**(3), 480-489 (2007).
  22. Liu, D., Tian, H., Zhang, L., and Chang, P. R., "Structure and Properties of Blend Films Prepared from Castor Oil-Based Polyurethane/Soy Protein Derivative," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(23), 9330-9336 (2008).
  23. Peña, R., Romero, R., Martinez, S. L., Ramos, M. J., Martinez, A., and Natividad, R., "Transesterification of Castor Oil: Effect of Catalyst and Co-solvent," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**(3), 1186-1189 (2009).