

# POLIURETANOS ECO-AMIGABLES: SÍNTESIS A PARTIR DE FUENTES NATURALES Y APLICACIONES

---

**David Alejandro González Martínez<sup>1,2</sup>, Juan Francisco Nieto Alarcón<sup>1,2</sup>, Enrique Viguera Santiago<sup>1</sup>, Susana Hernández López<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup>Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Campus Rosedal, km 14.5 Carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano de Morelos, Toluca, CP 50295, Edo. de México, México.

<sup>2</sup>Programa de Doctorado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan s/n, 50120, Toluca, México, CP 50120, México.

[dgonzalezmartinez31@gmail.com](mailto:dgonzalezmartinez31@gmail.com), [jfco.nieto@hotmail.com](mailto:jfco.nieto@hotmail.com), [shernandezl@uaemex.mx](mailto:shernandezl@uaemex.mx), [eviguerass@uaemex.mx](mailto:eviguerass@uaemex.mx)

<https://doi.org/10.3926/oms.409.02>

González Martínez, D. A., Nieto Alarcón, J. F., Viguera Santiago, E., & Hernández López, S. (2022). Poliuretanos eco-amigables: Síntesis a partir de fuentes naturales y aplicaciones. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente* (pp. 35-68). Barcelona, España: OmniaScience.

## Resumen

Los Poliuretanos (PU) son una de las principales familias de polímeros en producción a nivel mundial debido al amplio rango de aplicaciones en el sector industrial. La síntesis de PU comerciales se realiza a través de la poliadición de poliols con diisocianatos. Sin embargo, el impacto negativo que representa el uso de fuentes del petróleo (principalmente isocianatos) para la salud y el medio ambiente ha promovido el desarrollo de rutas eco-amigables que utilicen recursos renovables y seguros. Los PU biobasados representan una excelente alternativa para sustituir a los PU convencionales. Dentro de las tecnologías desarrolladas, la reacción entre carbonatos cíclicos (CC) y poliaminas para formar Poliuretanos tipo No-Isocianato (PUNI) es una de las más prometedoras. El objetivo del capítulo es dar un panorama general sobre la síntesis de PU biobasados, siguiendo los principios de la “Química Verde”. Dentro de los temas a tratar, se presentan las diferentes fuentes naturales propuestas como precursores de monómeros, haciendo hincapié en los obtenidos a partir de Aceites Vegetales. Se profundiza en los PUNI y en las rutas para obtener CC, principalmente a partir de la síntesis previa de epóxidos y posterior reacción con CO<sub>2</sub>. Adicionalmente, se hace énfasis en las características de la reacción de aminólisis, así como en los principales parámetros y técnicas de caracterización. Finalmente, se hace una revisión de los avances, aplicaciones actuales y perspectiva futura de los PU biobasados.

## Palabras clave

Poliuretanos biobasados, poliuretanos tipo no-isocianato, aceites vegetales, epoxidación, carbonatos cíclicos, aminólisis.

## 1. Introducción

Los poliuretanos (PU) son una de las familias de polímeros más ampliamente usadas con un incremento constante en el mercado mundial, pasando de las 14.2 millones de toneladas en 2011 a las 22.2 millones de toneladas en 2020, como se muestra en la Figura 1. En comparación con los materiales convencionales, como la madera y metales, Los PU, en comparación con los tradicionales (metal, madera), presentan baja densidad, baja conductividad térmica, baja permeabilidad a la humedad, alta relación resistencia-peso y alta estabilidad dimensional (Akindoyo, Beg, Ghazali, Islam, Jeyaratnam, Yuvaraj, 2016; Panda, Panda, Nayak, Mohanty, 2018; Petrovic, 2008).

Los poliuretanos son probablemente los polímeros con mayor versatilidad en aplicaciones debido a que es posible diseñar diferentes estructuras a partir de una amplia variedad de materias primas. Tradicionalmente, los PU se clasifican en diferentes clases de acuerdo a sus propiedades finales (Figura 2): termoplásticos,

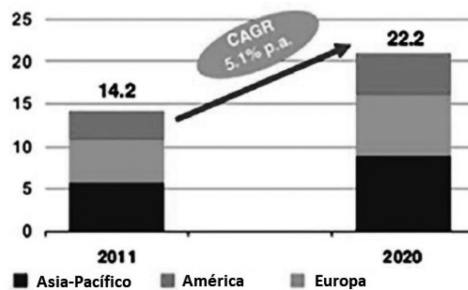


Figura 1. Producción mundial de PU (2011-2020) (Panda et al., 2018)

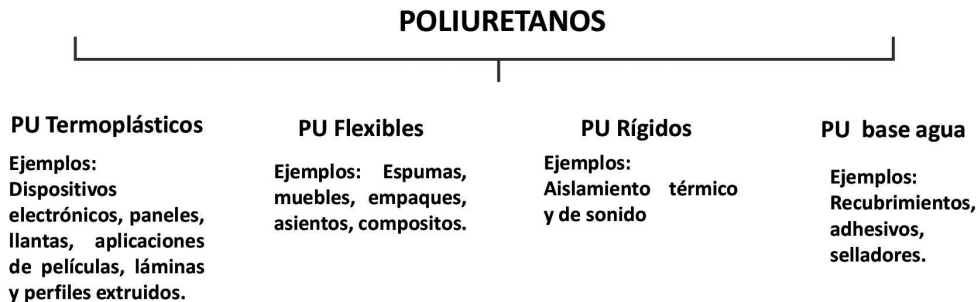


Figura 2. Tipos y aplicaciones más usuales de los PU (Akindoyo et al., 2016)

flexibles, rígidos, resistentes al agua, entre otros. Sin embargo, cerca de la mitad de la producción de PU está destinada a la demanda de las espumas flexibles (Singh, Samal, Mohanty & Nayak, 2020; Akindoyo et al., 2016; Gadhave, Mahanwar & Gadekar, 2017; Sawpan, 2018).

### 1.1. Química del PU

Los poliuretanos son definidos como aquellos polímeros que cuentan con un número significativo de grupos uretano (-HN-CO-O-). Los PU pueden ser obtenidos mediante diferentes rutas, siendo la más convencional la policondensación entre un diol y un diisocianato (Figura 3).

Además, se pueden incorporar diferentes aditivos para modificar las propiedades finales de los PU, entre los que destacan: tensoactivos, entrecruzantes, reforzadores, entre otros (Tabla 1) (Sheikhy, Shahidzadeh, Ramezanzadeh & Noroozi, 2013; Honarkar, 2018; Chattopadhyay & Raju, 2007; Akindoyo et al., 2016). En la Tabla 1 se muestran los componentes típicos, así como la aportación de cada uno en la síntesis de PU.

## 2. PU obtenidos a partir de fuentes naturales

A nivel industrial, la producción de los PU está soportada en materias primas derivadas del petróleo. Sin embargo, tanto el agotamiento de los yacimientos

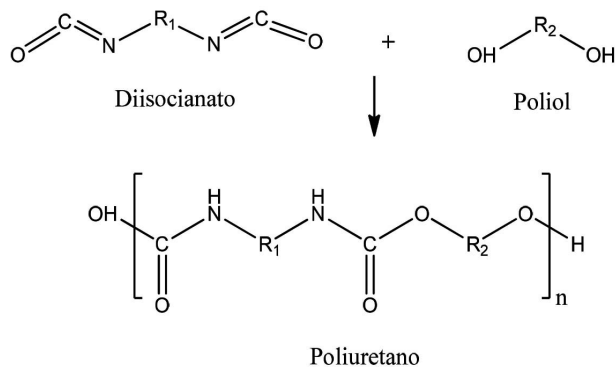


Figura 3. Esquema general de la síntesis de PU (Panda et al., 2018)

Aditivos	Características
Isocianato	Responsable de la reactividad del PU y las propiedades de curado.
Poliolios	Contribuye a segmentos largos y flexibles, produciendo polímeros elásticos suaves
Catalizador	Acelera la reacción, reduciendo la temperatura y tiempo de reacción
Plastificante	Reduce la rigidez del material
Entrecruzantes	Modifica la estructura del PU, mejorando las propiedades del material.
Rellenos	Mejora las propiedades mecánicas del material.
Surfactantes	En la producción de espumas de PU, ayuda a controlar la generación de burbujas durante la reacción

*Tabla 1. Componentes tradicionales de los PU (Akindoyo et al., 2016)*

petroleros, así como la volatilidad inherente de los precios del petróleo, aunado a las preocupaciones ambientales producidas por la mayoría de los polímeros sintéticos ha incentivado la búsqueda de fuentes que permitan sustituir a los fósiles. Por lo que, en la última década, los avances tecnológicos han permitido cada vez ser menos dependientes del petróleo e impulsado la investigación de nuevas rutas de síntesis para preparación de materiales novedosos a partir de fuentes renovables (Llevot & Meier, 2019; Zhang, Garrison, Madbouly & Kessler, 2017; Tenorio-Alfonso, Sánchez & Franco, 2020).

### **2.1. Diferentes fuentes renovables**

Actualmente, las investigaciones se han centrado en obtener poliols biobasados, ya sea a partir de la biomasa o mediante modificación química de los recursos oleoquímicos. Las principales fuentes naturales que se han ocupado para desarrollar PU se agrupan en: azúcares, almidón, lignocelulosa y aceites vegetales. Se han preparado poliols a partir de ácido láctico capaces de producir PU rígidos y espumas biodegradables. La lignocelulosa representa un material muy atractivo para producir PU debido a que es el biomaterial más abundante y a que contiene un alto grado de grupos hidroxilo. Se ha demostrado la preparación de películas

Poliol		Isocianato	Poliuretano		
Aceite	Número OH		Temperatura transición vítrea (°C)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)
Colza	330-997	MDI	93.4	11.4-36.0	420-1189
	310-416		39-98	13.6-53.2	4.4-26.2
Ricino	190-234	Tolonato	62-72	11.1-17.4	140-209
Girasol	---	TDI	---	21.9-27.3	500-863
Ácido oleico	27-130	MDI	-33 a -58	0.6-6.9	47-110
Canola	275-323	MDI	70-85	61-67	4.6-5.9
	259-286		69-94	55-64	5.4-6.4

Abreviatutras (por sus siglas en inglés): Diisocianato de difenilmetano (MDI); Diisocianato de tolueno (TDI).

*Tabla 2. Propiedades mecánicas y térmicas de PU de diferentes aceites vegetales (Ghasemlou Daver, Ivanova & Adhikari, 2019a)*

de PU a partir de lignina Kraft de madera blanda. Los PU obtenidos del almidón de papa se han propuesto como recubrimientos; además, se ha probado que la incorporación de almidón en polímeros sintéticos mejora las propiedades mecánicas del polímero (Carré, Ecochard, Caillol & Avérous, 2019; Gadhave et al., 2017; Tenorio-Alfonso et al., 2020). La fuente natural que más se ha estudiado es la proveniente de los Aceites Vegetales (AV) para producir polímeros de uretano con diferentes propiedades térmicas y mecánicas (Tabla 2) (Panda et al., 2018; Gadhave et al., 2017; Ghasemlou, Daver, Ivanova & Adhikari, 2019b).

## **2.2. Aceites vegetales**

Los AV han sido una buena alternativa para sustituir a los derivados del petróleo, debido a que son una fuente renovable, son biodegradables, no tóxicos y poseen sitios reactivos que pueden ser fácilmente funcionalizados. Se han obtenido diversos materiales a partir de la modificación química de los AV, como son bio-

combustibles, aditivos, lubricantes, detergentes, polímeros, entre otros. La síntesis de polímeros a partir de AV, ha sido uno de los aspectos que más ha llamado la atención. Principalmente, en aquellos AV que presenten en su estructura un contenido alto de dobles enlaces (DE).

Los aceites vegetales (AV) están compuestos mayormente por triglicéridos, los cuales constan de tres ácidos grasos de cadena larga unidos a un éster de glicerol (Figura 4). Las propiedades de los AV dependen de la composición de los ácidos grasos, la longitud de la cadena y de la estereoquímica de las insaturaciones (dobles enlaces carbono-carbono). Generalmente, las cadenas de ácidos grasos están compuestas de 8 a 24 átomos de carbono y contiene de 0 a 7 insaturaciones, como se muestra en la Tabla 3 (Gadhavé et al., 2017; Zhang et al., 2017; Sawpan, 2018; Tenorio-Alfonso et al., 2020; Singh et al., 2020; Zhang, Tang & Zhang, 2015).

### 2.2.1. Modificación de AV

Algunos AV pueden polimerizar directamente debido a que contienen grupos funcionales reactivos en la cadena del ácido graso, como es el caso del aceite de Vernonia, el cual contiene grupos (hidroxilo) o el aceite de Ricino que contienen en su estructura anillos epoxi. Sin embargo, las aplicaciones son limitadas debido a las pobres propiedades mecánicas. Esto ha llevado a desarrollar diferentes tecnologías, que permitan modificar químicamente los AV, para obtener polímeros

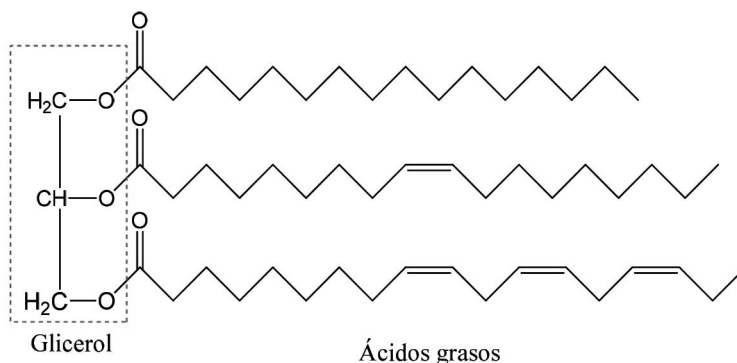


Figura 4. Estructura química de un triglicérido (Sawpan, 2018)

Aceite	Dobles enlaces	Composición de ácidos grasos (%)					Valor de Yodo mg/100g
		C 16:0	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	
Maíz	4.5	10.9	2.0	25.4	59.6	1.2	118-128
Linaza	6.6	6.0	4.0	22.0	16.0	52.0	>177
Oliva	2.8	9.0	2.7	80.3	6.3	0.7	76-88
Palma	1.7	44.4	4.1	39.3	10.0	0.4	50-55
Soya	4.6	10.6	4.0	23.3	53.7	7.6	123-139
Girasol	4.7	7.0	4.5	18.7	67.5	0.8	125-140
Canola	3.9	4.0	1.8	60.9	21.0	8.8	100-115
Algodón	3.9	21.6	2.6	18.6	54.4	0.7	98-118
Ricino	3.0	2.0	1.0	7.0	3.0	0.5	81-91

Tabla 3. Composición de ácidos grasos de los AV más comunes (Zhang et al., 2017)

con propiedades termomecánicas que se asemejen a las de los derivados de petroquímicos. Los triglicéridos tienen diferentes sitios reactivos, siendo los dobles enlaces los más usados para llevar a cabo reacciones de oxidación, ozonólisis, hidroformilación, epoxidación, entre otras (Zhang et al., 2017; Singh et al., 2020; Tenorio-Alfonso et al., 2020; Sharma & Kundu, 2006).

### 2.2.1.1. Epoxidación

La reacción de epoxidación de AV está implicada directa o indirectamente, en la producción de diversos materiales como lo son polioles, poliaminas, poliésteres, resinas epóxicas, poliuretanos, entre otros. Uno de los métodos más comunes de epoxidación de AV es mediante la reacción de Prilezhaev, oxidación que ocurre mediante un mecanismo concertado entre los dobles enlaces del aceite y un perácido, para generar el anillo oxirano (grupo epoxi). La epoxidación es catalizada principalmente por ácidos, enzimas o resinas de intercambio iónico. Los grupos epóxidos son anillos de tres miembros altamente reactivos y son muy susceptible



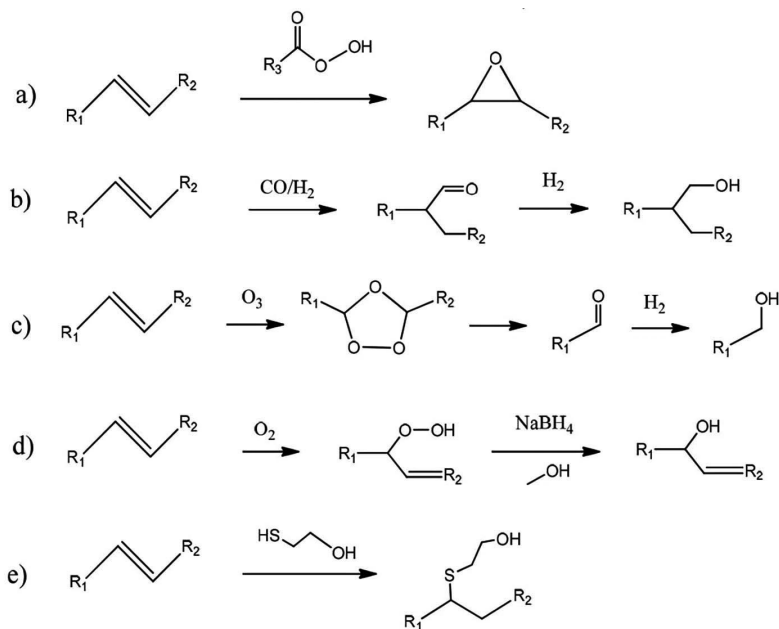


Figura 5. Reacciones a partir de DE: a) Epoxidación-Hidroxilación; b) Hidroformilación; c) Ozonólisis; d) Oxidación; e) acoplamiento tiol-eno (Tenorio-Alfonso et al., 2020)

al ataque nucleofílico, lo que permite producir gran cantidad de materiales mediante la apertura del anillo (Singh et al., 2020; Persaud, 2016).

#### 2.2.1.1.1. Epoxidación de Aceite de Linaza

Dehonor-Márquez, Nieto-Alarcón, Viguera Santiago y Hernández-López (2018) diseñaron una reacción rápida y eficiente epoxidación del Aceite de Linaza usando como catalizador ácido, una resina de intercambio iónico (amberlita IR-120) y como donador de oxígeno un peroxiacido formado *in situ* a partir de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y ácido acético ( $CH_3COOH$ ). Para caracterizar y dar seguimiento a la reacción utilizaron las técnicas espectroscópicas FT-IR y  $^1H$ -RMN, logrando identificar y cuantificar las señales de las insaturaciones y de los anillos oxirano, de acuerdo a la metodología propuesta por Nieto-Alarcón, Viguera Santiago y Hernández-López (2021). En la Figura 6 se muestran los espectros FT-IR a diferentes grados de epoxidación. Se observa que la región correspondiente a los grupos oxirano ( $765-864\text{ cm}^{-1}$ ) aumenta cuando se tiene

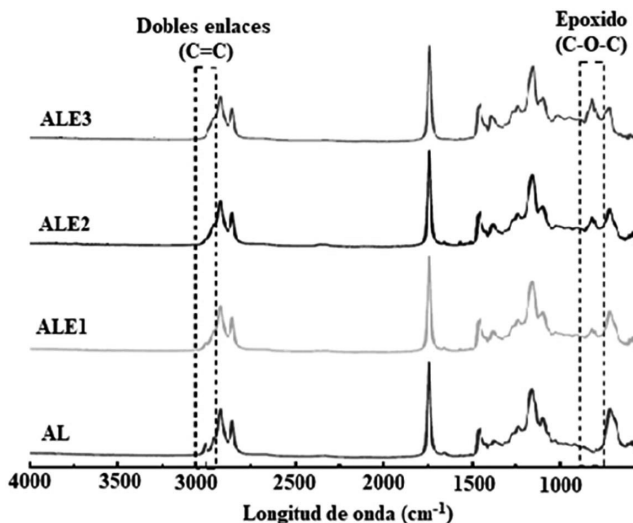


Figura 6. Espectro FTIR del Aceite de linaza sin modificar (AL) y parcialmente epoxidado (ALE1, ALE2, ALE3) (Nieto-Alarcón et al., 2021)

mayor cantidad de grupos epóxidos. Mientras que la intensidad de la señal relacionada con los dobles enlaces ( $3009\text{ cm}^{-1}$ ) disminuye considerablemente.

Los resultados de la investigación demostraron la eficacia de la reacción en tan solo 50 min. Se determinaron los mejores resultados de la epoxidación al utilizar:  $0.5\text{ mol H}_2\text{O}_2$ ,  $1.5\text{ mol CH}_3\text{COOH}$ , 25 % en peso de catalizador y una temperatura de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta combinación de parámetros permitió obtener altos valores de conversión (98 %), epoxidación (93 %) y selectividad (96 %). La importancia de estos resultados radica en que al obtener valores altos de epoxidación, es posible mejorar las propiedades termomecánicas de los polímeros resultantes (Dehonor Márquez et al., 2018; Nieto-Alarcón et al., 2021).

### 3. Rutas de síntesis para obtener PU

Uno de los principales retos de la Química Verde es desarrollar tecnologías más seguras que permitan minimizar el impacto negativo al medio ambiente. Dentro de este contexto, se han propuesto nuevas rutas de síntesis para obtener PU sostenibles entre las que destacan: PU base agua, PU curados por radiación UV (o foto-reticulables) y PU sin la presencia de isocianatos. En los

PU base agua o también llamados “*waterborne polyurethane*” (WPU, por sus siglas en inglés) se incorporan grupos hidrofílicos a la estructura de PU, lo que permite reducir el impacto ambiental, al minimizar la exposición a componentes orgánicos volátiles. Para la síntesis de los PU foto-reticulables, a la estructura de los PU tradicionales se les incorpora un monómero sensible a la radiación UV (por ejemplo, los grupos acrilato) junto con un fotoiniciador, teniendo la ventaja de ser un proceso simple, controlado, con condiciones suaves y ausencia de solventes.

Sin embargo, tanto los WPU como lo PU foto-reticulables no representan polímeros seguros en su totalidad, debido a que utilizan isocianatos como reactivo principal. Para cumplir con las normativas medioambientales vigentes, la tendencia es producir PU que no tengan la presencia de isocianatos, a este tipo de polímeros se les conoce como Poliuretanos tipo No-isocianato (PUNI) (Zhang et al., 2017; Tenorio-Alfonso et al., 2020; Zhang, Wang & Zhou, 2020; Carré et al., 2019).

### ***3.1. Poliuretanos tipo No-Isocianato (PUNI)***

La síntesis de PUNI a nivel industrial ha ido ganando cada vez mayor atención debido a las ventajas relacionadas al no usar isocianatos. La fuerte reactividad de los isocianatos y de sus predecesores (tal es el caso del fosgeno), representan un grave riesgo tanto la salud humana como para el medio ambiente. La formación de PUNI se basa en la reacción entre oligómeros de policiclocarbonatos y poliaminas alifáticas o cíclicas. A este tipo de polímeros también se les conoce como Polihidroxiuretano (PHU) debido a que del resultado de la reacción se forman tanto grupos uretano en la columna vertebral como grupos hidroxilo primarios o secundarios en las cadenas laterales, los cuales pueden modificarse posteriormente e incorporar grupos funcionales adicionales.

Aunque existen varias rutas para sintetizar PUNI (Figura 7), el método más estudiado es la poliadición de aminas a carbonatos cíclicos de 5 miembros (CC5), debido a que se puede aplicar de forma directa y evita usar materiales tóxicos como fosgeno, azida de acilo, aziridas, etc. (Sawpan, 2018; Ghasemlou et al., 2019b; Blažek & Datta, 2019, Llevot & Meier, 2019; Zhang et al., 2020; Persaud, 2016; Suryawanshi, Sanap & Wani, 2019).

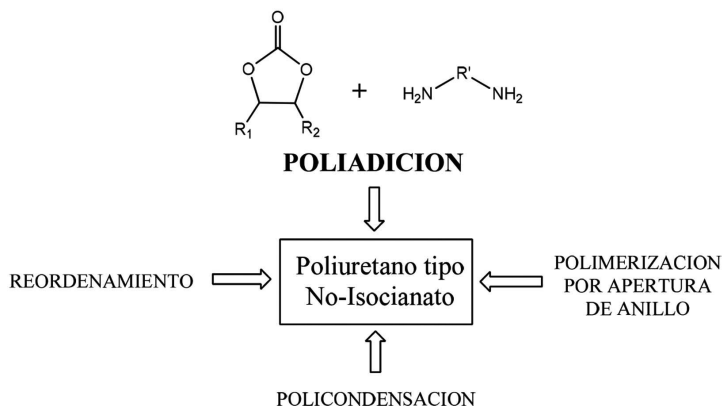


Figura 7. Principales rutas para sintetizar PUNI (Ghasemlou et al., 2019b)

### 3.1.1 Síntesis de CC5

Mucha atención ha recibido la síntesis de carbonatos cíclicos (CC) como monómeros precursores de PUNI. Los CC poseen algunas propiedades interesantes en término de cuidado al medio ambiente como mínima toxicidad a la salud humana, buena solubilidad, altos puntos de ebullición, tiene capacidad de servir como medio de solvente y reaccionan fácilmente en presencia de aminas, lo cual los hace bastante atractivos para la síntesis de PUNI. Se han obtenido diversos CC que van desde 5 hasta 8 miembros; sin embargo, los CC5 son los más utilizados

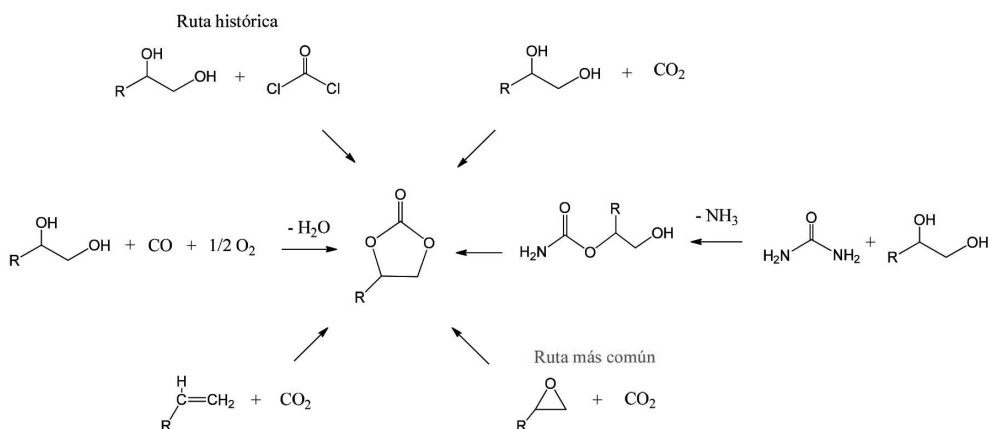


Figura 8. Rutas químicas en la síntesis de CC5 (Carré et al., 2019)

debido a que no intervienen precursores tóxicos como  $\text{CS}_2$ , fosgeno, cloroformato de etilo, entre otros disolventes tóxicos. Los CC5 pueden ser sintetizados por diferentes rutas, como se muestra en Figura 8 (González-Martínez, Viguera Santiago & Hernández-López, 2021; Carré et al., 2019; Błażek & Datta, 2019).

### 3.1.1.1. Síntesis de CC5 a partir de epóxidos y $\text{CO}_2$

El método más seguro y más común para obtener CC5 es la reacción entre  $\text{CO}_2$  y éteres cíclicos (epóxidos) en presencia de un catalizador. Sin embargo, la reacción requiere relativamente altas condiciones de operación y un tiempo prologado de reacción para sintetizar los CC5. Se han propuesto varios catalizadores o sistemas de catalizadores que permitan acelerar la reacción. Tradicionalmente, se utiliza bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) debido a que se considera al ion bromo de la sal cuaternaria como un buen grupo saliente. De acuerdo a la Figura 9, el mecanismo de reacción implica la apertura del anillo oxirano debido al ataque nucleofílico del ion bromuro. Posteriormente, se genera el alcóxido correspondiente, el cual promueve un ataque nucleofílico hacia el  $\text{CO}_2$ . Para finalizar, el bromo es desplazado por parte del oxianión por lo que se cierra el anillo para generar el respectivo carbonato cíclico. (González-Martínez et al., 2021; Błażek & Datta, 2019; Carré et al., 2019; Zhang et al., 2020).

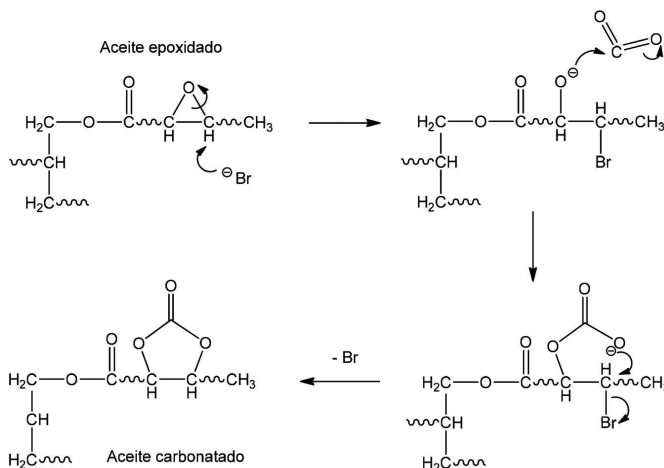


Figura 9. Mecanismo de cicloadición de  $\text{CO}_2$  en epóxidos en presencia de TBAB (González-Martínez et al., 2021)

### 3.1.1.1.1. Carbonatación de Aceite de Linaza Epoxidado

Otra línea de investigación se ha enfocado en optimizar los parámetros operativos para mejorar el rendimiento y la cinética de carbonatación. En la Tabla 4 se muestran algunos resultados reportados en la literatura de la reacción de carbonatación

Aceite	Presión	Temperatura	% Catalizador	% C	% Y	% S	Referencia
ASE	1 atm	120 °C	5 %	87 %	77 %	89 %	(Mazo & Rios, 2013)
ALE	10 bar	140 °C	---	91 %	26.7 %	---	(Bähr & Mühlhaupt, 2012)
ASE	1 atm	110 °C	5 %	94 %	---	---	(Tamami et al., 2004)
AAE	30 bar	140 °C	3.75 %	99.9 %	---	---	(Zhang, Luo, Hou, He & Eli, 2014)
ARE	5 bar	130 °C	5 %	93.4 %	57.7 %	61.7 %	(Guzmán, Echeverri & Rios, 2017)
AAE	6 bar	120 °C	8 %	73 %	---	---	(Zheng, Tolvanen, Taouk, Eränen, Leveneur & Salmi, 2018)
ASE	1 atm	120 °C	5 %	86.7 %	77.4 %	88.6 %	(Mazo & Rios, 2012)
ALE	120 psi	90°C	5%	96 %	95 %	99 %	(González-Martínez et al., 2021)

Abreviaturas: Aceite de Soya Epoxidado (ASE); Aceite de Linaza Epoxidado (ALE); Aceite de Ricino Epoxidado (ARE); Aceite de Algodón Epoxidado (AAE); Conversión (% C); Carbonatación o Rendimiento (% Y); Selectividad (% S)

Tabla 4. Artículos reportados del rendimiento de la reacción de carbonatación de AV mediante TBAB (González-Martínez et al., 2021)

de aceites vegetales epoxidados, utilizando TBAB como catalizador. González-Martínez et al. (2021) llevaron a cabo el estudio sistemático de diferentes variables (temperatura, presión de CO<sub>2</sub> y concentración de TBAB) en el rendimiento de la reacción de carbonatación de Aceite de Linaza Epoxidado (ALE).

Mediante FTIR, <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN, los autores se dieron seguimiento y caracterizaron los productos finales, llegando a la conclusión de que tanto la temperatura, presión de CO<sub>2</sub> y la concentración de catalizador tienen un efecto importante en el rendimiento de la reacción. Observaron que, si se incrementa la temperatura, se favorece el grado de conversión pero la selectividad disminuye. Por lo que realizaron algunos experimentos adicionales, encontrando que a temperaturas elevadas se generaban tanto iones carboxilo como bromohidrinas, impactando negativamente la selectividad. Respecto a la presión de CO<sub>2</sub>, se ve favorecida el rendimiento a presiones mayores, mientras que la selectividad disminuye ligeramente, aunque no se consideró significativo.

Finalmente, incrementar la concentración de TBAB hasta 5 % mejoró significativamente el rendimiento a baja temperatura (90 °C) y presiones mayores (120 psi), obteniendo altos valores de conversión (96 %), carbonatación (95 %) y selectividad (99 %). Hasta el momento no se habían sintetizado aceites vegetales con alto número de carbonatos cíclicos por molécula, por lo que es posible obtener Poliuretanos tipo No-isocianato con mejores propiedades termo-mecánicas que los reportados hasta ahora (González-Martínez et al., 2021).

### 3.1.2. Reacción de aminólisis

La reacción de aminólisis entre carbonatos cíclicos y diaminas resulta en la formación de polihidroxiuretanos (PHU) con la presencia tanto de un alcohol primario como de un alcohol secundario (Figura 10). Sin embargo, se cree que el producto mayoritario es el β-hidroxiuretano. Además de las ventajas medioambientales ya mencionadas en la sección 3.1, los PHU presentan características adicionales debidas a los grupos hidroxilo formados, a la posibilidad de formar nuevos enlaces intramoleculares y la ausencia de enlaces biuret inestables. En comparación con los PU tradicionales, los PHU o NIPU no son sensibles a la humedad del entorno, tienen mejores propiedades adhesivas; en general, muestran mayor estabilidad térmica y química en presencia de solventes polares. (Pérez-Sena et al., 2018) (Carré et al., 2019; Błażek & Datta, 2019; Mahendran, Aust, Wuzella, Müller & Kandelbauer, 2012).

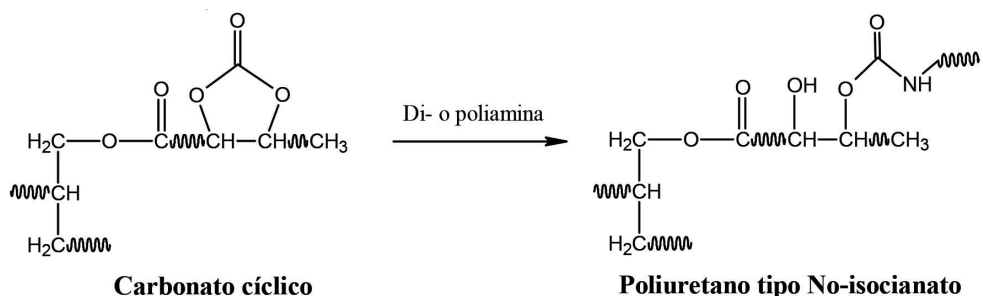


Figura 10. Síntesis de PUNI mediante la reacción de aminólisis (Blažek & Datta, 2019)

### 3.1.2.1. Parámetros de la reacción

Una de las principales desventajas de la reacción de aminólisis es que se considera como una reacción relativamente lenta debido a la naturaleza estable de los CC. Diversos autores han estudiado el impacto de diferentes parámetros para mejorar la reacción de aminólisis del carbonato cíclico, entre los que destacan: la estructura de las aminas, la composición de los CC y la presencia de sistemas catalíticos.

Las aminas representan un componente importante como agente de curado debido a su reactividad. La reactividad de las aminas esta determinada principalmente por la estructura química y por el peso molecular. Se ha encontrado que las aminas de menor peso molecular son más reactivas que las aminas de mayor peso molecular. Diakoumakos y Kotzev (2004), demostraron que la reactividad de las aminas está fuertemente influenciada por su estructura (Figura 11). Diversos autores coinciden en que las aminas primarias son más reactivas a los carbonatos cíclicos que las aminas secundarias. Incluso a temperatura ambiente, tanto las aminas secundarias como las aminas primarias aromáticas no reaccionan. También demostraron que los grupos aceptores de electrones en la posición  $\alpha$  y  $\beta$  con respecto al grupo amina, aumentan la reactividad de las aminas. Las aminas primarias unidas a un carbono secundario reaccionan más lento que las aminas primarias unidas a un carbono primario. Además, se ha encontrado que, al aumentar la longitud de la cadena, la reactividad de la amina disminuye. Por lo que la velocidad de reacción esta en función de diferentes factores como la estructura química, el grado de nucleofilicidad y del impedimento estérico de la amina (Diakoumakos & Kotzev, 2004; Ghasemlou et al., 2019b; Blažek & Datta, 2019; Cornille, Blain, Auvergne, Andrioletti, Boutevin & Caillol, 2017; Maisonneuve, Lamarzelle, Rix, Grau & Cramail, 2015).



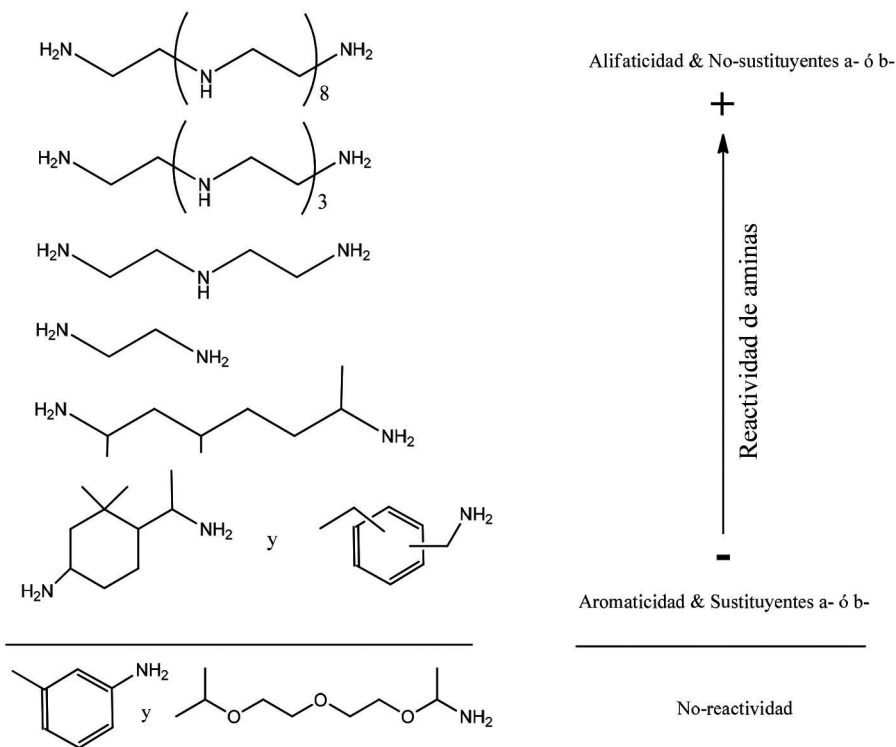


Figura 11. Escala de reactividad de varias aminas (Diakoumakos & Kotzev, 2004)

El tamaño y los sustituyentes de los CC tienen una gran relevancia en la reactividad con aminas. Los CC7 presentan una mayor reactividad que los CC6, y estos a su vez son más reactivos que los CC5 debido a que existe una mayor fuerza de tensión del anillo al aumentar el número de miembros en el CC. Por otra parte, varios estudios han demostrado que los sustituyentes donadores de electrones no favorecen la apertura del anillo por parte de las aminas; mientras que los sustituyentes captadores de electrones aumentan la electrofilicidad del carbonilo, mejorando la velocidad de reacción con aminas. Sin embargo, se pueden fomentar la amidificación en el grupo éster, generando subproductos y disminuyendo el peso molecular. A pesar de que los CC5 por carbonatación directa de epóxidos son los menos reactivos, también son los más seguros y fáciles de sintetizar (Carré et al., 2019; Cornille, Blain et al., 2017; Mahendran et al., 2012; Maisonneuve et al., 2015).

Si la reactividad es baja a temperatura ambiente, la reacción de apertura de los CC por las aminas se puede acelerar mediante el uso de catalizadores y

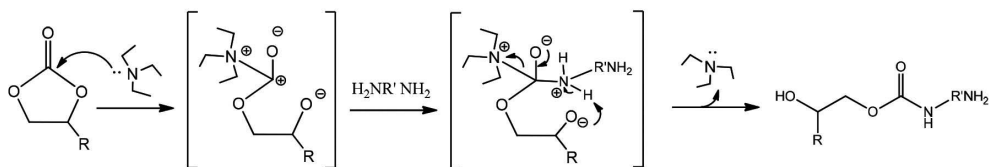


Figura 12. Mecanismo de la activación de CC con trietilamina (Maisonneuve et al., 2015)

así evitar la generación subproductos que se forman cuando se realiza la reacción a temperaturas elevadas. En la literatura, los principales catalizadores que se han estudiado en la aminólisis se clasifican en orgánicos (piperazina, trietilamina, piridina, guanidinas, etc), sales (metal alcalino, cuaternaria de amonio, a base de litio) y organometálicos (a base de zinc, cromo, estaño, ligantes). La activación del monómero se puede realizar mediante la adición de ácidos débiles para incrementar la electrofilia del CC o agregar aditivos para incrementar la nucleofilicidad de las aminas. También se usan bases de Lewis para atacar al carbonilo del CC y ser buen grupo saliente, como ocurre en el mecanismo usando trietilamina como catalizador (Figura 12) (Maisonneuve et al., 2015; Carré et al., 2019; Cornille, Auvergne, Figovsky, Boutevin & Caillol, 2017).

### 3.1.2.2. Caracterización de PUNI

Existen diversas técnicas para caracterizar los Poliuretanos tipo no-isocianato, de acuerdo a la propiedad físico-química de interés.

#### 3.1.2.2.1. FT-IR

La técnica espectroscópica FT-IR se ha usado tanto para estudiar los cambios estructurales del polímero como para monitorear, en tiempo real, el cambio en la composición química durante la síntesis de PUNI. Como ejemplo, se realizó la reacción entre Aceite de Linaza Carbonatado (ALC) y etanodiamina (EDA) para demostrar la formación de enlaces hidroxiuretano y la apertura del carbonato cíclico. En la Figura 13, se muestra el espectro FT-IR de la reacción isotérmica ALV-EDA a diferentes tiempos de reacción (0, 1, 3 y 5 h). Se observó que, al avanzar la reacción, la señal a  $1804\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al

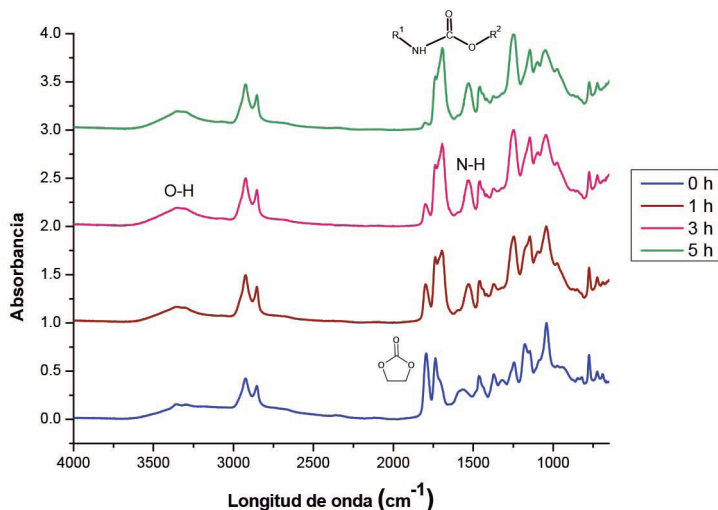


Figura 13. Espectro FT-IR de PUNI formado entre ALC-EDA a 60 °C y proporción 1:1.

carbonilo del carbonato cíclico, disminuye continuamente. Además, aparecen nuevas bandas a 1704 y 1545  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a enlaces uretano, así como una banda ancha a 3332  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a grupos hidroxilo. Estas señales confirman la conversión de carbonatos cíclicos en enlaces  $\beta$ -hidroxiuretanos, lo cual concuerda con los resultados reportados por diversos autores (Mahendran et al., 2012; Tamami, Sohn & Wilkes, 2004; Li, Zhao, Yan, Wang, Kang, Wang et al., 2008).

### 3.1.2.2.2. DSC-TGA

Uno de los principales usos de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés) es determinar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los materiales. En general, los poliuretanos presentan varias etapas de transición vítrea, las cuales se relacionan con la separación de microfases en segmentos tanto blandos como duros. A menudo, valores bajos de  $T_g$  se relacionan con los segmentos blandos, mientras que los segmentos duros presentan valores altos de  $T_g$ . Esta separación de las microfases está en función de los enlaces hidrógeno y de la composición del polímero. Blazek et al. (2020), determinó que la presencia de cadenas alifáticas largas y flexibles en la estructura de PUNI genera valores bajos de  $T_g$  (Błażek, Kasprzyk & Datta, 2020; Zhang et al., 2020).

La estabilidad térmica de los PUNI se estudia mediante Termogravimetría (TGA). En la Figura 14 se muestra un termograma típico TGA. Poussard, Mariage, Grignard, Detrembleur, Jérôme, Calberg et al. (2016) estudiaron la formación de PUNI a partir de Aceite de soya carbonatado (ASC) con diaminobutano (BDA), diaminopentano (PDA) y amino-telequímica (oligoamidas). Observaron que la estabilidad térmica de los PUNI usando BDA o PDA fue mucho menor con respecto a los polímeros compuestos por la oligoamida, de acuerdo a los valores de Temperatura al 95 % de masa residual ( $T_{95\%w\%}$ ) y a la Temperatura máxima de degradación ( $T_{d,máx}$ ), la cual fue de más de 100 °C de diferencia. De las curvas determinaron que entre 0-150 °C existe una ligera pérdida de masa debido a moléculas de agua residual o ligada. Posteriormente, la descomposición térmica de los PUNI inicia a partir de 200 °C hasta 350 °C, las cuales se pueden atribuir a la degradación de los enlaces uretano (enlaces éster). Finalmente, se descomponen las cadenas carbonatadas a partir de los 400 °C. Los autores recalcaron que todo los PUNI obtenidos mostraron una mejor estabilidad térmica que los poliuretanos convencionales debido a la presencia de grupos B-hidroxiuretanos, los cuales forman enlaces hidrógeno y fuerzas intra e intermoleculares (Mahendran, Wuzella, Aust & Müller, 2014; Pérez-Sena, Cai, Kebir, Vernières-Hassimi, Serra, Salmi et al., 2018; Carré, Bonnet & Avérous, 2014; Poussard et al., 2016).

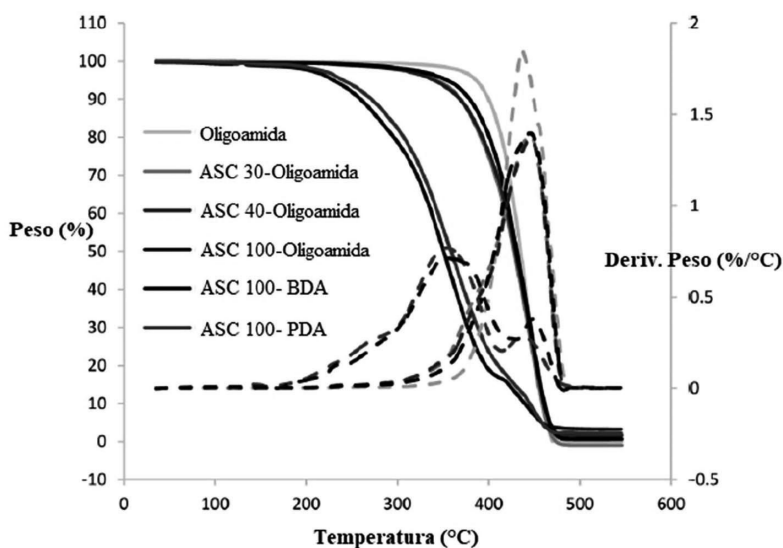


Figura 14. Termogramas y termogramas derivados de la mezcla basada en ASC/BDA, PDA y oligoamida (diferentes proporciones) (Poussard et al., 2016)

### 3.1.2.2.3. Reología

Las pruebas reológicas en muestras de PUNI se han realizado para obtener información acerca de la cinética de la evolución de las microestructuras de la resina durante el curado. Mahendran et al. (2012), realizó estudios del comportamiento reológico de muestras de PUNI compuestas entre Aceite de linaza carbonatado (ALC) y fenalcamina (FNA).

En la Figura 15 se muestran el efecto del tiempo oscilatorio en el módulo de pérdida ( $G''$ ) y almacenamiento ( $G'$ ), los cuales están relacionado con la parte viscosa y elástica del material, respectivamente. Al inicio de la reacción, observaron que el material se encuentra en la etapa viscosa debido a que el módulo viscoso tenía valores mayores que el módulo elástico. Posteriormente, conforme el tiempo de reacción avanza, los valores tanto de  $G'$  como de  $G''$  se incrementan debido al entrecruzamiento del polímero. Sin embargo, el módulo elástico aumenta con mayor velocidad que el viscoso, evidenciando que el material es elástico por naturaleza. El tiempo requerido para que un material líquido forme un gel bajo condiciones específicas de temperatura se le conoce como tiempo de gelificación, el cual se obtiene cuando se cruzan las líneas de los módulos  $G'$  y  $G''$ . De la Figura 15, fue evidente que al aumentar la temperatura de curado, el tiempo

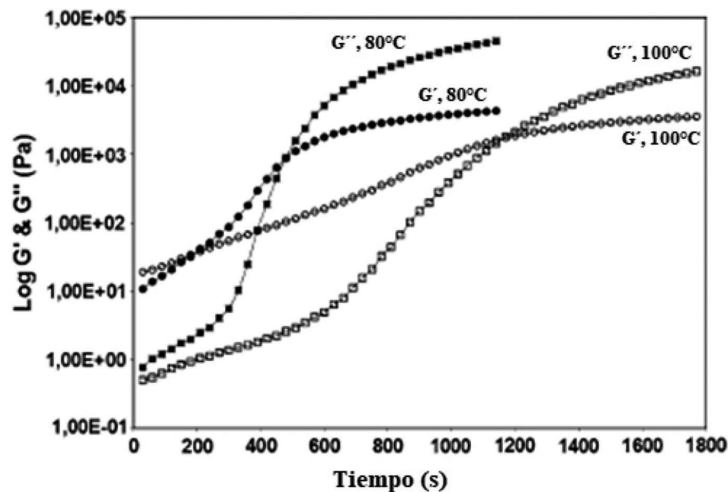


Figura 15. Módulo elástico  $G'$  y viscoso  $G''$  de la mezcla ALC/FNA durante la polimerización a 80 y 100 °C (Mahendran et al., 2012)

de gelificación era menor por lo que se ve beneficiada la reacción (Mahendran et al., 2012; Carré et al., 2014; Carrera, Cuadri, García-Morales & Partal, 2014).

#### 3.1.2.2.4. Pruebas mecánicas

Las propiedades mecánicas de los PUNI se pueden medir mediante pruebas de tracción, como la resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura, módulo de tensión, etc. En la Tabla 5 se muestran los resultados de pruebas de tracción de PUNI reportadas en la literatura. Se han usado diaminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas a diferentes relaciones (aceite carbonatado/diamina), encontrando que una relación equimolar proporciona los mejores resultados debido a una mayor densidad de reticulación. Cuando las proporciones no son equimolares, la polimerización es incompleta o por el contrario se promueve la formación de subproductos (grupos amida) (Javni, Doo & Petrović, 2008; Liu, Wu, Huo, Jin & Kong, 2017).

En el caso de las diaminas alifáticas, se observa una disminución de la dureza y a la resistencia a la tracción (contrario al aumento en el alargamiento a la ruptura) cuando aumenta el tamaño de la diamina (longitud de la cadena) debido a la flexibilidad que presentan este tipo de PUNI. Sin embargo, al usar una amina cíclica (Isoforondiamina) como agente de curado se obtienen PUNI con mayor dureza (módulo de tensión), menor resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura debido a que la amina cíclica disminuye la movilidad del polímero, generando estructuras más rígidas. (Zhang et al., 2020; Datta & Włoch, 2016).

Por otra parte, los PUNI obtenidos a partir de aceites vegetales con mayor contenido de carbonatos, como es el caso del aceite de linaza, muestran valores mayores en el módulo de tensión y fuerza de tensión; además, de una disminución en el alargamiento a la ruptura debido a que se presenta mayor grado de reticulación (menor movilidad estructural) (Tamami et al., 2004; Li et al., 2008; Bähr & Mülhaupt, 2012; Javni et al., 2008; Liu et al., 2017; Zhang et al., 2020; Datta & Włoch, 2016).

## 4. Avances recientes en la aplicación de PU

En los últimos años, se han realizado muchas investigaciones para producir PU, a partir de fuentes renovables como aceites vegetales, lignina, almidón entre otros, con aplicaciones en adhesivos, espumas, recubrimientos, entre otros. Se han sin-

Tipo de aceite	Tipo de Diamina	Módulo de tensión	Fuerza de tensión	Alargamiento a la ruptura	Referencia
Aceite de soya carbonatado	Etilendiamina (EDA)	---	0.82	140	(Tamami et al., 2004)
	Hexametilendiamina (HMA)	---	0.33	170	
	Tris (2-aminoetil) amina	---	1.50	70	
Aceite de soya carbonatado	EDA	83	5.77	90	(Javni et al., 2008)
	HMA	47	3.80	189	
	Butilendiamina (BDA)	59	4.71	131	
Aceite de soya carbonatado	EDA	84	4.56	207	(Li et al., 2008)
Aceite de soya carbonatado	EDA	4	6	240	(Bähr & Mülhaupt, 2012)
	BDA	2	2	310	
	Isoforondiamina	20	5	200	
Aceite de linaza carbonatado	EDA	180	18	57	
	BDA	300	17	84	
	Isoforondiamina	1460	10	1	

Tabla 5. Propiedades de PUNI obtenidos a partir de una proporción equimolar Aceite Carbonatado y algunas diaminas (Miloslavskij, Gotlib, Figsosky & Pashin, 2014)

tetizado WPU con carácter catiónico biobasados utilizando aceite de ricino y dietanolamina, los cuales mostraron mejora en la estabilidad de almacenamiento y propiedades antibacterianas. Por lo que podrían ser usados en instrumentos médicos, pintura para control bacteriano, envasado de alimentos, entre otros. Del aceite de ricino también se han generado WPU aniónicos a partir de ácido dimetil

propiónico con aceptable resistencia a la tracción, siendo potencialmente útiles como revestimiento de pieles y tintas (Sawpan, 2018).

Se desarrolló un recubrimiento de Poliuretano obtenido de ácido poliláctico y butenólido. El polímero mostró excelentes propiedades adhesivas sobre sustratos epóxicos. Además, de compatibilidad con agua marina al degradarse hidrolíticamente. En las pruebas de campo marino, el PU exhibió buena capacidad anti incrustante con capacidad de renovación de la superficie debido a que el PU actúa como portador de butenólido, la cual se libera de forma controlada. Se trata de un revestimiento de alto rendimiento anti incrustante con aplicaciones, principalmente en la industria marina (Pan, Xie, Chiang, Peng, Qian, Ma et al., 2020).

Los PUF biobasados tienen aplicaciones como materiales aislantes tanto térmicos como de sonido. Además, los PUF blandos incluyen aplicaciones en la industria textil, de empaque, automotriz, militar, médico, aeronáutico, etc. Respecto a los PUF rígidos debido a baja conductividad térmica, alta relación resistencia/peso y buenas propiedades retardantes de llama se han utilizado en la construcción y en la industria, principalmente en sistemas de refrigeración, aislamiento de tanques y reactores, tuberías, intercambiadores de calor, entre otros (Singh et al., 2020).

Como se menciono anteriormente, una de las principales aplicaciones de los PU biobasados es la producción de recubrimientos o adhesivos, debido a la composición flexible, lo que lo que los han convertido en materiales con amplias aplicaciones. En general, debido a su versatilidad se han realizado diversas investigaciones en los últimos años sobre la síntesis de PU a partir de fuentes renovables, principalmente de aceites vegetales, como los que se encuentran resumidas en la Tabla 6, así como sus posibles aplicaciones prácticas (Noreen et al., 2016; Tenorio-Alfonso et al., 2020).

A nivel comercial, diversas empresas trasnacionales han desarrollado PU a partir de recursos biobasados. BAYER sintetizó el polímero Baydur<sup>®</sup>, los cuales son espumas de PU tanto rígidas como flexibles, teniendo como base aceite de soya. La empresa DOW CHEMICAL, también produjo un polioliol biobasados para obtención de PU derivados de aceite de soya llamado Renuva<sup>™</sup>, con aplicaciones en espumas flexibles, adhesivos, recubrimientos, elastómeros, etc. Lupranol<sup>®</sup> es comercializado por BASF que es una espuma rígida a base de aceite de ricino, utilizada principalmente para colchones. DUPONT desarrolló el polioliol CerenoI<sup>™</sup> a partir de la fermentación de glucosa del maíz. Otras empresas como HOBUM



<b>Composición de la matriz de PU</b>	<b>Aplicaciones potenciales</b>
PU a partir de polioles derivados de aceites vegetales	Recubrimientos de alto peso molecular
Resina epoxi sulfonada modificada con PU a base de aceite vegetal y nanocompuestos de arcilla	Materiales para recubrimientos avanzados
Recubrimiento metalohíbrido de poliéster-uretano derivado de polirol de aceite vegetal	Recubrimientos con propiedades autoesterilizantes y antibacterianos
PU reforzados con nanofibras de celulosa	Recubrimientos de alto contenido de sólidos con altas propiedades mecánicas
PU a base de ácidos grasos	Películas y recubrimientos transparentes
WPU a base de aceite de Jatropha	Revestimiento de madera
Híbrido de WPU y gelatina	Recubrimientos biodegradables
PU a base de aceite de ricino y siloxano	Recubrimientos hidrofóbicos con alta estabilidad térmica y buenas propiedades mecánicas.
PU a base de aceite de soya funcionalizados con sales cuaternarias de amonio	Revestimiento con capacidad antibacteriana para aplicaciones biomédicas.
Polioles a base de aceite de canola	Recubrimientos con estabilidad hidrolítica y resistentes a condiciones alcalinas
PU a base aceite de linaza con nanocompuestos de tetraetoxortosilano y sílice pirógena	Revestimiento resistente a la corrosión
PU a base de cardanol	Recubrimientos resistentes a la corrosión en acero

*Tabla 6. PU biobasados reportados y aplicaciones potenciales como recubrimientos (Noreen, Zia, Zuber, Tabasum & Zaboora, 2016)*

OLEOCHEMICALS, URETHANE SOY SYSTEMS, ROQUETTE, BIOBASED TECHNOLOGIES, COGNIS, OLEON y MITSUI también han desarrollado una gama de monómeros para producir PU a partir de monosacáridos, ácidos grasos y aceites vegetales (girasol, colza, linaza, soya, ricinco) (Desroches, Escouvois, Auvergne, Caillol & Boutevin, 2012).

El incremento en el interés por utilizar PUNI como recubrimientos es debido a que presentan propiedades anticorrosivas, de adhesión y resistencia comparables a los PU tradicionales. La empresa Hybrid Coat Technologies Inc. desarrolló un recubrimiento sin la necesidad de isocianatos que presentó excelente capacidad de resistencia a la corrosión y mejor durabilidad a largo plazo que otros recubrimientos. Debido a la presencia de grupos hidroxilo en la posición  $\beta$  en los PUNI, se han obtenido recubrimientos con buenas propiedades mecánicas y adhesivas sobre sustratos de madera, vidrio y aluminio. También se han generado espumas rígidas de PUNI a base de tanino-glucosa que mostraron propiedades de absorción de agua e ignífugas (resistencia al fuego). Una de las aplicaciones más interesantes es en el área biomédica debido a su biocompatibilidad, nula toxicidad y sostenibilidad. Hidrogeles de PUNI se han sintetizado para administración de fármacos (nanocápsulas de PUNI con liberación controlada), ingeniería de tejidos, vendajes, etc. Se han obtenido nanocápsulas de PUNI con liberación controlada del bioactivo (Khatoon, Iqbal, Irfan, Darda & Rawat, 2021).

## 5. Conclusiones y panorama

La producción de PU biobasados derivados de fuentes naturales como plantas, polisacáridos, celulosa, aceites vegetales, entre otros, son una alternativa muy interesante debido a la disminución de materias primas no renovables, siendo las grasas y aceites vegetales una de las fuentes más estudiadas para producir monómeros debido a sus ventajas económicas y naturaleza ecoamigable. Diversas metodologías se han desarrollado para sintetizar poliols, con el objetivo de mejorar las propiedades termo-mecánicas de los PU. Se han reportado PU biobasados con buenas propiedades de adherencia, brillo, dureza y flexibilidad, que han sido utilizados principalmente como recubrimientos, espumas, adhesivos, etc. Además, representan una solución a futuro para industrias como la automotriz, militar, naval, biomédica, farmacéutica, textil, de empaque, papel, entre otras. Sin embargo, los PU todavía se ven afectados por el uso de algunos reactivos tóxicos. Un paso más adelante en la producción de PU ecoamigables es el desarrollo de tecnologías sin la necesidad de

usar materias tóxicas como isocianatos y/o fósgeno. Tanto los PUNI obtenidos a través de la reacción de aminólisis de carbonatos cíclicos como los PUNI híbridos representan una buena alternativa. A pesar de los estudios que se han realizado para asemejar las propiedades de los PU biobasados con las de los PU convencionales, aún se requiere seguir desarrollando tecnologías para producir PU biobasados más rentables, con mejores propiedades y con más áreas de aplicación.

### Agradecimientos

A CONACYT por la beca proporcionada al estudiante (701376). Al Proyecto CONACyT Ciencia Básica A1-S-33899, registro ante Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados de la UAEM 4945/2019C y 4965/2020CIB.

### Referencias

- Akindoyo, J. O., Beg, M. D. H., Ghazali, S., Islam, M. R., Jeyaratnam, N., & Yuvavaraj, A. R. (2016). Polyurethane types, synthesis and applications-a review. *RSC Advances*, 6(115), 114453-114482. <https://doi.org/10.1039/c6ra14525f>
- Bähr, M., & Mülhaupt, R. (2012). Linseed and soybean oil-based polyurethanes prepared via the non-isocyanate route and catalytic carbon dioxide conversion. *Green Chemistry*, 14, 483-489. <https://doi.org/10.1039/c2gc16230j>
- Blažek, K., & Datta, J. (2019). Renewable natural resources as green alternative substrates to obtain bio-based non-isocyanate polyurethanes-review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(3), 173-211. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1537741>
- Blažek, K., Kasprzyk, P., & Datta, J. (2020). Diamine derivatives of dimerized fatty acids and bio-based polyether polyol as sustainable platforms for the synthesis of non-isocyanate polyurethanes. *Polymer*, 205, 122768. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122768>
- Carré, C., Bonnet, L., & Avérous, L. (2014). Original biobased nonisocyanate polyurethanes: Solvent- and catalyst-free synthesis, thermal properties and rheological behaviour. *RSC Advances*, 4(96), 54018-54025. <https://doi.org/10.1039/c4ra09794g>

- Carré, C., Ecochard, Y., Caillol, S., & Avérous, L. (2019). From the Synthesis of Biobased Cyclic Carbonate to Polyhydroxyurethanes: A Promising Route towards Renewable Non-Isocyanate Polyurethanes. *ChemSusChem*, 12(15), 3410-3430. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900737>
- Carrera, V., Cuadri, A. A., García-Morales, M., & Partal, P. (2014). Influence of the prepolymer molecular weight and free isocyanate content on the rheology of polyurethane modified bitumens. *European Polymer Journal*, 57, 151-159. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.05.013>
- Chattopadhyay, D. K., & Raju, K. V. S. N. (2007). Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 32(3), 352-418. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003>
- Cornille, A., Auvergne, R., Figovsky, O., Boutevin, B., & Caillol, S. (2017). A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. In *European Polymer Journal*, 87, 535-552. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.027>
- Cornille, A., Blain, M., Auvergne, R., Andrioletti, B., Boutevin, B., & Caillol, S. (2017). A study of cyclic carbonate aminolysis at room temperature: Effect of cyclic carbonate structures and solvents on polyhydroxyurethane synthesis. *Polymer Chemistry*, 8, 592-604. <https://doi.org/10.1039/c6py01854h>
- Datta, J., & Włoch, M. (2016). Progress in non-isocyanate polyurethanes synthesized from cyclic carbonate intermediates and di- or polyamines in the context of structure-properties relationship and from an environmental point of view. *Polymer Bulletin*, 73(5), 1459-1496. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1546-6>
- Dehonor Márquez, E., Nieto Alarcón, J. F., Viguera Santiago, E., & Hernández López, S. (2018). Effective and Fast Epoxidation Reaction of Linseed Oil Using 50 wt% Hydrogen Peroxyde. *American Journal of Chemistry*, 8(5), 99-106.
- Desroches, M., Escouvois, M., Auvergne, R., Caillol, S., & Boutevin, B. (2012). From vegetable oils to polyurethanes: Synthetic routes to polyols and main industrial products. In *Polymer Reviews*, 52(1), 38-79. <https://doi.org/10.1080/15583724.2011.640443>

- Diakoumakos, C. D., & Kotzev, D. L. (2004). Non-isocyanate-based polyurethanes derived upon the reaction of amines with cyclocarbonate resins. *Macromolecular Symposia*, 216, 37-46. <https://doi.org/10.1002/masy.200451205>
- Gadhve, R. V., Mahanwar, P. A., & Gadekar, P. T. (2017). Bio-Renewable Sources for Synthesis of Eco-Friendly Polyurethane Adhesives—Review. *Open Journal of Polymer Chemistry*, 07(04), 57-75. <https://doi.org/10.4236/ojpchem.2017.74005>
- Ghasemlou, M., Daver, F., Ivanova, E. P., & Adhikari, B. (2019a). Bio-based routes to synthesize cyclic carbonates and polyamines precursors of non-isocyanate polyurethanes: A review. *European Polymer Journal*, 118, 668-684. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.06.032>
- Ghasemlou, M., Daver, F., Ivanova, E. P., & Adhikari, B. (2019b). Polyurethanes from seed oil-based polyols: A review of synthesis, mechanical and thermal properties. *Industrial Crops and Products*, 142(July), 111841. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111841>
- González-Martínez, D. A., Viguera-Santiago, E., Hernández-López, S. (2021). Yield and Selectivity Improvement in the Synthesis of Carbonated Linseed Oil by Catalytic Conversion of Carbon Dioxide. *Polymers*, 13(6), 852. <https://doi.org/10.3390/polym13060852>
- Guzmán, A. F., Echeverri, D. A., & Rios, L. A. (2017). Carbonation of epoxidized castor oil: a new bio-based building block for the chemical industry. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92(5), 1104-1110. <https://doi.org/10.1002/jctb.5104>
- Honarkar, H. (2018). Waterborne polyurethanes: A review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(4), 507-516. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1327818>
- Javni, I., Doo, P. H., & Petrović, Z. S. (2008). Soy-based polyurethanes by non-isocyanate route. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(6), 3867-3875. <https://doi.org/10.1002/app.27995>

- Khatoon, H., Iqbal, S., Irfan, M., Darda, A., & Rawat, N. K. (2021). A review on the production, properties and applications of non-isocyanate polyurethane: A greener perspective. *Progress in Organic Coatings*, 154(February), 106124. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106124>
- Li, Z., Zhao, Y., Yan, S., Wang, X., Kang, M., Wang, J. et al. (2008). Catalytic synthesis of carbonated soybean oil. *Catalysis Letters*, 123, 246-251. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9414-8>
- Liu, G., Wu, G., Huo, S., Jin, C., & Kong, Z. (2017). Synthesis and properties of non-isocyanate polyurethane coatings derived from cyclic carbonate-functionalized polysiloxanes. *Progress in Organic Coatings*, 112(16), 169-175. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.07.013>
- Llevot, A., & Meier, M. (2019). Perspective: green polyurethane synthesis for coating applications. *Polymer International*, 68(5), 826-831. <https://doi.org/10.1002/pi.5655>
- Mahendran, A. R., Aust, N., Wuzella, G., Müller, U., & Kandelbauer, A. (2012). Bio-Based Non-Isocyanate Urethane Derived from Plant Oil. *Journal of Polymers and the Environment*, 20(4), 926-931. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0491-9>
- Mahendran, A. R., Wuzella, G., Aust, N., & Müller, U. (2014). Synthesis, characterization, and properties of isocyanate-free urethane coatings from renewable resources. *Journal of Coatings Technology Research*, 11, 329-339. <https://doi.org/10.1007/s11998-013-9531-1>
- Maisonneuve, L., Lamarzelle, O., Rix, E., Grau, E., & Cramail, H. (2015). Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s. *Chemical Reviews*, 115(22), 12407-12439. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00355>
- Mazo, P. C., & Rios, L. A. (2012). Improved synthesis of carbonated vegetable oils using microwaves. *Chemical Engineering Journal*, 210, 333-338. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.099>
- Mazo, P., & Rios, L. (2013). Carbonation of epoxidized soybean oil improved by the addition of water. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90(5), 725-730. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2214-3>

- Miloslavskiy, D., Gotlib, E., Figovsky, O., & Pashin, D. (2014). Cyclic Carbonates Based on Vegetable Oils. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 27, 20-29. <https://doi.org/10.18052/www.scipress.com/ILCPA.27.20>
- Nieto-Alarcón, Viguera-Santiago, E., Hernández-López, S. (2021). *Determination of the Number of Epoxides Groups by FTIR-ATR and Its Correlation with <sup>1</sup>H NMR, in Epoxidized Linseed Oil*, 11(1), 1-8.
- Noreen, A., Zia, K. M., Zuber, M., Tabasum, S., & Zahoor, A. F. (2016). Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review. In *Progress in Organic Coatings*, 91, 25-32. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.018>
- Pan, J., Xie, Q., Chiang, H., Peng, Q., Qian, P. Y., Ma, C. et al. (2020). “From the Nature for the Nature”: An Eco-Friendly Antifouling Coating Consisting of Poly(lactic acid)-Based Polyurethane and Natural Antifoulant. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(3), 1671-1678. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06917>
- Panda, S. S., Panda, B. P., Nayak, S. K., & Mohanty, S. (2018). A Review on Waterborne Thermosetting Polyurethane Coatings Based on Castor Oil: Synthesis, Characterization, and Application. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 57(6), 500-522. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1275681>
- Pérez-Sena, W. Y., Cai, X., Kebir, N., Vernières-Hassimi, L., Serra, C., Salmi, T. et al. (2018). Aminolysis of cyclic-carbonate vegetable oils as a non-isocyanate route for the synthesis of polyurethane: A kinetic and thermal study. *Chemical Engineering Journal*, 346(15), 271-280. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.028>
- Persaud, A. A. (2016). *Bio-based Polymers from Epoxidized Vegetable Oils Modified by Metathesis*. September, 1-137.
- Petrovic, Z. S. (2008). Polyurethanes from vegetable oils. *Polymer Reviews*, 48(1), 109-155. <https://doi.org/10.1080/15583720701834224>

- Poussard, L., Mariage, J., Grignard, B., Detrembleur, C., Jérôme, C., Calberg, C. et al. (2016). Non-Isocyanate Polyurethanes from Carbonated Soybean Oil Using Monomeric or Oligomeric Diamines to Achieve Thermosets or Thermoplastics. *Macromolecules*, 49(6), 2162-2171. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02467>
- Sawpan, M. A. (2018). Polyurethanes from vegetable oils and applications: a review. In *Journal of Polymer Research*, 25(184). <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1578-3>
- Sharma, V., & Kundu, P. P. (2006). Addition polymers from natural oils-A review. *Progress in Polymer Science*, 31(11), 983-1008. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.09.003>
- Sheikhy, H., Shahidzadeh, M., Ramezanzadeh, B., & Noroozi, F. (2013). Studying the effects of chain extenders chemical structures on the adhesion and mechanical properties of a polyurethane adhesive. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(6), 1949-1955. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.03.008>
- Singh, I., Samal, S. K., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2020). Recent Advancement in Plant Oil Derived Polyol-Based Polyurethane Foam for Future Perspective: A Review. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 122(3), 1900225. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201900225>
- Suryawanshi, Y., Sanap, P., & Wani, V. (2019). Advances in the synthesis of non-isocyanate polyurethanes. *Polymer Bulletin*, 76(6), 3233-3246. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2531-7>
- Tamami, B., Sohn, S., & Wilkes, G. L. (2004). *Incorporation of Carbon Dioxide into Soybean Oil and Subsequent Preparation and Studies of Nonisocyanate Polyurethane Networks*, 92(2), 883-891. <https://doi.org/10.1002/app.20049>
- Tenorio-Alfonso, A., Sánchez, M. C., & Franco, J. M. (2020). A Review of the Sustainable Approaches in the Production of Bio-based Polyurethanes and Their Applications in the Adhesive Field. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(3), 749-774. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01659-1>



- Zhang, C., Garrison, T. F., Madbouly, S. A., & Kessler, M. R. (2017). Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. *Progress in Polymer Science*, 71, 91-143. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009>
- Zhang, C., Wang, H., & Zhou, Q. (2020). Waterborne isocyanate-free polyurethane epoxy hybrid coatings synthesized from sustainable fatty acid diamine. *Green Chemistry*, 22(4), 1329-1337. <https://doi.org/10.1039/c9gc03335a>
- Zhang, J., Tang, J. J., & Zhang, J. X. (2015). Polyols prepared from ring-opening epoxidized soybean oil by a castor oil-based fatty diol. *International Journal of Polymer Science*, 529235. <https://doi.org/10.1155/2015/529235>
- Zhang, L., Luo, Y., Hou, Z., He, Z., & Eli, W. (2014). Synthesis of carbonated cotton seed oil and its application as lubricating base oil. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(1), 143-150. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2358-1>
- Zheng, J. L., Tolvanen, P., Taouk, B., Eränen, K., Leveneur, S., & Salmi, T. (2018). Synthesis of carbonated vegetable oils: Investigation of microwave effect in a pressurized continuous-flow recycle batch reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 132, 9-18. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.12.037>