



**Universidad Autónoma del
Estado de México**

Facultad de Química

**“Efecto del contenido y tipo de amina en diferentes
propiedades de Poliuretanos de tipo no isocianato a
base de aceite de linaza”**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE MATERIALES**

Presenta:

M. en C.Q DAVID ALEJANDRO GONZALEZ MARTINEZ

TUTORES:

Dra. Susana Hernández López

Dr. Enrique Viguera Santiago



Toluca Estado de México, abril 2025

Siglas y abreviaturas

% p/p	Porcentaje en peso
° C	Grados Centígrados
ΔH	Entalpía de reacción
ΔS	Entropía de reacción
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	alfa-alúmina
$^1\text{H-RMN}$	Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno
$^{13}\text{C-RMN}$	Resonancia Magnética Nuclear del Carbono 13
AcG	Ácidos grasos
AE	Aceite Epoxidado
AIR-120H	Amberlita IR-120(H)
AL	Aceite Linaza
ALC	Aceite Linaza Carbonatado
ALE	Aceite Linaza Epoxidado
AS	Aceite Soya
AV	Aceite Vegetal
CC	Carbonato Cíclico
CC5	Carbonato Cíclico 5 miembros
CCIQS	Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable
DE	Doble Enlace
DMA	Análisis Mecánico Diferencial
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
EA	Energía de Activación
FT-IR	Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier
GPC	Cromatografía de Permeación de Gel
g	Gramo
h	Hora
IY	Índice de Yodo
k	Constante de velocidad

k'	Factor preexponencial
kJ	Kilo Joule
LIDMA	Laboratorios de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados
meq	miliequivalente
min	Minuto
mL	mililitro
mm	milímetro
PDA	Propanodiamina
PHU	Polihidroxiuretano
PM	Peso Molecular
PU	Poliuretano
PUNI	Poliuretano tipo No-Isocianato
ppm	Partes por millón
psi	Libra de fuerza por pulgada cuadrada
R	Constante universal de los gases
R _n	Relación estequiométrica
s	Segundo

INDICE

Dedicatorias	I
Agradecimientos	II
Siglas y abreviaturas	III
INDICE	V
Lista de figuras.....	VIII
Lista de tablas	XI
RESUMEN	1
ABSTRACT.....	2
Capítulo 1. Estado del arte	3
Aceites Vegetales	3
Rutas de modificación de Aceites Vegetales.....	5
Epoxidación de Aceites Vegetales.....	10
Polímeros a base de aceites vegetales.....	15
Poliuretanos (PU) biobasados	19
Síntesis de Poliuretanos	22
Poliuretanos tipo No-Isocianato.....	25
Rutas de síntesis de Poliuretanos tipo No-Isocianato	26
Síntesis de Carbonatos Cíclicos de 5 miembros, CC5.....	29
Síntesis de CC5 a partir de epóxidos y CO ₂	31
Reacción de Aminólisis.....	35
Análisis de los parámetros de la reacción de aminólisis con carbonatos cíclicos	37
Cinética de Reacción.....	40
Capítulo 2. Planteamiento del problema.....	43
Hipótesis	43
Objetivos.....	43
Objetivos específicos	43
Capítulo 3. Sección experimental	44
Materiales.....	44
Montaje experimental	45

Montaje de sistema de reacción de carbonatación a alta presión.....	45
Sistema de curado de los PUNI	47
Metodología de las reacciones	48
Epoxidación del Aceite de Linaza.....	48
Reacción de Carbonatación del aceite de linaza epoxidado (ALE).....	51
Formación y curado térmico de los PUNI	53
Técnicas de caracterización	54
Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).....	55
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	55
Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN, y ^{13}C -RMN)	55
Capítulo 4. Resultados y discusión	56
Mejora del Rendimiento y Selectividad en la síntesis de Aceite de Linaza Carbonatado por conversión catalítica de dióxido de carbono.	56
Caracterización del Aceite de Linaza.....	57
FT-IR de AL	57
^1H -RMN de AL	58
Caracterización del Aceite de Linaza Epoxidado (ALE).....	60
FT-IR de ALE.....	60
^1H -RMN de ALE.....	61
Estandarización del tiempo de reacción (Epoxidación Aceite Linaza).....	63
Reacción de carbonatación de ALE y caracterización del aceite de linaza carbonatado.....	67
FT-IR de ALC	68
^1H -RMN de ALC	69
Estudio de la cinética de formación de poliuretano tipo no-isocianato, usando FT-IR, del sistema aceite de linaza carbonatado y propanodiamina	72
FT-IR de PUNI.....	73
DSC de PUNI.....	76
Cinética de reacción.....	76
Capítulo 5. Conclusiones	86
Capítulo 6. Anexos.....	88
ANEXO 1. Cálculo del número de dobles enlaces carbono-carbono y del peso molecular en el	

aceite de linaza	88
ANEXO 2. Cálculo del número de epóxidos y peso molecular en el ALE	90
ANEXO 3. Cálculo del número de carbonatos cíclicos y peso molecular en el ALC	92
ANEXO 4. Desarrollo cinética orden “n”	95
ANEXO 5. Productividad	97
Referencias bibliográficas.....	101

Lista de figuras

Figura 1. Estructura de un triglicérido (R_1 , R_2 y R_3 , representan cadenas de ácidos grasos)	3
Figura 2. Sitios reactivos de una molécula de triglicérido: 1) grupo éster, 2) posición α del grupo éster, 3) dobles enlaces, 4) posición monoalítica, y 5) posición bisalítica.....	6
Figura 3. Principales métodos para obtener polímeros bio basados.	7
Figura 4. Hidroformilación de triglicéridos para formación de polioles	8
Figura 5. Formación de alcoholes primarios a partir de ozonólisis y posterior reducción de triglicéridos	9
Figura 6. Obtención de dioles a partir de alcoxicarbonilación de ésteres de ácidos grasos insaturados	9
Figura 7. Proceso de epoxidación in situ con generación de ácido per fórmico.....	11
Figura 8. Reacción de epoxidación de aceites vegetales mediante método quimioenzimático..	13
Figura 9. Reacción entre monoglicéridos de aceite de nácar con anhídrido maleico para la obtención de poliéster	16
Figura 10. Preparación de poliamidas a base de aceite de soya.....	16
Figura 11. Reducción de hidroperóxidos a alcoholes (a), y posterior esterificación con cloruro de acrililo (b).....	18
Figura 12. Síntesis de poliésteramida a partir de metóxido de sodio y N,N-bis(2-hidroxietil) amida.....	19
Figura 13. Producción mundial de PU (2011-2020).....	21
Figura 14. Esquema general de la síntesis de PU	23
Figura 15. Síntesis de isocianato a partir de fosgeno.....	24
Figura 16. Formación de urea a partir de la reacción entre isocianato y agua.....	25
Figura 17. Vías alternativas de síntesis de PUNI.....	27
Figura 18. Policondensación a partir de policarbamatos	28
Figura 19. Principales rutas químicas para sintetizar CC5	30
Figura 20. Síntesis de CC5 mediante reacción entre CO_2 y epóxidos catalizada por TBAB	32
Figura 21. Mecanismo en tres etapas de la reacción de aminólisis de CC5	35
Figura 22. Enlaces intermoleculares presentes en la formación de polihidroxiuretano	36
Figura 23. Reactividad de diferentes aminas con éter-CC5 a temperatura ambiente	39

Figura 24. Mecanismo de la activación de CC con trietilamina	40
Figura 25. Reactor de alta presión para la reacción de carbonatación	46
Figura 26. Sistema de calentamiento y calibración del Termopar	46
Figura 27. Ajuste de temperatura del sistema de calentamiento	47
Figura 28. Horno cilíndrico con sistema de aislamiento.....	48
Figura 29. Purificación del ALV con una columna empacada con α -alúmina.....	49
Figura 30. Reacción de Epoxidación del AL.	50
Figura 31. Esquema de la reacción de epoxidación de triglicéridos.....	51
Figura 32. Equipo de laboratorio para la reacción de carbonatación de ALE.	52
Figura 33. Cicloadición de CO ₂ al Aceite de Linaza Epoxidado.....	53
Figura 34. Formación de Poliuretanos tipo No-Isocianato a partir de ALC y diaminas.....	54
Figura 35. Espectro FT-IR del aceite de linaza.	57
Figura 36. Espectro ¹ H-RMN del AL y asignaciones correspondientes.	58
Figura 37. Espectro FT-IR de Aceite de Linaza (AL) y Aceite de Linaza Epoxidado (ALE)	60
Figura 38. Espectro ¹ H-RMN de Aceite de Linaza Epoxidado (ALE) y las asignaciones correspondientes a la estructura.	61
Figura 39. Espectro FT-IR de ALE. Área de las señales correspondientes al anillo epóxicos (Nieto et al., 2021).	63
Figura 40. Espectro FT-IR de ALE a diferentes tiempos de reacción (zona del grupo epóxido) .	65
Figura 41. Espectro FT-IR de: AL y ALE a diferentes tiempos de reacción (zona de dobles enlaces)	65
Figura 42. Seguimiento del grado de epoxidación (Tamaño lote = 5, 15 y 30 g AL).....	66
Figura 43. Mecanismo de la reacción de carbonatación a partir de ALE y CO ₂ y TBAB como catalizador	68
Figura 44. Posibles rutas de reacción entre el grupo epóxido en presencia de CO ₂ a baja y alta temperatura	71
Figura 45. Esquema de la vía de reacción durante el proceso de formación de PUNI.....	72
Figura 46. Comparación de los espectros FT-IR de ALC (a) y PUNI (b).....	74
Figura 47. Espectro FT-IR de ALC-PDA a diferentes tiempos reacción (zona 600-4000, cm ⁻¹) .	75
Figura 48. Espectro FT-IR de ALC-PDA a diferentes tiempos reacción (zona 1500-2000, cm ⁻¹)	75
Figura 49. Exoterma de reacción del sistema ALC: PDA (1:2).....	76

Figura 50. Espectro FT-IR de PUNI (ALC-PDA). Área de las señales correspondientes al carbonato cíclico.	78
Figura 51. Espectro FT-IR de PUNI (ALC-PDA). Área de las señales correspondientes al grupo metileno.....	78
Figura 52. Conversión en función del tiempo. Sistema ALC-PDA (50, 60, 70 y 80 °C. Proporción 1:1).	79
Figura 53. Gráfica $1/(1-XA)$ vs t a diferentes temperaturas de curado, $Rn[ALC]/n[PDA]=1:1$ y $n=2$	80
Figura 54. Segundo orden de reacción a diferentes temperaturas (60, 70, 80, 90 °C) y $Rn[ALC]/[PDA]=1:1$	81
Figura 55. Tercer orden de reacción a diferentes temperaturas (60, 70, 80, 90 °C) y $Rn[ALC]/[PDA]=1:1$	81
Figura 56. Gráficos de Arrhenius de la reacción de formación de PUNI (2 ^{do} orden reacción y $Rn[ALC]/[PDA]=1:1$).	83
Figura 57. Gráficos de Eyring de la reacción de formación de PUNI (2 ^{do} orden reacción y $Rn[ALC]/[PDA]=1:1$).	84
Figura 58. Espectro ¹ H-RMN de Aceite de Linaza Carbonatado (ALC) y las asignaciones correspondientes a la estructura.	93

Lista de tablas

Tabla 1. Ácidos grasos más comunes	4
Tabla 2. Composición y producción de los AV más comunes.	4
Tabla 3. Epoxidación de aceites vegetales mediante diferentes sistemas catalíticos.....	11
Tabla 4. Aplicaciones de los diferentes tipos de PU	21
Tabla 5. Aplicaciones, propiedades y método de los PU	22
Tabla 6. Componentes tradicionales de los PU.....	23
Tabla 7. Comparación de las propiedades de PUNI y PU.	26
Tabla 8. Reportes de la reacción de carbonatación de AV, catalizada por TBAB.	33
Tabla 9. Lista de reactivos y disolventes usados en la parte experimental.	44
Tabla 10. Valores de las ecuaciones lineales (sistema de calibración).....	47
Tabla 11. PM, DE e IY del AL, calculados a partir del espectro ¹ H-RMN.....	59
Tabla 12. Resultados del Aceite de Linaza Epoxidado a partir del espectro ¹ H-RMN.....	62
Tabla 13. Condiciones experimentales y rendimiento de la reacción de carbonatación.....	69
Tabla 14. Valores de k al variar Rn[ALC]/n[PDA] y la temperatura.....	82
Tabla 15. Parámetros termodinámicos del sistema ALC-PDA (2do orden reacción y Rn[ALC]/[PDA]=1:1).	84

RESUMEN

El objetivo del trabajo fue obtener un Poliuretano tipo no-isocianato, a partir de Aceite de Linaza (AL), caracterizando los productos y estudiando las condiciones para mejorar el rendimiento en las diferentes etapas.

La metodología que se planteó se dividió en 3 etapas: a) Formación de Aceite de Linaza Epoxidado (ALE) a través del uso de perácidos orgánicos generados *in situ* por la reacción del ácido acético con peróxido de hidrógeno; b) Obtención de Aceite de Linaza Carbonatado (ALC), mediante la reacción de carbonatación entre el Aceite Epoxidado y CO₂; c) Finalmente, la formación de los PUNI a través de la reacción del Aceite Carbonatado con Propanodiamina.

La reacción de epoxidación de AL se caracterizó estructuralmente mediante Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR) y Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (¹H-RMN). Además, mediante FT-IR fue posible dar seguimiento a la reacción de epoxidación y establecer las condiciones para obtener adecuados valores de conversión (92 %), Epoxidación (86%) y selectividad (93%).

La formación de ALC se obtuvo al introducir CO₂ en la estructura del ALE. Se estudió el impacto del tiempo, temperatura, presión de CO₂ y concentración de catalizador no solo en la conversión, sino también en la selectividad de la reacción de formación de ALC. La reacción se corroboró mediante FT-IR y mediante ¹H-RMN se cuantificó la señal de los hidrógenos pertenecientes al carbonato cíclico (ppm), observando que, a 90 °C, 60 psi CO₂ y 5.0% TBAB se lograron altos valores de conversión (96%), carbonatación (95%) y selectividad (99%).

Finalmente, se realizó la síntesis de los PUNI a partir de ALC y Propanodiamina (PDA). Se determinaron los parámetros cinéticos de la reacción de curado entre ALC y PDA, mediante FT-IR. Los Poliuretano tipo No-Isocianato se caracterizaron por DSC y FT-IR. Se obtuvieron los parámetros cinéticos de la polimerización de ALC y PDA con un buen ajuste, a partir de la ecuación de Arrhenius y del modelo de orden *n*.

Por lo que fue posible implementar una ruta síntesis, en términos de química verde y desarrollo sustentable, para obtener PUNI biobasados a partir de un Aceite vegetal. Además, mediante las técnicas de ¹H-RMN y FT-IR fue posible establecer las condiciones adecuadas para obtener altos rendimientos.

ABSTRACT

The objective of this work was to obtain a non-isocyanate polyurethane (PUNI) from linseed oil (AL), characterizing the products and studying the conditions to improve the performance in the different stages.

The proposed methodology was divided into 3 stages: a) Formation of Epoxidized Linseed Oil (ALE) through the use of organic peracids generated in situ by the reaction of acetic acid with hydrogen peroxide; b) Obtaining Carbonated Linseed Oil (ALC), through the carbonation reaction between the Epoxidized Oil and CO₂; c) Finally, the formation of the PUNI through the reaction of the Carbonated Oil with Propanediamine.

The AL epoxidation reaction was structurally characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR). In addition, it was possible to monitor the epoxidation reaction by FT-IR and to establish the conditions to obtain adequate conversion (92 %), epoxidation (86 %) and selectivity (93 %) values.

The formation of ALC was obtained by introducing CO₂ into the ALE structure. The impact of time, temperature, CO₂ pressure and catalyst concentration not only on the conversion but also on the selectivity of the ALC formation reaction was studied. The reaction was corroborated by FT-IR and by ¹H-RMN the signal of the hydrogens corresponding to the cyclic carbonate (ppm) was quantified, observing that at 90 °C, 60 psi CO₂ and 5.0% TBAB high values of conversion (96%), carbonation (95%) and selectivity (99%) were achieved.

Finally, the synthesis of PUNI from ALC and Propanediamine (PDA) was performed. The kinetic parameters of the curing reaction between ALC and PDA were determined by FT-IR. Non-isocyanate polyurethanes were characterized by DSC and FT-IR. The kinetic parameters of the polymerization of ALC and PDA were obtained with a good fit, from the Arrhenius equation and the n-order model.

Therefore, it was possible to implement a synthesis route, in terms of green chemistry and sustainable development, to obtain biobased PUNI from a vegetable oil. In addition, through the ¹H-RMN and FT-IR techniques it was possible to establish the appropriate conditions to obtain high yields.

Capítulo 1. Estado del arte

Aceites Vegetales

Los aceites extraídos de plantas representan la fuente renovable más importante para la industria química debido a su abundante disponibilidad, naturaleza renovable, no toxicidad y relativamente bajo costo. Por estas razones, los aceites vegetales (AV) han sido ampliamente utilizados por décadas como materias primas en la industria de alimentos, surfactantes, cosméticos, pinturas y fármacos (Meier *et al.*, 2007; Sharma & Kundu, 2006; Cerempei *et al.*, 2014). Recientemente, se han incrementado exponencialmente los trabajos enfocados en el uso de aceites naturales para la preparación de monómeros novedosos, precursores de polímeros que permitan incrementar el número de aplicaciones potenciales (Mosiewicki & Aranguren, 2013), y polímeros con propiedades físicas y termo-mecánicas comparables o mejores que las que presentan los productos petroquímicos (Zhang *et al.*, 2017).

Los AV consisten en triglicéridos, que son el producto de la esterificación de un grupo glicerol y tres ácidos grasos (Figura 1). Los ácidos grasos (AcG) representan el 95% del peso total de la molécula, conteniendo de 8 a 24 átomos de carbono y entre 0 a 7 dobles enlaces carbono-carbono, de acuerdo al tipo de planta y la región geográfica de crecimiento (De Espinosa & Meier, 2011; Zhang *et al.*, 2017).

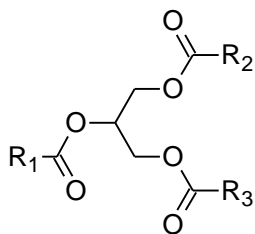


Figura 1. Estructura de un triglicérido (R_1 , R_2 y R_3 , representan cadenas de ácidos grasos)

El grado de insaturación (dobles enlaces), el tamaño de la cadena y la estequiometría de los AcG es lo que permite distinguir a los AV entre sí. En la naturaleza existen algunos aceites que

comprenden ácidos grasos con otros tipos de funcionalidades (por ejemplo, epoxi, hidroxilos, grupos cíclicos y grupos furanoides) (Sharma & Kundu, 2006). Algunos de estos AV epoxidados de origen natural, se pueden encontrar en plantas como *Euphorbia lagascae* o *Vernonia galamensis* (Parzuchowski *et al.*, 2006). En la **Tabla 1** se muestran las estructuras más comunes de los AcG presentes en los AV.

Tabla 1. Ácidos grasos más comunes (Pfister, Xia & Larock, 2011; Zhang *et al.*, 2017)

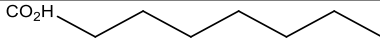
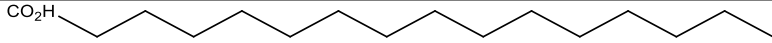
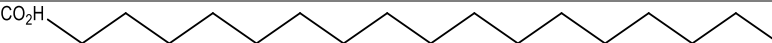
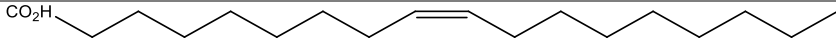
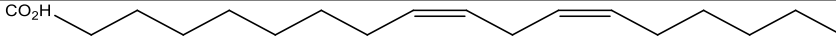
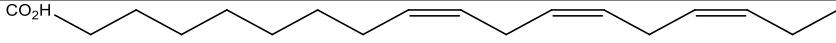
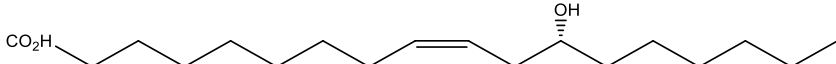
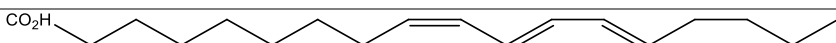
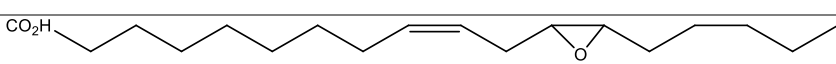
Ácido graso	Fórmula	Estructura
Caprílico	C ₈ H ₁₆ O ₂	
Palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	
Estearico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	
Oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	
Linolénico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	
Linolénico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	
Ricinoleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	
α-Eleosteárico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	
Vernólico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	

Tabla 2. Composición y producción de los AV más comunes (Pfister *et al.*, 2011).

Aceite	Dobles enlaces	Composición de ácidos grasos (%)					Índice de Yodo mg/100g
		C	C	C	C	C	
		16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	
Castor	3.0	2.0	1.0	7.0	3.0	0.5	81-91
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
Cacahuete	3.4	11.1	2.4	46.7	32.0	---	84-100

De acuerdo a los reportes mundiales, la producción y consumo de AV y sus derivados se ha incrementado año tras año debido a la versatilidad en la composición de los diferentes tipos de AV (Danov *et al.*, 2017). En la Tabla 2 se muestran la composición de los principales ácidos grasos de algunos de los AV más comunes.

El Aceite de Linaza (AL) muestra uno de los más altos valores de índice de yodo (>177). El índice de yodo es una medida que se relaciona con el grado de insaturaciones en el aceite, presentando el AL 6.6 dobles enlaces por molécula de triglicérido en su estructura. Por lo que el AL se ha convertido en uno de los AV con mayor interés para ser usado como precursor para la formación de polímeros.

Rutas de modificación de Aceites Vegetales

Los triglicéridos son moléculas altamente funcionalizadas debido a los sitios reactivos que presenta, siendo los más importantes los dobles enlaces, el grupo éster y las posiciones alílicas, (Figura 2).

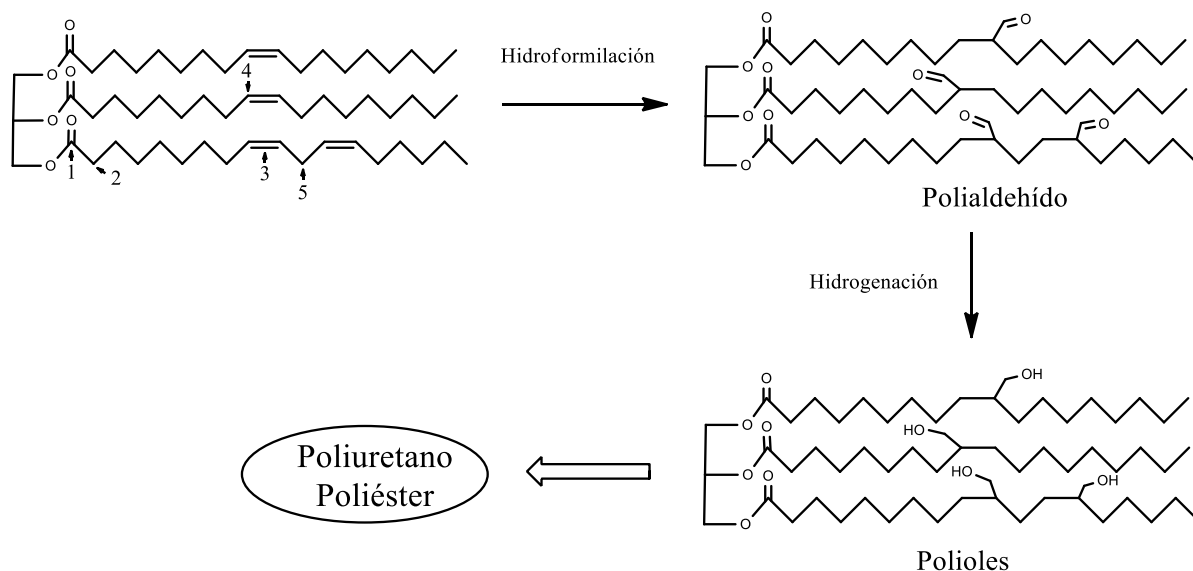


Figura 2. Sitios reactivos de una molécula de triglicérido: 1) grupo éster, 2) posición α del grupo éster, 3) dobles enlaces, 4) posición monoalílica, y 5) posición bisalílica (Danov et al., 2017).

Por lo que se han propuesto las siguientes rutas para la síntesis de polímeros derivados de los aceites vegetales (Figura 3):

- A. Polimerización directa de los grupos vinílicos (dobles enlaces) de los ácidos grasos, o a partir de otros grupos funcionales presentes en algunos aceites vegetales. Tal es el caso de algunos aceites secantes (aceite de Tung, castor, linaza), los cuales en presencia de oxígeno del aire, generan un polímero reticulado cuya principal aplicación de estas resinas es en el área de pinturas y tintas, o como aditivo en lubricantes. Debido a la baja reactividad de los dobles enlaces que producen polímeros poco reticulados, también el aceite de Vernonia o el de Soya (Ronda *et al.*, 2011), han podido polimerizarse mediante polimerización catiónica generando un poliéter (Biswas *et al.*, 2014). Sin embargo, su uso se ve limitado. Por ejemplo, se han obtenido aceites de soya de bajo peso molecular vía homopolimerización catiónica (Ronda *et al.*, 2011).

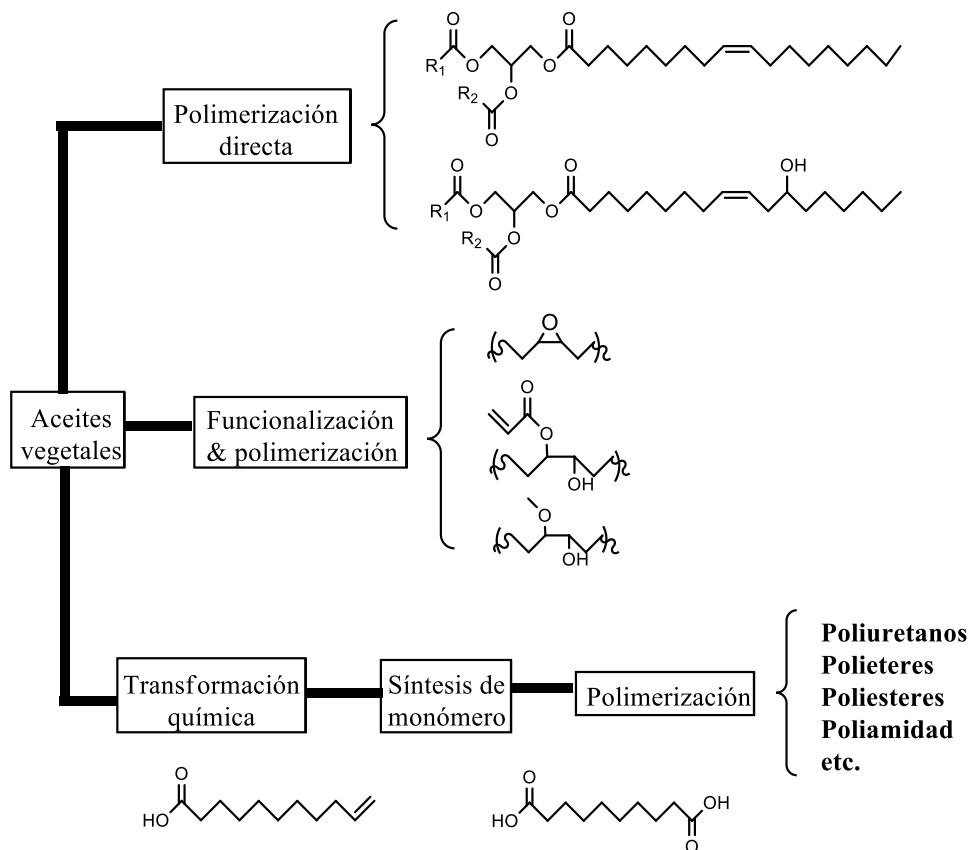


Figura 3. Principales métodos para obtener polímeros bio basados (Ronda et al., 2011).

- B. Polimerización de compuestos derivados de los aceites vegetales que funcionen como materias primas de polímeros con aplicación en diversos sectores. Iniciando con el triglicérido, mediante la reacción de hidrólisis o alcoholólisis, se pueden obtener tanto la molécula de glicerol como los ácidos grasos y ésteres respectivos. Principalmente, se han estudiado las reacciones de polimerización de derivados de ácidos grasos. Firdaus y Meier (2013), a partir de la vainillina y diversos ácidos grasos, fueron capaces de sintetizar poliésteres aromáticos y α,ω -dienos mediante diferentes métodos (Acoplamiento Thiolen, Metátesis de dienos acíclicos y policondensación). A partir del aceite de castor se obtiene el ácido undecilénico para sintetizar poliésteres con mejores propiedades de retardantes de llama, debido a la presencia adicional de fracciones de fósforo y grupos hidroxilo (Van der Steen & Stevens, 2009).
- C. Funcionalización química de los dobles enlaces, permitiendo introducir grupos funcionales fácilmente polimerizables a la molécula de triglicérido. Esto representa una opción viable

para resolver el problema de la baja reactividad de los triglicéridos naturales y obtener nuevos biomateriales con diversos tamaños de estructura y grupos funcionales (Montero De Espinosa & Meier, 2011). Entre las principales rutas de síntesis que se han estudiado para la modificación de aceites vegetales y posterior obtención de poliuretanos, se encuentran la transesterificación, la hidroformilación, la ozonólisis, la metátesis y la epoxidación (Sawpan, 2018).

- i. **Hidroformilación**, también conocida como oxosíntesis, consiste en la adición de un grupo formilo a un enlace vinílico, generalmente usando un catalizador metálico (Figura 4). Entre los materiales que se han obtenido están las poliaminas, poliésteres, ácidos policarboxilicos o polioles. A partir de aceite de soya hidroformilizado y catalizada con rodio se han obtenido poliuretanos plásticos; mientras que el caucho duro se logra a través de la hidroformilación catalizada por cobalto (Vanbesien *et al.*, 2013; Guo *et al.*, 2002).

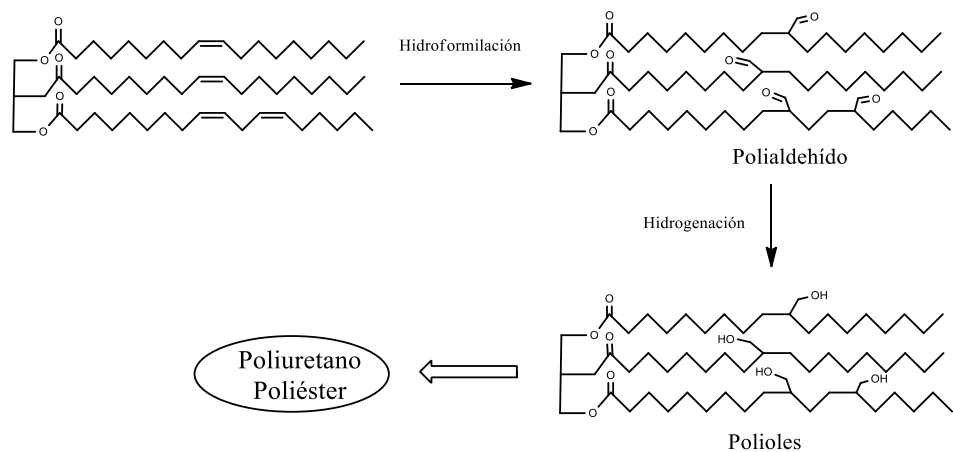
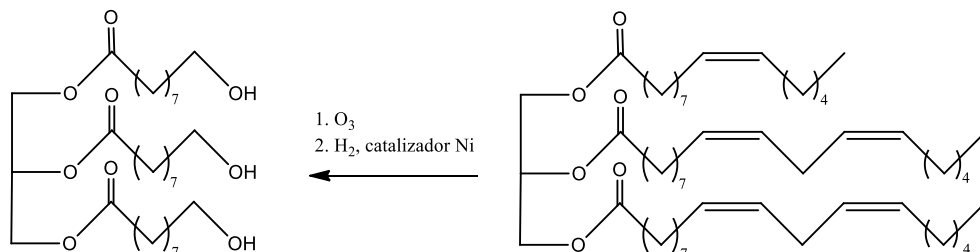


Figura 4. Hidroformilación de triglicéridos para formación de polioles (Vanbesien *et al.*, 2013)

- ii. **Ozonólisis** parte de la reacción entre la molécula de ozono y los dobles enlaces de los triglicéridos para formar un anillo de ozonida intermedio (molozonido primario). Debido a que el anillo de ozonida es inestable, éste se abre y se descompone para formar un grupo aldehído ó cetona, los cuales son finalmente reducidos a alcoholes primarios (Figura 5) (Omonov *et al.*, 2011; De Souza *et al.*, 2012). A partir de la ozonólisis de los aceites vegetales

insaturados ha sido posible obtener polioles. Petrovic *et al.* (2005), obtuvo polioles a partir de aceite de canola que posteriormente entrecruzo con diisocianato de difenilmetano para obtener poliuretanos con propiedades y densidad de reticulación intermedias.



Ozonólisis / Reducción

Figura 5. Formación de alcoholes primarios a partir de ozonólisis y posterior reducción de triglicéridos (Nohra *et al.*, 2013)

- iii. A partir de la reacción de metátesis se pueden convertir aceites vegetales en polioles y posterior obtención de poliuretanos. Generalmente, para obtener el polirol, se realiza la reacción de metátesis utilizando como catalizador rutenio y posteriormente se lleva a cabo la reducción (Figura 6) (Nohra *et al.*, 2013; Yelchuri *et al.*, 2019). La reacción se realiza a bajas concentraciones de catalizador y sin presencia de disolvente; además, se prefiere utilizar el catalizador de rutenio debido a que promueve un proceso más amigable con el medio ambiente (Sawpan, 2018; Refvik *et al.*, 1999).

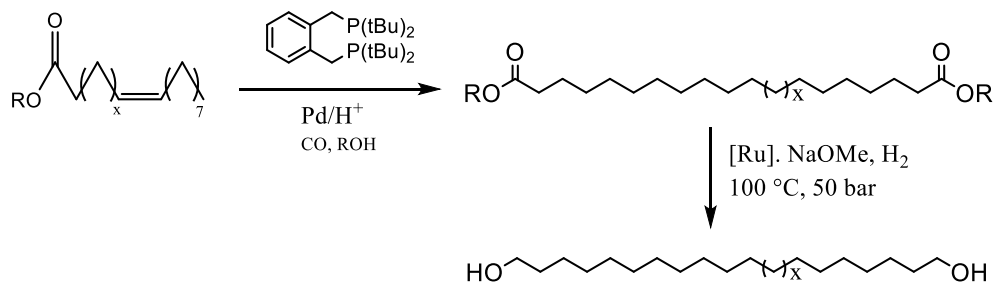


Figura 6. Obtención de dioles a partir de alcoxycarbonilación de ésteres de ácidos grasos insaturados (Desroches *et al.*, 2012)

Epoxidación de Aceites Vegetales

Uno de los productos comerciales que más han llamado la atención a escala industrial, principalmente en la industria de polímeros, son los Aceites Epoxidados (AE) debido a que los polímeros derivados de AE han demostrado que incrementan la polaridad y mejoran la resistencia al calor y a la luz; además de proporcionar flexibilidad a los plásticos rígidos (Jalil *et al.*, 2017; Saurabh *et al.*, 2011). Generalmente, los AE se usan como plastificantes para el cloruro de polivinilo (PVC), lubricantes y prepolímeros para formar polioles, resinas epóxicas, poliésteres, poliaminas y recientemente para la formación de poliuretanos (Pfister *et al.*, 2011; Danov *et al.*, 2017).

Una de las premisas de los AE es obtener materiales con el mayor porcentaje de grupos epóxidos posibles en la molécula, debido a que se consideran de mejor calidad (Milchert *et al.*, 2016); esto ha generado numerosas investigaciones internacionales respecto a la optimización de la reacción de Epoxidación en los AV (Tan, & Chow, 2010). Se ha concluido que los AV con un índice de yodo relativamente alto o un alto contenido de ácidos grasos insaturados, como lo son el Aceites de Soya (AS) y el Aceite de Linaza (AL) (Adhvaryu & Erhan, 2002; Meyer *et al.*, 2008; Miyagawa *et al.*, 2004; López Téllez *et al.*, 2009; Pin *et al.*, 2015), han sido propuestos para producir AE; especialmente si el material será utilizado para posteriores funcionalizaciones (Petrović, Z. S., 2008).

De forma general, la reacción de epoxidación de AV consiste en la oxidación de los dobles enlaces carbono-carbono a un anillo oxirano (grupo epóxido) en presencia de un peroxiácido orgánico. La reacción de epoxidación es una de las reacciones más prometedoras en síntesis orgánica debido a (Mungroo *et al.*, 2008) la alta reactividad de los grupos oxiranos (promovida por la tensión del anillo de tres miembros), lo cual los hace fácilmente funcionalizables y mediante procesos simples poderlos transformar en alcanolaminas, glicoles, alcoholes, ésteres, carbonilos y polímeros (Milchert *et al.*, 2016).

Debido a la importancia de producir AE a escala industrial, se han reportado diversos métodos para la manufactura de aceites vegetales epoxidados, dependiendo del tipo de catalizador (homogéneo, heterogéneo, orgánico o inorgánico), de la presencia o ausencia de solvente, del tipo de precursor, del método de formación del peroxiácido (preformado o generado *in situ*), etc. (Dehonor-Márquez *et al.*, 2018; Milchert & Smagowicz, 2009). El método más común para epoxidar aceites

vegetales a nivel industrial es la formación *in situ* del ácido percarboxílico, usando peróxido de hidrógeno como donador de oxígeno y el correspondiente ácido carboxílico, en presencia de un ácido como catalizador. Posteriormente, se continúa con la reacción entre el perácido y los dobles enlaces del aceite, de acuerdo al esquema de reacción propuesto por Prilezhaev (Figura 7) (Tan & Chow, 2010; Saurabh, et al., 2011).

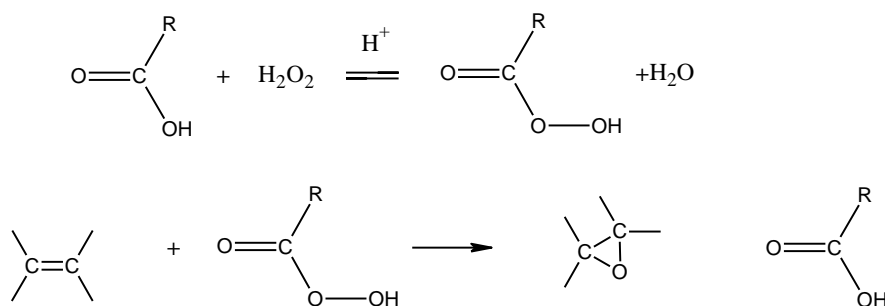


Figura 7. Proceso de epoxidación *in situ* con generación de ácido perfórmico (Audic et al., 2014)

De los principales métodos establecidos de epoxidación, de acuerdo a los diferentes sistemas catalíticos (Tabla 3), se encuentran los siguientes:

Tabla 3. Epoxidación de aceites vegetales mediante diferentes sistemas catalíticos (Danov et al., 2017)

Tipo de aceite	Catalizador	Oxidante	Parámetros de reacción	Rendimiento	Ref.
Algodón	H ₂ SO ₄	CH ₃ COOH + H ₂ O ₂	60 °C 4 h	77 %	(Dinda <i>et al.</i> , 2008)
Soya	CH ₃ ReO ₃	H ₂ O ₂	30 °C 2h	95 %	(Gerbase <i>et al.</i> , 2002)
Karanja	Novozym 435	H ₂ O ₂	40 °C 8 h	84 %	(Editorial, 2009)
Linaza	Novozym 435	H ₂ O ₂	45 °C 22 h	54 %	(Téllez, 2009)
Soya	[MeN(n-C ₈ H ₁₇) ₃] [PO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₄]	H ₂ O ₂	40 °C 3 h	99 %	(Jiang <i>et al.</i> , 2012)
Colza	[Mo(O) ₂ (SAP)(Et-	<i>t</i> -BuOOH	80 °C	90%	(Sobczak &

	OH)]-		13 h		Ziółkowski, 2003)
Soya	Sol- gel alúmina	H ₂ O ₂	80 °C 24 h	95 %	(Sepulveda <i>et al.</i> , 2007)
Canola	Amberlita IR- 120H	CH ₃ COOH + H ₂ O ₂	65 °C 5 h	90 %	(Mungroo <i>et al.</i> , 2008)
Soya	Bis(acetil- acetonato)dioxo- molibdeno (VI)	TBHP	110 °C 2 h	54 %	(Farias <i>et al.</i> , 2010)

- a. **Epoxidación por método convencional.** Es uno de los procesos de epoxidación más usados a escala industrial. En general, suele llevarse a cabo usando perácidos formados *in situ*, a través de la reacción de un ácido carboxílico con peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico como catalizador. Dinda *et al.* (2008) estudió la reacción de epoxidación del aceite de algodón, usando para la formación del ácido peracético el sistema H₂O₂/ CH₃COOH en presencia de diferentes catalizadores ácidos inorgánicos líquidos. Además, al utilizar ácido sulfúrico fue posible obtener el mayor grado de conversión de oxirano (hasta 77%) en un periodo de tiempo de 4 h a 60 °C. Los autores identificaron que era posible reducir el tiempo de reacción para alcanzar la máxima conversión al aumentar la temperatura y la concentración del ácido; sin embargo, esto reduce la selectividad debido al incremento en la generación de glicoles (Dinda *et al.*, 2008; Tan & Chow, 2010). Por lo que uno de los principales problemas de proceso de epoxidación convencional, es la relativamente baja selectividad debido a la formación de reacciones laterales promovidas por la presencia de ácidos minerales fuertes en la reacción (Danov *et al.*, 2017).
- b. **Epoxidación con enzimas.** La epoxidación quimioenzimática se utiliza tanto para evitar el uso de ácidos fuertes como catalizadores que promueven reacciones secundarias, así como para tener un proceso menos dañino para el medio ambiente. Sin embargo, la principal limitación es la baja estabilidad de las enzimas bajo ciertas condiciones de reacción. Se ha observado que la actividad enzimática puede perderse a temperaturas por arriba de los 60 °C o a altas concentraciones del agente oxidante (H₂O₂) (Orellana-Coca *et al.*, 2005; Tan & Chow, 2010).

En la epoxidación quimioenzimática, ocurre como paso inicial la perhidrólisis, formando ácidos grasos peroxilados a partir de la reacción del triglicérido con peróxido de hidrógeno catalizada por la enzima. Finalmente, se forman los anillos oxirano mediante una reacción de auto-epoxidación (Figura 8) (Milchert *et al.*, 2015; Danov *et al.*, 2017).

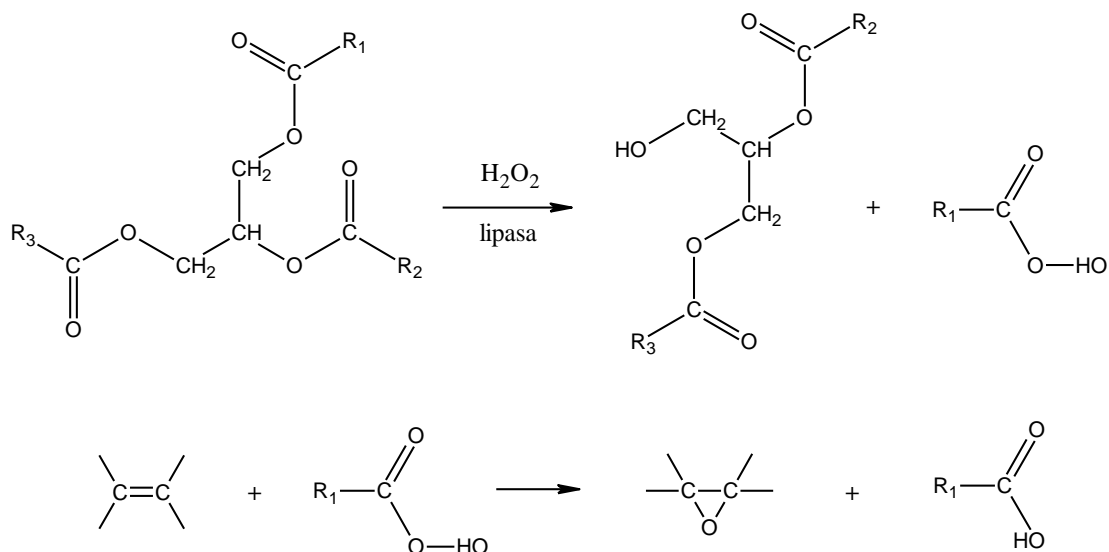


Figura 8. Reacción de epoxidación de aceites vegetales mediante el método quimioenzimático (Milchert *et al.*, 2015)

López-Téllez *et al* (2009) estudió la epoxidación del aceite de linaza, usando como catalizador Lipasa B de *Candida Antarctica* (Novozyme 435) y H₂O₂ al 30% como agente oxidante. Se logró obtener aceite de linaza epoxidado con un grado de epoxidación máximo de 54%, a 44 °C y 22 h de reacción. Mediante FT-IR y H¹-RMN fue posible dar seguimiento a la reacción y evidenciar que la formación de reacciones laterales no es observada bajo estas condiciones de reacción (Lóper-Téllez, *et al.*, 2009 & Albarrán-Preza *et al.*, 2016).

- c. Epoxidación a través de catalizadores metálicos. Se han estudiado diversos sistemas catalíticos para epoxidar aceites vegetales con el propósito de mejorar la selectividad de la reacción, así como evitar la formación de subproducto debido a la presencia de ácidos fuertes, en comparación con el método convencional. Por lo que se han propuesto catalizadores metálicos de alta valencia como Tungsteno, Titanio, Molibdeno, Renio, Manganeso, Alúmina (Saurabh *et al.*, 2011 & Sepulveda *et al.*, 2007). Sobcza y Ziółkowski (2003)

desarrollaron un complejo de $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{SAP})(\text{EtOH})]$, usando como donador de oxígeno *t*-BuOOH, para epoxidar aceite de colza. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 80 °C en un tiempo de 3 h y a pesar de considerarse una reacción relativamente lenta debido a efectos estéricos, se obtuvo una alta selectividad de formación de grupos epóxidos (90%) (Sobczak & Ziółkowski, 2003).

Por otra parte, Sepulveda *et al.*, (2007) propuso, para la epoxidación de derivados de aceite de soya, a la Alúmina obtenida por el método sol-gel, debido al bajo costo y eficiencia de la Alúmina. La alúmina mostró buena actividad catalítica (95%) y selectividad para la formación de anillos oxirano después de 24 h de reacción a 80 °C, en presencia de hidroperóxido de hidrógeno como oxidante (Sepulveda *et al.*, 2007).

- d. Epoxidación usando una resina ácida de intercambio iónico. Finalmente, uno de los métodos más usados para epoxidar aceites vegetales es mediante la síntesis de peroxiácidos *in situ* usando como catalizador una resina ácida de intercambio iónico. Tanto en los sitios activos dentro de los poros de la resina como en la superficie externa del catalizador se forma el peroxiácido. El proceso continúa tradicionalmente con la reacción del peroxiácido con las insaturaciones de los triglicéridos del aceite vegetal. Sin embargo, es posible regenerar el ácido carboxílico para volver a usarse en otra reacción de epoxidación (Janković *et al.*, 2020). Dentro de las ventajas de este método son que al tratarse de un catalizador heterogéneo sólido e insoluble, se puede separar fácilmente de los productos de reacción. Además, el uso de ácidos minerales fuertes se reduce, por lo que se mejora la selectividad de la epoxidación al disminuir la formación de reacciones secundarias no deseadas (Gurbanov & Mamedov, 2009; Milchert *et al.*, 2016).

Mungroo *et al.* (2008) estudió el proceso de epoxidación del aceite de canola mediante la generación *in situ* del perácido a partir de ácido acético y peróxido de hidrógeno en presencia de una resina de intercambio iónico, Amberlita IR-120H (AIER). Los valores más altos de epoxidación los obtuvo a 65 °C, proporción ácido acético-dobles enlaces (0.5:1), proporción peróxido de hidrógeno-dobles enlaces (1.5:1) y 22% de catalizador, obteniendo hasta 90% de conversión a grupos oxirano en 5 h de reacción. Además, fue posible reutilizar el catalizador AIER con baja disminución de actividad.

Polímeros a base de aceites vegetales

Los polímeros obtenidos a partir de aceites vegetales han sido de gran importancia en el desarrollo de los biomateriales. Estos polímeros biobasados pueden ser obtenidos mediante diferentes métodos, entre los que se incluyen la polimerización catiónica, aniónica, condensación, por radicales libres, etc. La incorporación de la cadena hidrocarbonada del triglicérido en la estructura principal del polímero base, aumenta ciertas propiedades de adhesión, resistencia a estrés químico, flexibilidad de los polímeros finales. Entre los principales polímeros derivados de aceites vegetales se encuentra los poliuretanos, poliésteres, resinas acrílicas, poliamidas, poliésteramidas, entre otros (Seniha Güner *et al.*, 2006; Miao *et al.*, 2014).

Los poliésteres, tradicionalmente se usan como agente aglutinante debido a sus buenas propiedades químicas, mecánicas y autooxidativas. Se trata de uno de los biopolímeros con mayor presencia en el área biomédica (ingeniería de tejidos) y farmacéutica (liberación de medicamento). En general, los poliésteres se sintetizan por policondensación de ácidos hidroxílicos o mediante la polimerización por apertura de anillo de lactonas. Las propiedades de los poliésteres dependen de diversos factores como la cantidad y tipo de anhídrido, longitud de cadena del triglicérido, etc. Se ha encontrado que los poliésteres alifáticos presentan menor resistencia a la humedad y temperatura que aquellos derivados de poliésteres aromáticos por la presencia del anillo, que le proporciona mayor estabilidad (Islam *et al.*, 2014). Igwe & Ogbobe (2000) sintetizaron poliésteres de cadena larga-media obtenidos de la semilla de melón con propiedades similares a los derivados del aceite de soya y linaza. Otro poliéster interesante es el que se obtiene del aceite de la semilla de nácar, el cual interacciona con un triol para producir monoglicéridos con grupos hidroxilo. Posteriormente, el polímero se forma con la reacción del diol con anhídrido ácido (anhídrido ftálico y/o maleíco) (Figura 9). Estos poliésteres tienen aplicación como compuestos aglutinantes y de revestimiento debido a que han demostrado buena resistencia a soluciones salinas, agua, ácidos fuertes, etc (Murawski & Quirino, 2018).

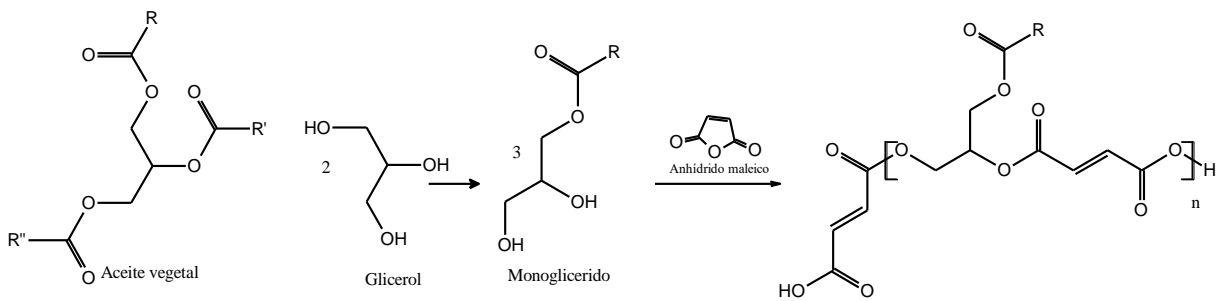


Figura 9. Reacción entre monoglicéridos de aceite de nácar con anhídrido maleico para la obtención de poliéster (Murawski & Quirino, 2018)

Las poliamidas son polímeros que contienen en su cadena unidades amida (HN-C=O). Tienen buena resistencia a la temperatura y a la abrasión química. Una de las poliamidas más reconocidas derivadas de aceites vegetales es el Nylon 11, la cual es sintetizada a partir del ácido 10-undecenoico derivado del proceso de hidrólisis del aceite de ricino. Esta poliamida ha mostrado una variedad de propiedades eléctricas, térmicas, estructurales como flexibilidad, estabilidad, resistencia química, entre otras (Lligadas *et al.*, 2013). Por lo que son comúnmente usados como fibras en la industria textil y en la producción de componentes para la industria automotriz, eléctrica, ingenieril, etc. Otra aplicación de las poliamidas es la preparación de agentes tixotrópicos para modificar la fluidez de pinturas mediante la reacción entre aminas y dímeros de ácidos carboxílicos obtenidos de aceite de soya (Figura 10) (Tremblay-Parrado *et al.*, 2021; Seniha Güner *et al.*, 2006).

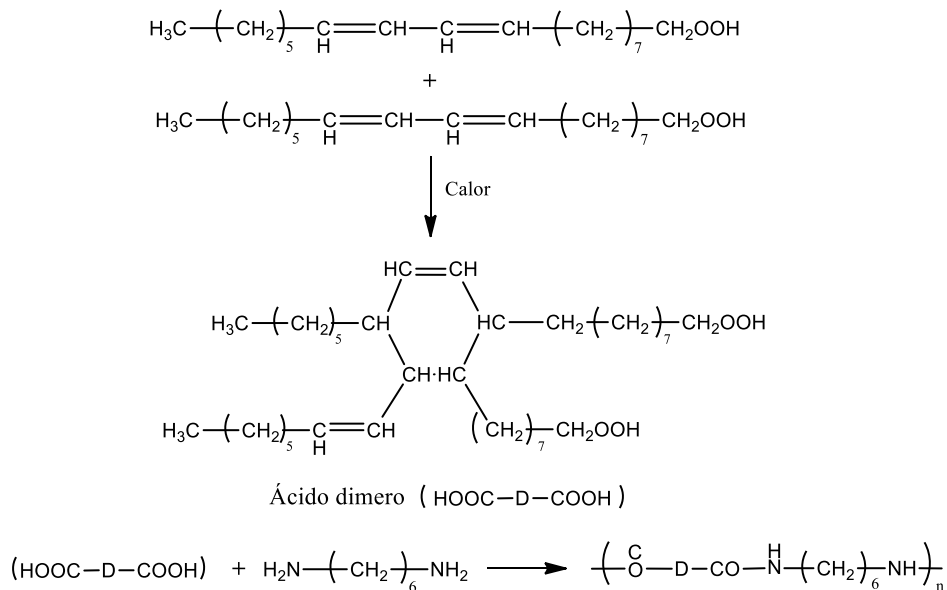
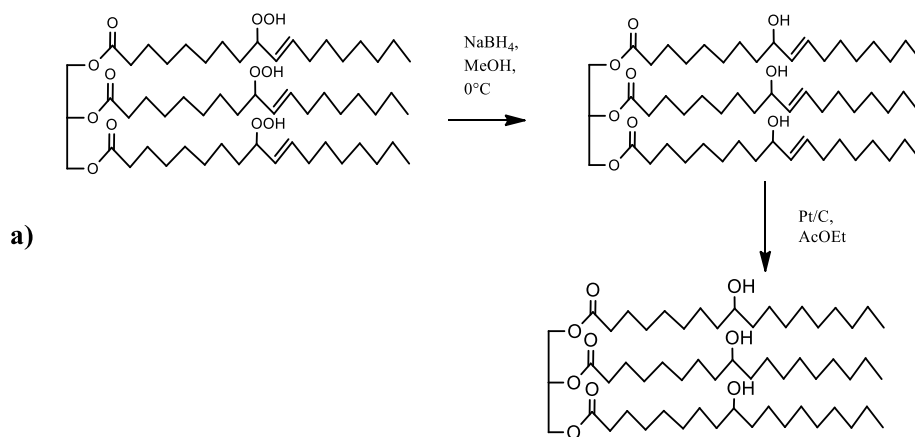


Figura 10. Preparación de poliamidas a base de aceite de soya (Seniha Güner *et al.*, 2006)

Las resinas acrílicas son polímeros termoplásticos obtenidos de los ácidos acrílicos. En general, los acrilatos derivados de triglicéridos suelen polimerizarse vía radicales libres; además, debido a la alta reactividad del grupo acrilato pueden formar copolímeros con relativa facilidad. Regularmente estas resinas son usadas como adhesivos sensibles a la presión, en la fabricación de compuestos, como resinas líquidas de moldeo termoendurecidas, etc (Sastri, 2022; Galià *et al.*, 2010). Dependiendo del tipo de copolímero acrílico presentan una variedad de propiedades ópticas, eléctricas, térmicas; así como resistencia química, a la intemperie, rigidez, entre otras. Hang-Goo *et al.* (2009), obtuvieron un monómero acrílico de cadena alquílica larga con enlaces foto-reticulables, a partir de la reacción entre hidroxietil acrilato y oleato de metilo derivado de aceite de linaza. Fue posible formar el poliacrilato mediante polimerización radicalaria, usando peróxido de benzoilo como iniciador y Novozyne-435 como catalizador. Además, se copolimerizó con metacrilato de metilo para preparar un recubrimiento con aceptable dureza superficial y peso molecular entre 20,000 a 30,000 g/mol (Maiti *et al.*, 2014).

Una ruta amigable con el medio ambiente para introducir grupos acrilatos en aceites vegetales es la reducción de hidroperóxidos alílicos, a los correspondientes compuestos hidroxílicos. Como primer paso se realiza la fotooxigenación del aceite con alto contenido en ácido oleico para generar hidroperóxidos alílicos, los cuales se reducen a alcoholes alílicos secundarios (Figura 11). El triglicérido hidroxilado se esterifica con cloruro de acrililo y finalmente, se reticula con tetra acrilato de pentaeritritol vía radicales libres (Galià *et al.*, 2010).



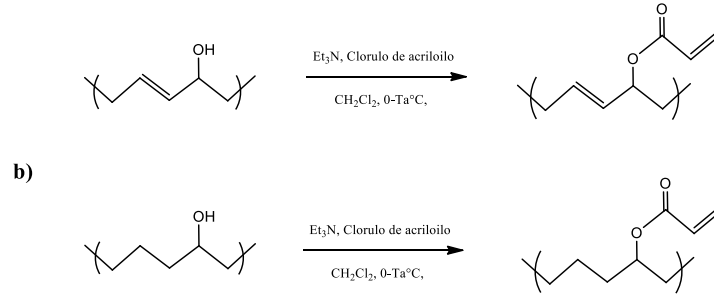


Figura 11. Reducción de hidropéroxidos a alcoholes (a), y posterior esterificación con cloruro de acrilóilo (b) (Galià et al., 2010)

Por otra parte, se han estudiado copolímeros provenientes de monómeros con diferente naturaleza, que muestran propiedades diferentes a las de los monómeros individuales. Tal es el caso de las poliésteramidas, las cuales son copolímeros compuestos de unidades de monómeros repetitivos de poliéster y poliamida que presentan una combinación de las propiedades fisicoquímicas (mecánicas, térmicas, resistencia a solventes, etc) de los correspondientes monómeros. Las poliésteramidas derivados de aceites vegetales de semillas de algodón, soja y/o ricino, han mostrado mejores propiedades de dureza, resistencia química y tiempo de secado que los correspondientes poliésteres (Islam *et al.*, 2014). Los compuestos de poliésteramida con boro como material de relleno a base de aceite de soja fue propuesto como material en aplicaciones biomédicas por sus buenas propiedades antimicrobianas (Seniha Güner *et al.*, 2006).

Mahapatra & Karak (2004) sintetizaron resinas de poliésteramidas a partir de aceite de semilla de Nahar con buenas propiedades de adhesión, brillo y dureza para aplicaciones de recubrimientos de superficies, aglutinantes para compuestos, entre otras. El procedimiento de reacción se llevó a cabo en tres etapas, utilizando N,N-bis(2-hidroxietil) amida obtenido a partir del éster metílico del aceite por tratamiento con dietanol amina, anhídrido maleico como ácido dibásico, como catalizadores metóxido de sodio y PbO [óxido de plomo (II)](Figura 12) (Mahapatra & Karak, 2004).

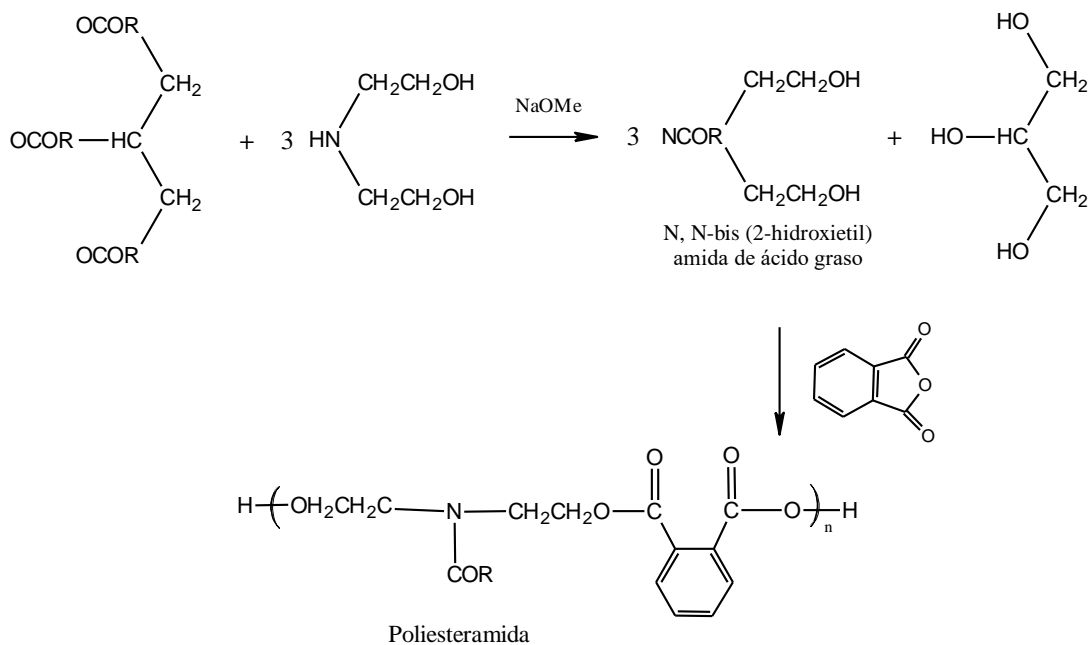


Figura 12. Síntesis de poliesteramida a partir de metóxido de sodio y *N,N*-bis(2-hidroxiethyl) amida (Islam et al., 2014)

Poliuretanos (PU) biobasados

En los años recientes, hemos sido testigos de la crisis por el agotamiento de las reservas de petróleo y del incremento en los problemas medio ambientales derivados de los procesos petroquímicos (Montero De Espinosa & Meier, 2011). Estos factores iniciaron el desarrollo de tecnologías innovadoras para obtener nuevos materiales poliméricos a partir de materias primas renovables (7° principio de los “12 principios de la *Química Verde*”, que contribuyen a la sustentabilidad de la química moderna) que puedan paulatinamente sustituir a los productos derivados del petróleo, impactando positivamente el ambiente (Lligadas *et al.*, 2013). Existen diversos beneficios al incorporar biomateriales en la obtención de materiales poliméricos, algunos de los cuales se mencionan a continuación: son materiales no-tóxicos, con alta disponibilidad, son biodegradables, provienen de fuentes renovables y promueven el desarrollo sustentable, mediante la disminución del impacto ambiental, al reducir el consumo de energía y la emisión de gases de efecto invernadero (Błażek & Datta, 2019).

Entre las materia primas renovables más estudiadas para obtener poliuretanos se encuentran, principalmente, los lípidos (aceites vegetales), los polisacáridos como almidón, algunas proteínas

y ciertos derivados de la madera (celulosa y lignina) (Zhang *et al.*, 2017). Sin embargo, para obtener los polímeros finales se requiere a priori modificar químicamente los biomateriales.

Los PU a base polisacáridos representan materiales con gran potencial de aplicación en el área biomédica, farmacéutica y alimenticia. Zia *et al.* 2015 estudió sistemas de nanocompuestos, elastómeros e hidrogeles de PU base agua a partir de alginato de sodio y entrecruzados con iones Ca^+ , obteniendo películas con mejor resistencia a la tracción debido a la presencia de alginato. Aunque sus propiedades gelificantes limitan su aplicación.

Las proteínas generadas como subproductos a partir de bacterias y/o levaduras, han sido propuestas para obtener polioles con alto valor industrial. Algunas otras proteínas se han utilizado en la formación de PU, como es el caso de la proteína de soya se ha usado como material de relleno en espumas de PU flexibles. Además, las aminas obtenidas de las proteínas de algas se han usado para sintetizar espumas de poli(amida-uretano). Sin embargo, la sensibilidad a la humedad y los inconvenientes al procesar las proteínas han reducido su uso como biomateriales en la síntesis de PU (Kumar *et al.*, 2014).

Debido a que ciertos derivados de la madera, como es el caso de la lignocelulosa, contienen más de dos grupos hidroxilo por molécula, pueden ser usados para la síntesis de polioles (Donnelly *et al.*, 1991). Se han generado espumas y placas rígidas de PU a partir de lignina, las cuales actúan como segmentos duros (Hatakeyama, 2002). Sin embargo, la reactividad de los polioles derivados de ciertos materiales celulósicos no reacciones eficazmente.

En la actualidad, los poliuretanos (PU) constituyen una de las principales familias de polímeros. No es de extrañar que la producción de PU sea de cerca de 17 millones de toneladas en 2017 (Poussard *et al.*, 2016) y se espere un crecimiento del 7% a nivel mundial (Figura 13). Son considerados polímeros muy versátiles con diversas aplicaciones debido a que se pueden obtener a partir de un gran número de materias primas. Estos polímeros exhiben excelentes propiedades físicas y mecánicas tales como adhesividad, durabilidad, elasticidad y resistencia a la abrasión.

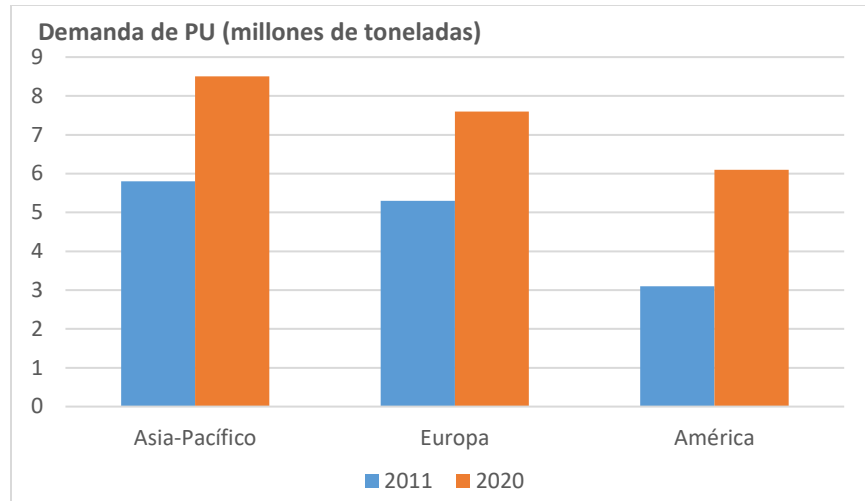


Figura 13. Producción mundial de PU (2011-2020) (Panda et al., 2018)

Las propiedades de los PU son adecuadas en diferentes campos, siendo las más recientes como materiales de ingeniería, principalmente en el sector automotriz, aeronáutico, naval, maquinaria, industria del mueble, construcción, textil, entre otras. Principalmente, se utilizan para la producción tanto de espumas rígidas como flexibles, selladores, recubrimientos, pinturas, adhesi-

Tabla 4. Aplicaciones de los diferentes tipos de PU (Aristri et al., 2021)

Termoplástico	Termoestables	Flexible	Rígido	Base- agua	Ionómero
Protector de teclado, cajas externas de equipos móviles, paneles de instrumentos de automóviles, ruedas, equipos eléctricos, artículos deportivos, equipos médicos, correas de transmisión, botas, balsas inflables y una amplia gama de películas extruidas, hojas de papel y aplicaciones de perfiles.	Camas, edredones, materiales de embalaje, materiales de aislamiento, plantilla, guardabarros, panel de la puerta, neumático exterior del vehículo, junta, parachoques del coche o cuero sintético	Materiales de acolchado, alfombras, ropa de cama para muebles, piezas interiores de interiores de automóviles, envases, biomedicina y nanocompuestos.	Aislantes térmicos y acústicos.	Recubrimientos, adhesivos, selladores, aglutinantes.	Corazones artificiales, tubos de conexión para marcapasos y tubos de hemodiálisis.

Tabla 5. Aplicaciones, propiedades y método de los PU (Akindoyo et al., 2016)

Aplicaciones	Estados y propiedades físicas	Métodos de transformación
Espumas	Termoestables	Moldeo a cielo abierto
Elastómeros	Termoplásticos	Hilado de fibra
Recubrimientos	Amorfos	Moldeo por soplado
Adhesivos/sellantes/agregantes	Cristalino	Moldeo por inyección
Encapsulantes	Duros o blandos	Extrusión/pultrusión
Fibras elastoméricas	Transparente u opaco	Moldeo por inyección
Películas	Con T _g alta o baja	Pulverización/cepillado/rodado
Geles	Aromático o alifático	Fundición rotacional
Compositos	Hidrófilo o Hidrofóbico	Rotomoldeo
Cauchos/gomas	Base agua / base solvente	Termoformado
	Poliéster/poliéter/poliacrilato	Compuesto/vulcanización
		Moldeo por compresión
		Moldeo por centrifugación

vos, elastómeros, entre otras, como se muestran en las Tabla 4 y

Tabla 5 (Rokicki *et al.*, 2015; Valdés *et al.*, 2008; Salimon *et al.*, 2014). Recientemente, debido a su excelente biocompatibilidad y bioestabilidad, han encontrado aplicación en el campo biomédico como implantes y/o dispositivos biomédicos (Mantsch, 2006).

Síntesis de Poliuretanos

En 1937, Otto Bayer por primera vez sintetizó PU. De forma general, los PU son obtenidos a partir de la reacción de poliadición entre una molécula de polioliol y diisocianato (Tabla 6). Esta reacción es exotérmica y permite la formación del grupo uretano (Figura 14) (Howard, 2002).

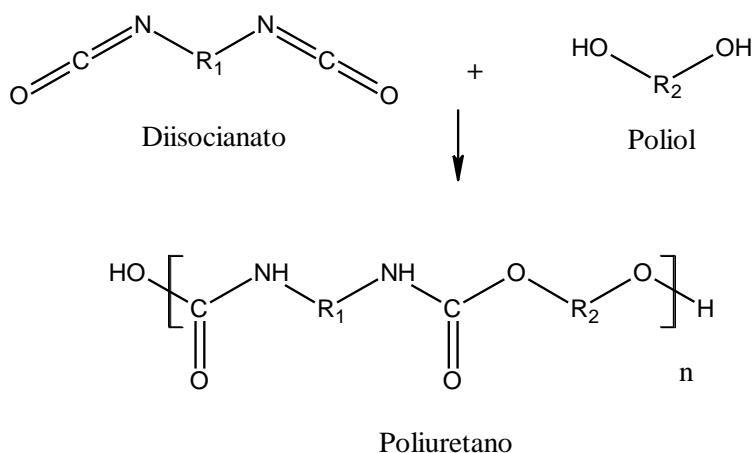


Figura 14. Esquema general de la síntesis de PU. (Gama et al., 2018)

Las propiedades fisicoquímicas de los PU están en función de diversas variables entre las que se encuentran, la naturaleza y funcionalidad tanto del polirol (poliéteres, poliésteres, policarbonatos, poliacrilatos, etc) como del diisocianato (siendo los más comunes, diisocianato de difenilmetano, MDI; diisocianato de hexametileno, HDI; diisocianato de isoforona, IPDI), relación estequiométrica polirol-poliisocianato, extendedor de cadena, entrecruzantes, aditivos, materiales de relleno, plastificantes, etc. (Honarkar, 2018; Chattopadhyay & Raju, 2007; Nik Pauzi et al., 2014).

A partir de polioles de cadena larga y flexible se pueden obtener PU elásticos, mientras que con polioles de cadenas más cortas se logran PU con mayor dureza y reticulación. (Akindoyo et al., 2016b). Generalmente, se suele agregar una mayor proporción de isocianatos a la matriz para obtener un prepolímero con grupos isocianatos terminales libres. Es posible aumentar el tamaño del material mediante la adición de un extendedor de cadena, como los son las diaminas, poliésteres, glicoles, etc. Los poliuretanos termoplásticos o lineales se obtienen mediante reactivos bifuncionales, mientras que los poliuretanos termoestables o entrecruzados son a partir de reactivo polifuncionales (Lee et al., 2006; Lei et al., 2014; Król, 2007).

Tabla 6. Componentes tradicionales de los PU (Akindoyo et al., 2016b)

Aditivos	Características
Isocianato	Responsable de la reactividad del PU y las propiedades de curado.

Poliol	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

Sin embargo, entre los inconvenientes en la preparación de PU se encuentra la exposición a las materias primas, específicamente los isocianatos. Como se mencionó anteriormente, estos son compuestos muy tóxicos elaborados a partir de fosgeno que es un material aún más tóxico (Figura 15) (Slocombe *et al.*, 1950). La exposición prolongada al vapor de isocianatos nocivos puede provocar graves efectos en la salud. Algunos poliisocianatos están clasificados como carcinógeno, mutágenicos o reprotóxicos (Poussard *et al.*, 2016).

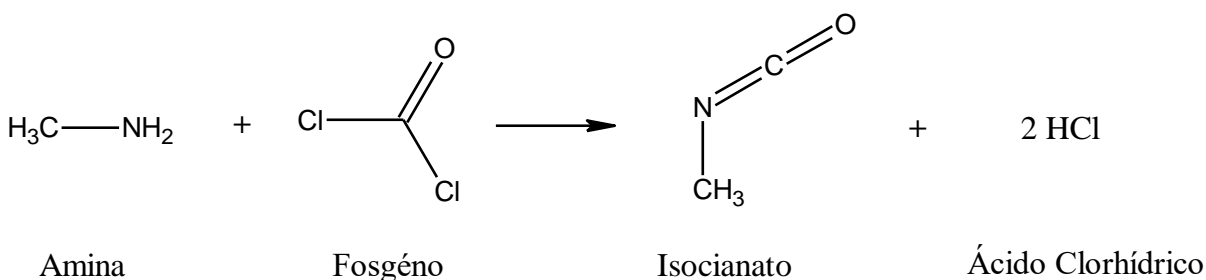


Figura 15. Síntesis de isocianato a partir de fosgeno (Slocombe *et al.*, 1950).

Además, la sensibilidad del monómero isocianato al agua, puede ocasionar reacciones irreversibles. Los isocianatos pueden reaccionar con moléculas de agua para formar urea y CO₂, dando lugar a un producto endurecido inutilizable (Figura 16) (Bernardini *et al.*, 2017). Finalmente, junto con estos serios problemas de salud, las regulaciones ambientales también limitan o prohíben el uso de algunos isocianatos (Guan *et al.*, 2011). Se ha reportado que los poliuretanos convencionales pueden presentar disminución en la resistencia a la intemperie, así como vulnerabilidad a la degradación del medio ambiente, debido a que el polímero muestra una estructura hidrolíticamente

inestable, por lo que se ha puesto atención en dar seguimiento a la estabilidad del polímero a través del tiempo.

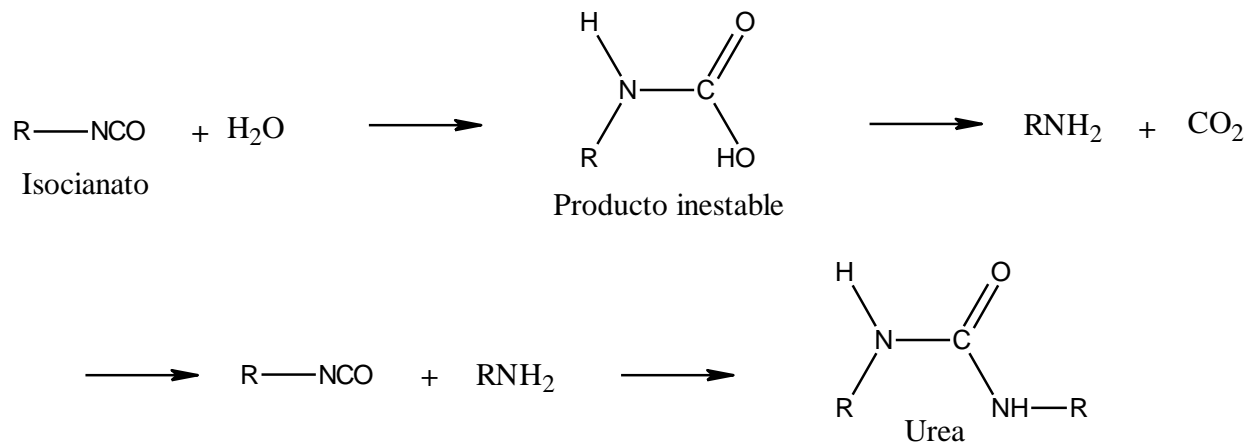


Figura 16. Formación de urea a partir de la reacción entre isocianato y agua (Bernardini et al., 2017)

Poliuretanos tipo No-Isocianato

Teniendo en cuenta la necesidad de garantizar la seguridad de la población y del medio ambiente, existe una demanda de procesos y productos respetuosos y amigables con el entorno. De acuerdo a los diversos problemas asociados con el uso de isocianatos, se han desarrollado métodos alternativos de síntesis de PU que impliquen menos o ningún reactivo tóxico. Como consecuencia, en la literatura se han reportado considerables trabajos en la síntesis de Poliuretanos tipo No-Isocianato (Nanclares *et al.*, 2015; Poussard *et al.*, 2016; Kébir *et al.*, 2017).

En general, los Poliuretanos tipo No-Isocianato (PUNI) presentan ventajas sobre los PU tradicionales (Tabla 7). Lo anterior debido a que los PUNI contienen grupos hidroxilo laterales que reducen la susceptibilidad de los enlaces de uretano a la hidrólisis. Además, dichos poliuretanos exhiben mejor estabilidad térmica por la ausencia de grupos alofanato y biuretas térmicamente lábiles, por lo que muestran mejor rendimiento como material de recubrimiento en comparación con los poliuretanos obtenidos a través de una ruta de isocianatos. Aunque estas características pueden optimizarse usando agentes reticulantes o aditivos (Rokicki *et al.*, 2015; Khatoon *et al.*, 2021; Blattmann *et al.*, 2014; Nanclares *et al.*, 2015; Cornille *et al.*, 2016). Una de las principales ventajas de los PUNI es la posibilidad de post-funcionalizar los grupos hidroxilo laterales otorgándoles propiedades químicas y/o biológicas (Cornille *et al.*, 2016). Recientemente, diversos

autores han estudiado que los PUNI también presentan propiedades de autocuración (*selfhealing*), reciclabilidad (*reprocessibility*) y memoria de forma (*shape memory*), las cuales son propiedades apreciadas en la industria de adhesivos, selladores, pinturas y revestimientos.

Tabla 7. Comparación de las propiedades de PUNI y PU (Khatoon et al., 2021).

Propiedades	PUNI	PU convencionales
Adhesión	Excelente (5B). Debido a los grupos β -hidroxilo muestran altas propiedades adhesivas	Menor adhesividad (3B)
Brillo	Brillo alto	Menor brillo
Dureza	3H	4H
Resistencia	Mayor resistencia química y a la abrasión	Resistencia <30-50%
Estabilidad	Debido a los puentes de hidrógeno y fuerzas inter e intramoleculares muestran alta estabilidad térmica y química	Menor estabilidad térmica y química por la presencia de grupos alofanato y biuretas térmicamente lábiles
Seguridad ambiental	Por a la ausencia de isocianatos tóxicos muestra mayor seguridad	El uso de isocianatos altamente tóxicos genera severos problemas medioambientales y de salud

Rutas de síntesis de Poliuretanos tipo No-Isocianato

Como se ha mencionado anteriormente, existe un creciente interés por reemplazar los materiales compuestos de isocianato y desarrollar vías alternativas para obtener poliuretanos sin la necesidad de incorporar isocianato. Durante la última década, se han desarrollado cuatro métodos generales de síntesis de obtención de PUNI, los cuales se encuentran resumidos en la Figura 17: i) Poliadicción por etapas (ruta a partir de un carbonato cíclico); ii) Policondensación (transuretanización); iii) Polimerización por apertura en anillo; iv) Reordenamiento (reacciones de reorganización) (Bizet *et al.*, 2020; Błażek & Datta, 2019; Aristri *et al.*, 2021).

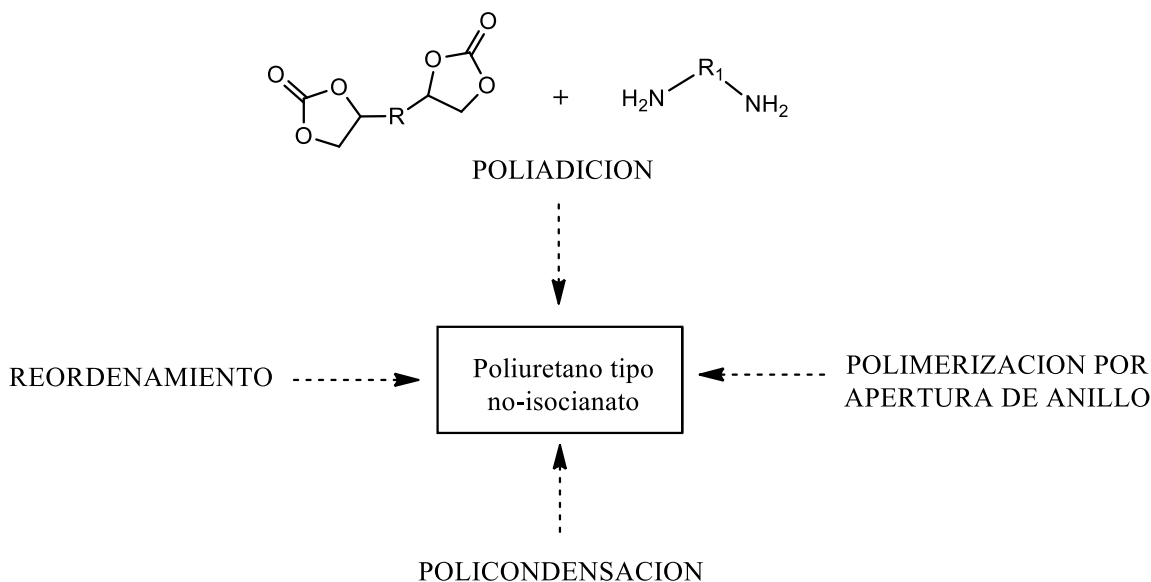


Figura 17. Vías alternativas de síntesis de PUNI (Aristri et al., 2021)

En 1957, Dyer & Scott obtuvieron por primera vez poliuretanos tipo no isocianato mediante el método de policondensación. En general, la síntesis de los PUNI por la ruta de policondensación se lleva a cabo en dos pasos. El primero paso es formar los monómeros de diuretano, ya sea por la vía convencional o por aminólisis; y posteriormente, en presencia de una base como catalizador, llevar a cabo la reacción con un diol para obtener el polímero final (Figura 18) (Carré *et al.*, 2019a; Aristri *et al.*, 2021). Mediante la policondensación de aminas, halogenuros y dióxido de carbono en presencia de Cs_2CO_3 y bromuro de tetrabutilamonio. Chen *et al.* (2017) obtuvo exitosamente poli(uretano-carbonato) alifáticos- aromáticos con un peso molecular de hasta 22,400 g/mol y con propiedades térmicas similares a las de aquellos obtenidos a partir de la reacción diol-diisocianato. Además, en otros trabajos se han obtenido monómeros a partir de la reacción entre dioles y policarbamatos; aminoalcoholes o diaminas y policarbonatos; poliaminas y policloroformato (Bizet *et al.*, 2020; Błażek & Datta, 2019). Sin embargo, el escalamiento a nivel industrial no es alentador debido a la formación de HCl, alcoholes, entre otros subproductos, el uso de disolventes y condiciones de operación elevadas (Błażek & Datta, 2019).

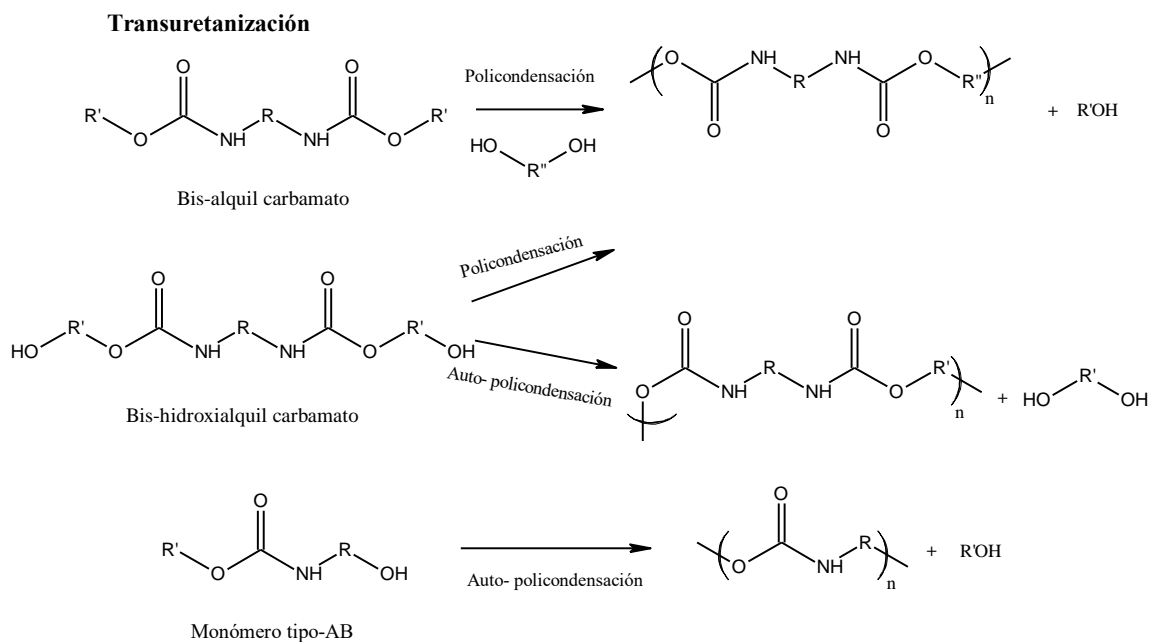


Figura 18. Policondensación a partir de policarbamatos (Aristri et al., 2021)

El reordenamiento también se ha propuesto como método viable para obtener PUNI. En general, son tres las variantes de la reacción de reordenamiento: Hoffman, Curtis y Lossen. Sin embargo, los reordenamientos de Curtis y Hofmann son considerados como reacciones tóxicas debido a que utilizan como materias primas halógenos de cloro y bromo, entre otras sustancias derivadas de las carboxamidas y ácidos hidroxámicos, aumentando las emisiones de subproductos tóxicos al medio ambiente, lo que limita su uso en la producción industrial (Suryawanshi *et al.*, 2019; Aristri *et al.*, 2021).

En el caso de la polimerización por apertura de anillo también, a pesar de que durante la reacción no se libera algún subproducto, los reactivos de los que parten son tóxicos. Los carbonatos cíclicos alifáticos, generalmente se obtiene a partir de aziridina y fosgeno, los cuales son altamente peligroso tanto para la salud como para el medio (Cornille, Auvergne, *et al.*, 2017).

La policondensación, el reordenamiento y la polimerización por apertura de anillo presentan problemas como el uso de materias primas tóxicas tales como fosgeno, azidas de acilo, carboxamidas, aziridinas y/o derivados para la síntesis de precursores; así como la generación de subproductos contaminantes como alcoholes, HCl e isocianatos; altas condiciones de operación que limitan la aplicación industrial de estos tres métodos (Kébir *et al.*, 2017; Cornille *et al.*, 2017).

De los métodos existentes, la ruta más estudiada es la poliadición de carbonatos cíclicos bifuncionales con di- o poliaminas primarias para obtener poli(hidroxi)uretanos (PHU). Precisamente, una de las peculiaridades de estos poliuretanos es que presentan grupos hidroxilos primarios y/o secundarios en la cadena lateral, los cuales pueden promover la formación de puentes de hidrógeno y enlaces inter e intramoleculares, principalmente con los grupos carbonilo (Błażek & Datta, 2019). Drechsel y Groszos (1957), obtuvieron por primera vez PUNI mediante poliadición. En general se lleva a cabo en dos etapas; la primera es la formación del carbonato cíclico mediante la inserción de CO₂ dentro en grupo epóxido (oxirano) en presencia de un catalizador. Mientras que en la segunda etapa, es una reacción de adición mediante apertura de anillo del carbonato cíclico con una amina (Suryawanshi *et al.*, 2019). El método de poliadición a partir de la reacción entre carbonatos cíclicos multifuncionales con diaminas primarias alifáticas o poliaminas, resulta ser el método más prometedor y con mayor potencial industrial en la síntesis de PUNI (Rokicki *et al.*, 2015). Lo anterior debido a que evita el uso de isocianato y fosgeno, la reacción entre carbonatos cíclicos y aminas no libera ningún compuesto orgánico volátil y los carbonatos cíclicos no son tóxicos, no son sensibles a la humedad y no requiere ninguna precaución particular para almacenarse (Kathalewar *et al.*, 2013). Otra de las ventajas de poliadición es que se tiene la posibilidad de incorporar dióxido de carbono (CO₂) como material de bloque. Además, los PUNI obtenidos presentan mejor resistencia química que los poliuretanos clásicos debido a la formación de hidroxiuretanos, los cuáles son capaces de formar enlaces hidrógeno intramoleculares con el grupo uretano. Además, al no contar con la presencia de biuretes lábiles y grupos alofanatos térmicamente inestables, los PUNI presentan mayor estabilidad térmica en comparación con los poliuretanos convencionales (Błażek *et al.*, 2020; Javni *et al.*, 2013).

Síntesis de Carbonatos Cíclicos de 5 miembros, CC5

Los carbonatos cíclicos (CC) fueron obtenidos por primera vez por Carothers *et al* (1930). Desde entonces han sido ampliamente usados, en especial aquellos que están compuestos por 5 miembros, como disolventes apróticos polares, aditivos para combustibles, disolvente de electrolitos para baterías de litio, como materiales poliméricos para bloques de construcción sintéticos y, principalmente en síntesis orgánica como compuestos de partida para derivados del policarbonato

y poliuretano. Lo anterior debido a que los CC presentan diversas características interesantes como altos puntos de ebullición e inflamación, baja tasa de evaporación, baja toxicidad, son biodegradables, son solubles en una gran variedad de disolventes, entre otras (Lopes, Riveiro, & Martins, 2020; Zou & Hu, 2017). Es por ello que diversos carbonatos cíclicos de cinco miembros (CC5) ya se encuentran disponibles a nivel comercial, y se han propuesto varias rutas de síntesis para su obtención (Figura 19) (Carré et al., 2019).

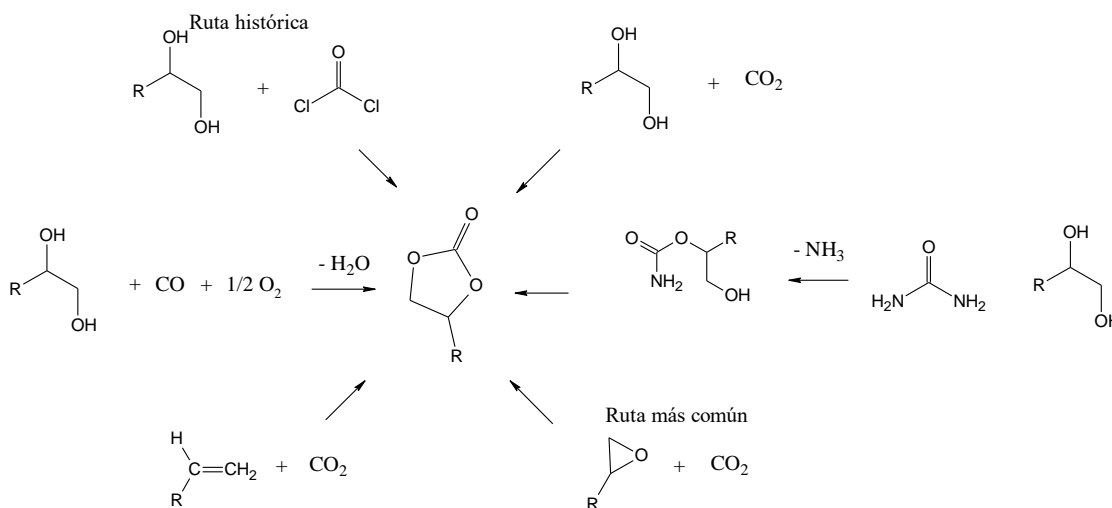


Figura 19. Principales rutas químicas para sintetizar CC5

De manera tradicional, los CC5 se obtienen de la reacción entre un diol (usualmente etilenglicol) y dicloruro de carbonilo (fosgeno). En este método se obtienen altos rendimientos de reacción debido a la fuerte reactividad del fosgeno. Sin embargo, el fosgeno es considerado una molécula altamente tóxica, al igual que sus derivados. Por lo que se han propuesto rutas alternas con un enfoque más ecologista, en las que se incluyan materiales no-tóxicos (Camara *et al.*, 2014; Lopes, Riveiro, & Martins, 2020).

En la reacción entre moléculas de urea y polioles se genera la formación de carbonatos a partir de la descomposición de los carbamatos. Se considera una alternativa interesante para usar de forma indirecta CO₂; además, las materias primas son no-tóxicas, económicas, y la reacción tiene buenos rendimientos. Sin embargo, durante la reacción se genera amoníaco como subproducto, lo que puede limitar su uso a escala industrial (Peña-López *et al.*, 2016). Otra vía para generar carbonatos cíclicos es la carbonilación directa de un diol con CO en condiciones oxidativas, usando como

catalizadores metales de transición y se lleva a cabo a condiciones de reacción moderadas. Aunque, el principal inconveniente de esta ruta es que la poca practicidad y eficiencia para diferentes sustratos de dioles (Gabriele *et al.*, 2011; Lopes, Riveiro, & Martins, 2020). Existen otros métodos para obtener carbonatos cíclicos como son la reacción de alquenos con CO₂ a partir de la cicloadición carboxílica mediante la reacción de alcoholes propargílicos con CO₂, o usando halohidrinas como materiales de partida (Lopes, Riveiro, & Martins, 2020). Algunos de estos sistemas requieren condiciones de operación elevadas, provienen de materiales tóxicos, tienen bajos rendimientos o los sistemas catalíticos son relativamente costosos. Sin embargo, de entre las opciones de metodologías disponibles para formar CC5, la ruta más utilizada, segura y sostenible, es la adición atómica de CO₂ a éteres cíclicos (grupos epóxidos) en presencia de un catalizador.

Síntesis de CC5 a partir de epóxidos y CO₂

En 1943, se sintetizaron por primera vez carbonatos, específicamente la formación de carbonato de etileno partiendo de óxido de etileno e hidróxido de sodio y como catalizador carbón activado (Blattmann *et al.*, 2014). Debido a la tendencia de sintetizar materiales mediante rutas más ecológicas, el uso de CO₂ aumentó considerablemente como materia prima renovable y segura. Además, se abrió la posibilidad de utilizar reactivos inocuos, sin generación de subproductos, con altos rendimientos, sin usar solventes orgánicos y un método relativamente fácil de realizar (Zou & Hu, 2017; Błażek & Datta, 2019).

Para llevar a cabo la conversión química del dióxido de carbono, se requiere suministrar energía o utilizar compuestos con alto contenido energético, debido a que el CO₂ obtenido de los procesos de combustión contiene bajo contenido energético. En el caso del anillo oxirano, debido a la gran tensión angular del anillo de 3 miembros, que posee una energía de 115 kJ/mol, reacciona con relativa facilidad con el CO₂ en presencia de un catalizador (Blattmann *et al.*, 2014). Los sistemas catalíticos suelen ser ácidos de Lewis combinados con un nucleófilo fuerte para disminuir la barrera de activación energética de apertura del anillo. En este contexto, se han estudiado diversos sistemas catalíticos para llevar a cabo la apertura del anillo oxirano en presencia de CO₂, entre los que se encuentran las sales halogenadas, halogenuros, sales metálicas, complejos metal-orgánicos, bases orgánicas, líquidos iónicos, resinas de intercambio iónico y polioxometalatos.

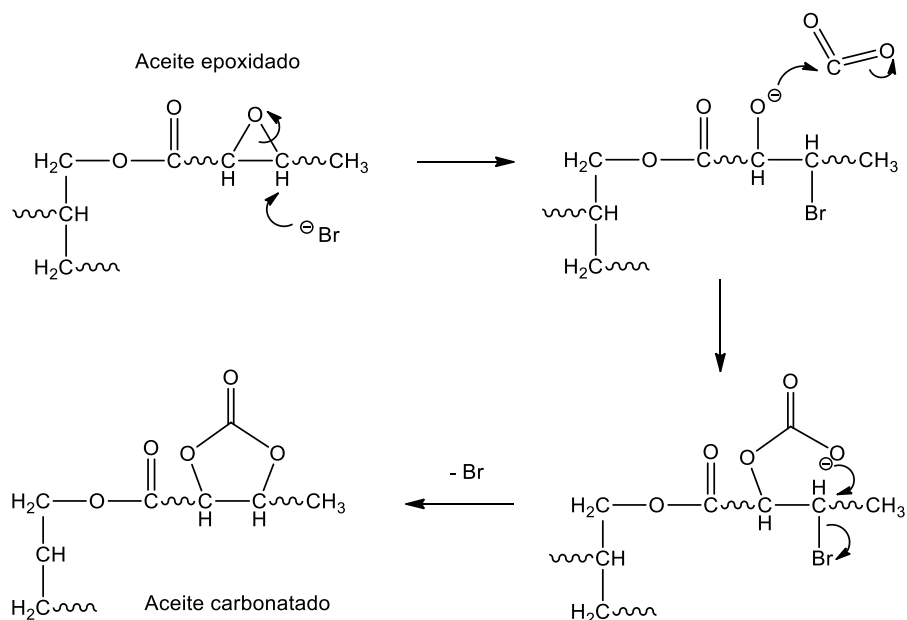


Figura 20. Síntesis de CC5 mediante reacción entre CO_2 y epóxidos catalizada por TBAB (González-Martínez et al., 2021)

Entre los diversos catalizadores, los sistemas sin metales, como lo son las sales cuaternarias de amonio son los sistemas catalíticos empleados debido a que fijan eficazmente el CO_2 en los grupos oxirano y aceleran la reacción satisfactoriamente (Camara et al., 2014; Kathalewar et al., 2014; Błażek & Datta, 2019). El mecanismo de reacción propuesto para llevar a cabo la formación de CC5 mediante la fijación catalítica de CO_2 con oxiranos se muestra en la Figura 20. El mecanismo involucra el ataque nucleofílico del ion bromuro al anillo oxirano, promoviendo la generación del grupo alcóxido, el cual simultáneamente realiza un ataque nucleofílico sobre el dióxido de carbono. El oxianión desplaza al bromo, y finalmente se genera el CC5 correspondiente (González-Martínez et al., 2021; Blattmann et al., 2014).

Tamami et al. (2004) fueron los primeros en obtener aceites vegetales carbonatados a partir de la reacción entre aceite de soya epoxidado y CO_2 a presión atmosférica y temperatura de $110\text{ }^\circ\text{C}$, en presencia de bromuro de tetrabutilamonio como catalizador. Bajo las mismas condiciones, Javni et al. (2008) llevo a cabo la carbonatación de aceite de soya, obteniendo una conversión relativamente baja (78%) a un tiempo prolongado de reacción (89 h). Sin embargo, a partir de las cromatografías de permeación en gel (GPC) de éstos trabajos, se pudo observar la formación de subproductos de reacción (principalmente oligómeros), por lo que no se pudo identificar la temperatura óptima de reacción de CC5 a presión atmosférica (Javni et al., 2008).

Tabla 8. Reportes de la reacción de carbonatación de AV, catalizada por TBAB (González-Martínez et al., 2021).

Aceite	Presión	Temperatura	% Catalizador	% Y	% C	% S	Referencia
ASE	1 atm	120 °C	5 %	87 %	77 %	89 %	(P. Mazo & Rios, 2013)
ALE	10 bar	140 °C	---	91 %	26.7 %	---	(Bähr & Mülhaupt, 2012)
ASE	1 atm	110 °C	5 %	94 %	---	---	(Tamami <i>et al.</i> , 2004)
AAE	30 bar	140 °C	3.75 %	99.9 %	---	---	(L. Zhang <i>et al.</i> , 2014)
ARE	5 bar	130 °C	5 %	93.4 %	57.7 %	61.7 %	(Guzmán <i>et al.</i> , 2017)
AAE	6 bar	120 °C	8 %	73 %	---	---	(J. L. Zheng <i>et al.</i> , 2018)
ASE	1 atm	120 °C	5 %	86.7 %	77.4 %	88.6 %	(P. C. Mazo & Rios, 2012)

ASE = Aceite Soya Epoxidado; ALE = Aceite Linaza Epoxidado; AAE = Aceite Algodón Epoxidado; ARE = Aceite Ricino Epoxidado; %Y = % Conversión; %C = % Carbonatación; %S = % Selectividad.

Diversos trabajos (Tabla 8) han estudiado el impacto de la presión de CO₂ en la reacción de carbonatación. Zheng *et al.* (2015), estudió la reacción de carbonatación a partir del aceite de algodón epoxidado, usando como catalizador TBAB, a 110-130 °C de intervalo de temperatura, y entre 30-50 bar de presión de CO₂. Observó que las condiciones óptima de la reacción fueron a 50 bar y 130 °C, logrando 86 % de conversión de la reacción. Además, logró comprobar que el coeficiente de transferencia de masa del CO₂ disminuye al aumentar el grado de conversión del epóxido, esto debido a que la viscosidad incrementa de igual forma (Jun L. Zheng *et al.*, 2015). Por otra parte, Javni *et al.* (2008) logrón reducir el tiempo de reacción de 90 a 40 hs al incrementar la presión de 1 a 0.34 MPa y una conversión aproximada de 80%. Bahr & Mulhaupt (2012) estudiaron la cinética de conversión del aceite de soya y de linaza epoxidado como función de la presión de CO₂, en presencia de TBAB y catalizador SiO₂-(I), demostraron que la actividad de los catalizadores incrementaba conforme la presión de CO₂ era mayor. De acuerdo al incremento en la funcionalidad del carbonato, se incrementó de forma significativa la concentración de CO₂ inmovilizado en 15.2 % y 19.6% para Aceite Soya Carbonatado (ASC) y Aceite Linaza Carbonatado (ALC), respectivamente (Bähr & Mülhaupt, 2012).

Mazo *et al* (2013) añadió pequeñas cantidades de agua a la mezcla de reacción en una relación 1:3 [H₂O/ Epóxido] para mejorar la rapidez de conversión. Logró obtener valores de conversión del 90% a 120 °C y 5 mol% de catalizador TBAB. Además, concluyó que era posible disminuir la tasa de reacción hasta en un 30% a presión atmosférica, en comparación con la reacción sin presencia de agua. Sin embargo, la conversión total, a presión atmosférica, es muy difícil de lograr (P. Mazo & Rios, 2013). De igual manera Li *et al.* (2008), propuso el sistema de catalizadores SnCl₄·5H₂O/TBAB, con el cual obtuvo una conversión de 89.2% cuando la relación fue de 1:3 debido a un efecto sinérgico entre TBAB y SnCl₄·5H₂O. La explicación de los autores es, que la base de Lewis activa el CO₂ y el ácido de Lewis activa los grupos epoxi, promoviendo un efecto de co-función que hace más eficiente la reacción de carbonatación, en comparación con el comportamiento de TBAB ó SnCl₄ de forma individual (Li *et al.*, 2008; Nieto-Alarcón *et al.*, 2023).

De igual manera, algunos autores han propuesto otras vías para intensificar la rapidez de la reacción de carbonatación, entre las que destacan la aplicación de CO₂ en estado supercrítico ó a través del uso de irradiación por microondas (Boyer *et al.*, 2010; Jun L. Zheng *et al.*, 2015). Cuando la síntesis se realiza a condiciones de temperatura y presión por encima de la crítica (aproximadamente a 31 °C y 7.3 MPa), la diferencia entre la fase gaseosa y la fase líquida prácticamente no existe, por lo que el gas se encuentra en el estado supercrítico. Doll & Erhan (2005) carbonataron aceite de soya epoxidado con CO₂ en estado supercrítico, debido a que la solubilidad entre ambas especies es considerablemente mayor, en comparación con la solubilidad del CO₂ en estado gas. A condiciones de 100 °C, 5% TBAB y 10.3 MPa, los autores lograron una conversión de epóxidos a carbonatos del 94% en 20 h de reacción, mientras que alcanzaron la conversión completa en un tiempo de 40 h (Doll & Erhan, 2005; Mann *et al.*, 2008). Mazo & Rios (2012) aceleraron la reacción de carbonatación de aceite de soya epoxidado con CO₂, TBAB como catalizador y calentamiento por microondas. Usando microondas, los tiempos de reacción se redujeron aproximadamente 1/3 - 1/4, en comparación con el tiempo requerido con los métodos de calentamiento convencionales. Observaron que las microondas estabilizan el estado de transición, logrando obtener valores de conversión de ~ 90% a 40 y 70 h con el método de calentamiento por microondas y el convencional, respectivamente (Mazo & Rios, 2012; Guzmán *et al.*, 2017).

Reacción de Aminólisis

En general, se han propuesto dos principales rutas de síntesis de PUNI. El primero de ellos la transuretización, la cual consiste en llevar a cabo la reacción entre un diol y un compuesto de bis-carbamato para dar lugar tanto a PUs regulares como ureas. Por otra parte, la segunda vía, y la más utilizada, es la reacción de aminólisis que consiste en la apertura del anillo del carbonato cíclico con una diamina, lo que lleva a generar una funcionalidad de hidroxietano y finalizar con la obtención de polímeros Polihidroxietanos (PHU). Sin embargo, en ambos procesos se presentan algunos inconvenientes. Durante el proceso de transuretización se puede generar una reacción lateral de alquilación, mientras que en la aminólisis de los CC5 en medio acuoso son propensos a sufrir hidrólisis (Bizet *et al.*, 2020; Carré *et al.*, 2019b).

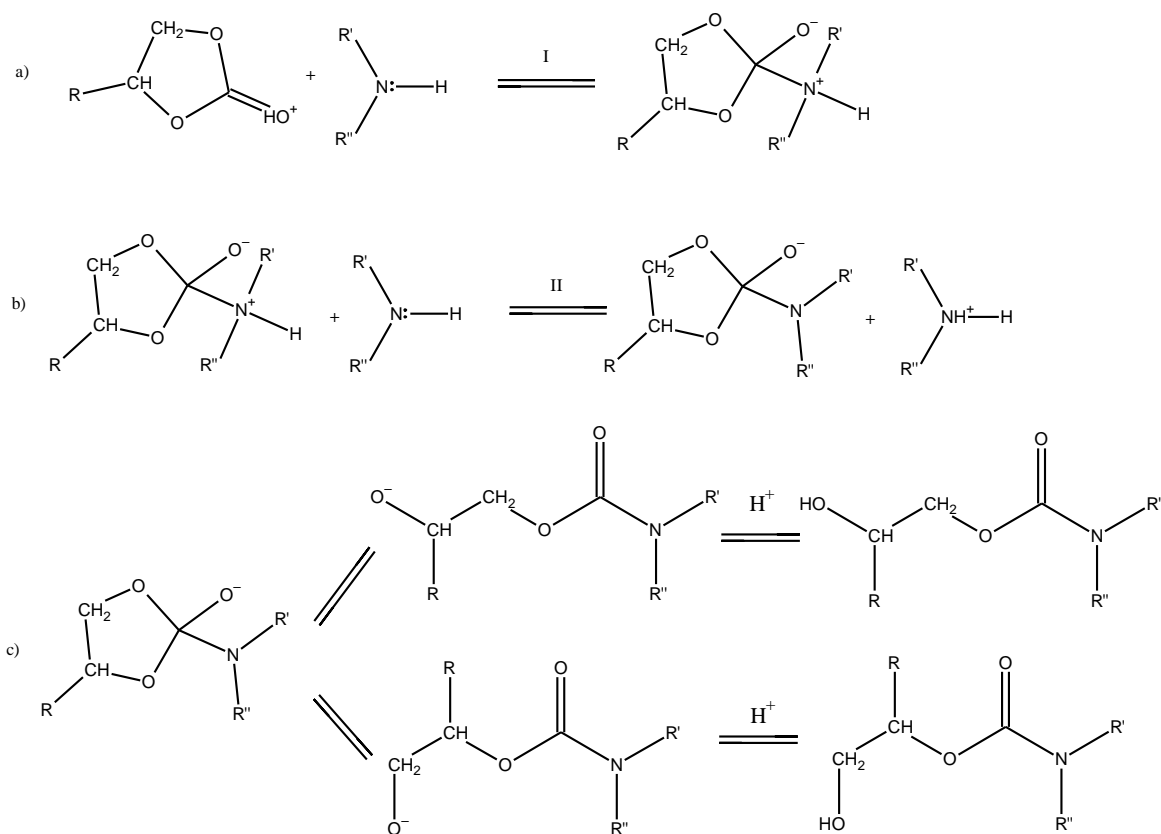


Figura 21. Mecanismo en tres etapas de la reacción de aminólisis de CC5 (Carré *et al.*, 2019)

Garipov *et al* (2003) estudiaron reacción de aminólisis y propusieron el siguiente mecanismo de reacción, el cuál consta de tres etapas (Figura 21). La primera etapa es la formación del intermedio

tetraédrico debido al ataque nucleofílico por parte de la amina al carbonilo del CC5. Posteriormente, la segunda etapa es la desprotonación del intermedio tetraédrico por acción de una molécula adicional de amina. La última etapa de la reacción es la apertura del anillo para formar el ión alcóxido debido a la ruptura del enlace carbono-oxígeno del CC, promovida por la fuerte atracción del nitrógeno. Finalmente, el ión alcóxido se protona para generar el hidroxietano; esto es, los grupos uretano e hidroxilo (Carré *et al.*, 2019a). De la reacción se obtienen tanto un alcohol primario como uno secundario, siendo éste último el producto principal. Por lo que una de las ventajas es que estos grupos hidroxilos pueden formar con el grupo uretano enlaces hidrógeno intra e intermoleculares (Figura 22), lo cual les confiere a los PHU mayor resistencia tanto física como química. Asimismo, en la reacción de aminólisis no se liberan subproductos (Mahendran *et al.*, 2012; Sawpan, 2018; Kreye *et al.*, 2013).

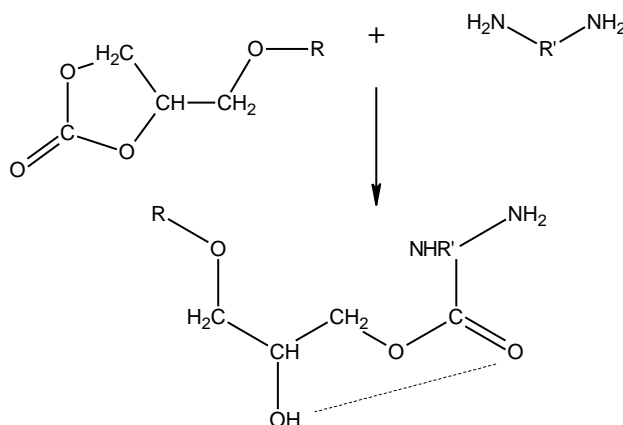


Figura 22. Enlaces intermoleculares presentes en la formación de polihidroxiuretano

Lamarzelle *et al.* (2013) obtuvo carbonatos cíclicos de 5 miembros y posteriormente polihidroxiuretanos, a partir de glicerol, epíclorohidrina y derivados de ácidos grasos. Para aumentar la reactividad del CC5 ante la presencia de aminas, se introdujeron partes de éteres y ésteres. Sin embargo, se identificaron reacciones laterales de amidación con monómeros activados por ésteres y/o en presencia de aminas. Aunque, en la síntesis de PHU y PU, la producción de grupos urea sigue siendo la principal reacción secundaria (Lamarzelle *et al.*, 2016).

Palaskar *et al.* (2010) reportó por primera vez la formación de poliuretano a partir de oleato de metilo y ácido ricinoléico, obtenidos de aceite de girasol y ricino, respectivamente, mediante el método de autopolicondensación tipo AB, en presencia de tetrabutóxido de titanio como

catalizador, a 130 °C. Los PU se caracterizaron por espectroscopía FT-IR, NMR y masas. Del análisis térmico se identificaron dos valores de T_g tanto para los segmentos blandos (menor temperatura) como para los segmentos duros (mayor temperatura), indicando una morfología con separación de fases (Palaskar *et al.*, 2010; Lligadas *et al.*, 2010). Otros autores han reportado un método eficiente para obtener poliuretanos renovables y libre de isocianatos, el cual se basa en la policondensación de dicarbamatos de dimetilo obtenidos de dioles y aceite de ricino, utilizando como catalizador 1,5,7-Triazabicyclo (TBD) (Unverferth *et al.*, 2013). A partir de la reacción entre aceite de soya carbonatado y diaminas de cadena corta y/o con oligoamidas amino-telequéricas, se lograron sintetizar PUNI tanto termoestables como termoplásticos, respectivamente. La reacción de polimerización la realizaron mediante una rampa de temperatura, a 70 °C por 10 h y 100 °C por 3 h. Concluyeron que las diferentes propiedades de los poliuretanos están en función del grado de reticulación, polaridad de las redes, peso molecular de las diaminas, entre otras (Sawpan, 2018; Javni *et al.*, 2008).

Análisis de los parámetros de la reacción de aminólisis con carbonatos cíclicos

La reacción de carbonatos cíclicos/amina procede a través de una reacción de adición de apertura de anillo simple. Se han reportado que varios parámetros pueden influir en la reactividad de la reacción, incluyendo: naturaleza del disolvente, estructura del carbonato y sustituyentes, estructura de la amina y tipo de catalizador.

El tamaño del carbonato cíclico juega un papel preponderante en la cinética de la reacción carbonato cíclico/amina. Diferentes autores han estudiado y comparado la reactividad de carbonatos cíclicos de 8, 7, 6 y 5 miembros, encontrando que la reactividad de la reacción de apertura del anillo del carbonato cíclico con aminas alifáticas aumenta con el número de miembros del carbonato cíclico (Tomita, Sanda & Endo, 2001; He, Keul & Möller, 2011; Yuen *et al.*, 2016). Inconvenientemente, la preparación de carbonatos cíclicos altamente reactivos (6, 7 y 8 miembros) implica precursores tóxicos nocivos como fosgeno, cloroformiato de etilo, CS_2 , entre otros disolventes nocivos para el medio ambiente. Por esta razón, la síntesis de carbonatos CC5, ha sido ampliamente estudiada a través de varios métodos. En términos generales, CC5 se pueden lograr a partir de oligocarbonatos lineales, dioles, halohidrinatos, olefinas, alcoholes propargílicos

sustituídos, carbonatos halogenados y, en una mayor proporción, a partir de compuestos epóxidos y CO₂.

Se ha estudiado la reacción a temperatura ambiente entre éter, CC5 y diferentes aminas, demostrando que la estructura de las aminas tiene una gran influencia en la reactividad (Figura 23). En primer lugar, la amina primaria aromática y la amina secundaria son no reactivas a temperatura ambiente, debido a la baja disposición de los pares de electrones de la amina primaria, y al impedimento estérico de la amina secundaria. Con respecto a las aminas primarias, los parámetros principales son su nucleofilicidad y tamaño del sustituyente. De hecho, cuanto más nucleofílica es la amina, mayor es su reactividad (Cornille *et al.*, 2017; Diakoumakos & Kotzev, 2004). Con respecto al impacto del tamaño de la amina, Nohra *et al.*, (2012) demostró que al aumentar la cadena del alquilo en aminas primarias, disminuye la reactividad de la amina significativamente.

Por otra parte, se ha estudiado la influencia de la estructura de las diaminas en las propiedades de polihidroxuretano. Los polímeros se sintetizaron por poliadición de un carbonato bicíclico y aminas aromáticas y alifáticas, encontrando que el polihidroxuretano sintetizado a partir de diaminas aromáticas mostraba una estabilidad térmica superior a la de las aminas alifáticas debido a la rigidez de la cadena aromática, mostrando que las diaminas aromáticas producen polímeros de menor peso molecular en comparación con las aminas alifática (Nanclares *et al.*, 2015).

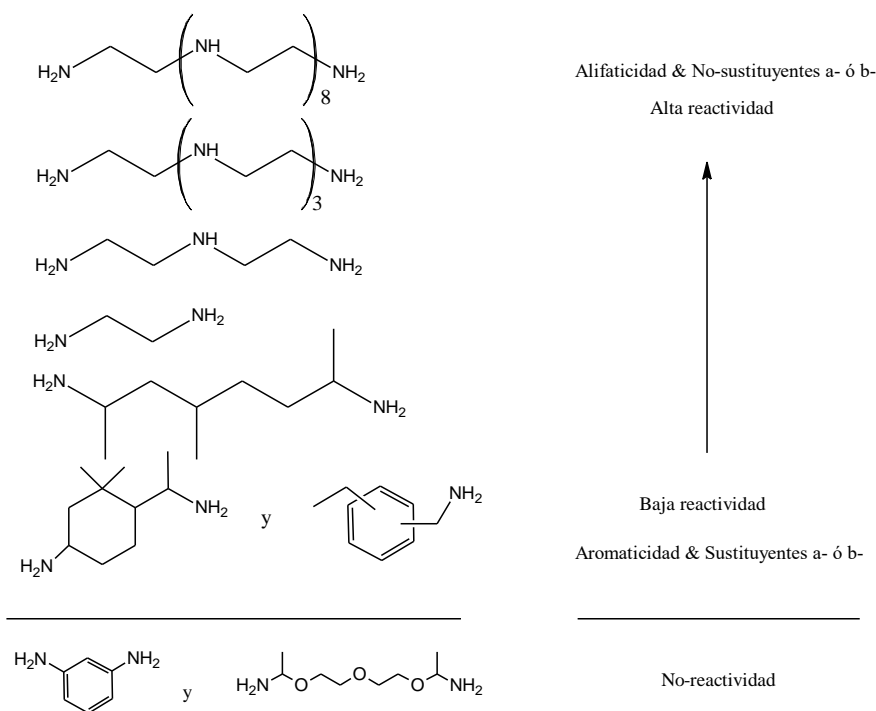


Figura 23. Reactividad de diferentes aminas con éter-CC5 a temperatura ambiente (Diakoumakos & Kotzev, 2004).

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 tensión angular 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 electrofilia 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.*, 2019b; Cornille *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 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 ó agregar aditivos para incrementar la nucleofilia 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 24). (Maisonneuve *et al.*, 2015; Carré *et al.*, 2019b; Cornille, *et al.*, 2017).

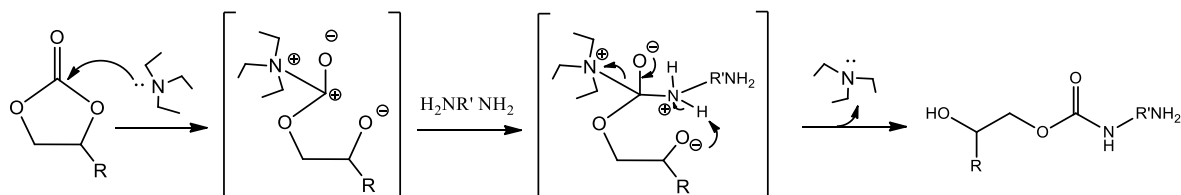


Figura 24. Mecanismo de la activación de CC con trietilamina. (Maisonneuve *et al.*, 2015)

Aunque la poliadición de aminas en carbonatos cíclicos se rige por varios parámetros tales como solubilidad, tipo de disolventes, concentración y temperatura, la estructura química tanto de las aminas como de los carbonatos cíclicos tiene un impacto significativo en la tasa de polimerización (Maisonneuve *et al.*, 2015). No obstante, la reacción entre carbonatos cíclicos-aminas presenta dos inconvenientes principales: baja reactividad de la reacción entre estos grupos, y un grado limitado de avance de reacción durante la polimerización a temperatura ambiente, que lleva a obtener PUNI de baja masa molar (Cornille *et al.*, 2017). Por lo cual, es necesario enfocarse en mejorar la tecnología de formación de PUNI, tanto para incrementar la reactividad en la reacción de carbonatos cíclicos/amina, así como en las propiedades fisicoquímicas finales de los PUNI.

Cinética de Reacción

La determinación de las propiedades dieléctricas, químicas, térmicas y mecánicas de las resinas termorígidas, están condicionadas fuertemente por el desarrollo del proceso de curado de la resina. Establecer los modelos cinéticos permite, en algunos casos, predecir e incluso controlar las propiedades finales del material reticulado. El grado de curado está principalmente influenciado por: tiempo y temperatura de proceso, agente de curado, proceso de poscurado y/o extendedores de cadena. Es importante considerar la influencia de estos parámetros en la etapa de desarrollo curado de las resinas termorígidas como es el caso de los poliuretanos, especialmente las que son

sometidas a condiciones altas de operación. Algunos autores han reportado que la mayoría de los problemas de este tipo de materiales es por un pobre desempeño derivado de resina con un curado incompleto, haciendo a la resina susceptible a diversos agentes físico-químicos (Jaramillo, 2004; Dhevi *et al.*, 2016).

Por otra parte, es de gran importancia optimizar el proceso de producción de las diferentes resinas para preservar los recursos naturales y energéticos, así como por razones de ahorro de costes. Un requisito previo es la comprensión de los mecanismos de reacción, lo que requiere herramientas analíticas para la supervisión del proceso y, al final, para su control (Hailu *et al.*, 2010).

La cinética de la reacción de los PU se ha estudiado mediante métodos directos e indirectos. El método directo se utiliza para determinar la concentración de especies reactivas o de productos mediante técnicas de titulación y espectroscópicas, mientras que el método indirecto mide las características térmicas y reométricas que pueden relacionarse funcionalmente con el grado de reacción. Uno de los métodos indirectos más sencillos que se emplean para supervisar la cinética de las reacciones más lentas de los PU es la técnica DSC, mientras que el aumento adiabático de la temperatura puede utilizarse para supervisar las reacciones más rápidas de los PU. En el caso del método directo, el progreso de la reacción del PU se puede monitorear utilizando la titulación posterior estándar y los métodos espectroscópicos. La cinética de la reacción del uretano se ha monitoreado tradicionalmente mediante el análisis de alícuotas tomadas a intervalos de tiempo regulares para analizar la evolución del curado, siendo posible monitorear las reacciones que se llevan a cabo a lo largo del proceso y que están asociadas al consumo o la generación de grupos funcionales (Bhargava *et al.*, 1999; Dhevi *et al.*, 2016).

Respecto a las diferentes técnicas analíticas que se han propuesto para caracterizar las reacciones de curado de resinas termoestables, entre las que destacan las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Mecánico Diferencial (DMA), Cromatografía de Permeación de Gel (GPC) y Resonancia Magnética Nuclear (NMR). Sin embargo, estas técnicas no son prácticas para el monitoreo de las reacciones *in situ* en planta, debido a que requieren de condiciones particulares y algunas de ellas son invasivas. Por lo que se han propuesto otras técnicas para determinar un adecuado tiempo de curado como son: métodos ultrasónicos, Análisis Dieléctrico Diferencial

(DEA), Espectroscopía Raman y Espectroscopía Infrarrojo de Transformada de Fourier (FT-IR). Dentro de este contexto, las técnicas espectroscópicas como FT-IR han tenido un gran auge en los últimos tiempos debido a que se trata de un método muy rápido y confiable, no se requiere preparar la muestra, es no-destructiva y puede monitorear *in situ* localmente los grupos funcionales del polímero. Además, con la espectroscopía infrarrojo se puede determinar la evolución de los cambios químicos experimentados al interior del polímero debido a las reacciones que tienen lugar durante el curado y que se relacionan a la conversión de los grupos carbonato y amina. A través de esta técnica, también es posible estimar la influencia que tiene sobre el grado de conversión los parámetros asociados a la transformación de la resina (Nikolic *et al.*, 2010; Rey *et al.*, 2000; Vašková & Křesálek, 2011).

En el caso de los PUNI, ya se han comenzado a producir a escala industrial. Por lo que es necesario el conocimiento de la composición de los materiales, así como de la cinética de reacción, específicamente de los parámetros cinéticos, para monitorear, controlar y optimizar el proceso de polimerización y las propiedades de los productos finales. La ruta de síntesis tradicional de PUNI comprende las siguientes etapas: epoxidación, carbonatación y polimerización. Las dos primeras etapas son bien conocidas; sin embargo, la información con respecto a la cinética de polimerización de aminólisis de CC5 que se encuentra en la literatura, es relativamente escasa.

Capítulo 2. Planteamiento del problema

Hipótesis

- A mayor temperatura en la reacción de carbonatación, la conversión de grupos epoxi a grupos carbonato se verá favorecida. Sin embargo, se promoverán reacciones secundarias, afectando negativamente la selectividad de la reacción.
- La cinética de reacción de aminólisis entre el aceite de linaza carbonatado y propanodiamina, será proporcional al producto de las concentraciones de ambos reactivos. Esto es, seguirá una cinética de segundo orden.

Objetivos

- Establecer una ruta de síntesis para obtener Poliuretanos biobasados del tipo No-Isocianato, caracterizando los productos y mejorando los rendimientos de las reacciones (epoxidación y carbonatación). Así como obtener los parámetros cinéticos y termodinámicos de la reacción de aminólisis (sistema ALC-PDA), mediante la técnica FT-IR.

Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar el Aceite de Linaza, los productos de la epoxidación y carbonatación mediante las técnicas de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y FT-IR. Así como establecer las condiciones de proceso que permitan obtener altos valores de rendimiento en las reacciones de epoxidación y carbonatación.
- Sintetizar el polímero mediante la reacción de aminólisis a partir del Aceite de Linaza Carbonatado y usando como diamina PDA (propanodiamina). Asimismo, utilizar la técnica FT-IR para determinar los parámetros cinéticos como factor pre-exponencial (k_0), constante de velocidad (k) y energía de activación (EA) de la reacción de formación de PUNI, empleando ALC y PDA.

Capítulo 3. Sección experimental

Materiales

En la Tabla 9 siguiente se muestran los materiales usados en el desarrollo de la tesis, incluyendo reactivos sólidos, líquidos y en fase gas, así como los disolventes empleados. Se muestra el nombre del material, la fórmula condensada, concentración, peso molecular y proveedor de donde se obtuvo la materia prima.

Tabla 9. Lista de reactivos y disolventes usados en la parte experimental.

Nombre	Abreviatura	Fórmula	Concentración / Pureza	Peso Molecular	Proveedor
Aceite de Linaza Virgen	ALV	---	---	920.5 g/mol	Industrias de Nutracéuticos (Jalisco, Méx.)
Amberlita (catalizador)	AIR-120H	---	1.8 meq/mL	311.7 g/mol	Sigma-Aldrich Química, S.L. (Toluca, EdoMex)
Bromuro de tetrabutil amonio	TBAB	C ₁₆ H ₃₆ BrN	≥ 98.0%	322.37 g/mol	Sigma-Aldrich Química, S.L. (Toluca, EdoMex)
Acetato de etilo	---	C ₄ H ₈ O ₂	≥ 99.5%	88.11 g/mol	J.T Baker (León, Gto.)
Tolueno	---	C ₆ H ₅ CH ₃	≥ 99.5%	92.14 g/mol	J.T Baker (León, Gto.)
Ácido acético	---	CH ₃ COOH	≥ 99.7%	60.05 g/mol	Fermont (Monterrey, N.L)
Peróxido de hidrógeno	---	H ₂ O ₂	50%	34.01 g/mol	Fermont (Monterrey, N.L)

Dióxido de carbono (gas)	---	CO ₂	Grado industrial	44.01 g/mol	Praxair (Toluca, EdoMex)
Nitrógeno (gas)	---	N ₂	Grado industrial	14.0 g/mol	Praxair (Toluca, EdoMex)
alfa-alumina	---	α-Al ₂ O ₃	≥ 99.7%	---	Sigma-Aldrich Química, S.L. (Toluca, EdoMex)
Bicarbonato de sodio	---	NaHCO ₃	≥ 99.7%	84.0 g/mol	J.T Baker (León, Gto.)
Sulfato de Magnesio Anhidro		MgSO ₄	≥ 99.7%	120.37 g/mol	Fermont (Monterrey, N.L)
Propanodiamina	PDA	C ₃ H ₁₄ N ₂	≥ 99%	102.18 g/mol	Sigma-Aldrich Química, S.L. (Toluca, EdoMex)

Montaje experimental

A continuación, se describe el ensamble experimental implementado para las diferentes etapas del proceso de obtención de los PUNI.

Montaje de sistema de reacción de carbonatación a alta presión

El equipo utilizado para los experimentos de la reacción de carbonatación, consiste en un reactor de alta presión compuesto por un recipiente de acero inoxidable con capacidad de 500 mL con agitación mecánica, el cuál puede trabajar en condiciones de hasta 400 °C y 600 psi (Figura 25).



Figura 25. Reactor de alta presión para la reacción de carbonatación

Se diseñó y fabricó el sistema de control de calentamiento para la reacción de carbonatación como el que se muestra en la Figura 26, el cual consta de un pirómetro que envía una corriente a una resistencia eléctrica y como sistema de aislamiento se colocó tabique cerámico.

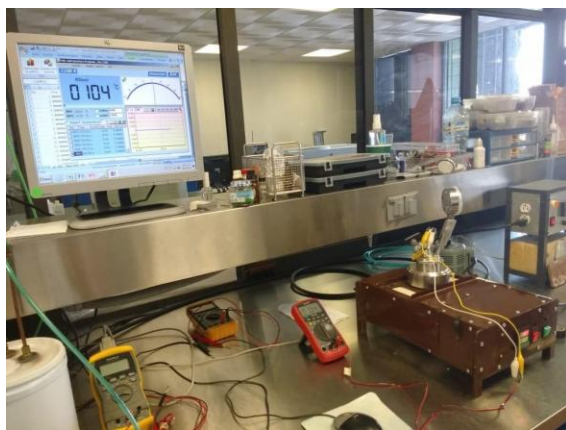


Figura 26. Sistema de calentamiento y calibración del Termopar

Fue necesario llevar a cabo la calibración el termopar del reactor, termómetro y el sistema de control para obtener la curva de calibración donde el termopar envía una señal al multímetro, y con el programa Multistatic se generó un gráfico como el que se muestra en la Figura 27, en el cual se observa que el sistema de control mantiene constante la temperatura.

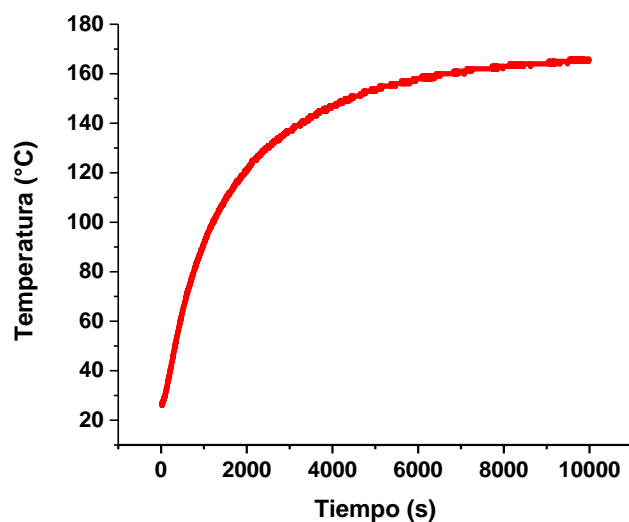


Figura 27. Ajuste de temperatura del sistema de calentamiento

De cada sistema se obtuvo una ecuación de lineal como se muestra en la Tabla 10, a partir de las cuales fue posible obtener la relación entre el Set Point del controlador y la temperatura real del medio

Tabla 10. Valores de las ecuaciones lineales (sistema de calibración)

Sistema Temperatura	m	b	R2
Set Point vs Termómetro	0.79	6.3108	0.994
Set Point vs Termopar	0.7593	14.278	0.9947

Ecuación de Set Point (T_3) en función de Termómetro (T_2)

$$T_3 = 1.04T_2 - 10.49$$

Sistema de curado de los PUNI

Para el curado de la reacción de formación de los PUNI, se utilizaron moldes de teflón en forma de marco rectangular (30 x 30 x 2 mm) y se colocaron en un horno cilíndrico con sistema de control de temperatura, con resistencia eléctrica para el calentamiento y tabique cerámico como sistema de aislamiento, tal como se muestra en la Figura 28:

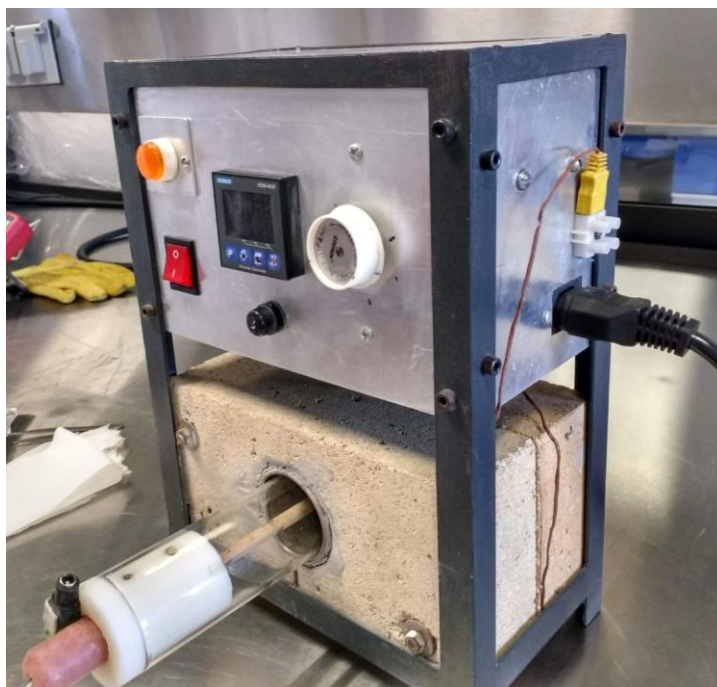


Figura 28. Horno cilíndrico con sistema de aislamiento

Metodología de las reacciones

La metodología experimental empleada se divide en tres etapas principales: i) Epoxidación de Aceite de Linaza, ii) Carbonatación de Aceite Epoxidado y iii) Aminólisis de Aceite Carbonatado (formación de PUNI):

Epoxidación del Aceite de Linaza

Con respecto a la reacción de obtención de aceite de linaza epoxidado, la metodología a seguir se presenta a continuación:

- Como paso inicial, se removió el estabilizante al aceite de linaza pasándolo a través de una columna empacada con α -alúmina, tal como se muestra en la Figura 29.



Figura 29. Purificación del ALV con una columna empacada con α -alúmina

- Una vez purificado el aceite, en un matraz de bola de dos bocas con agitador magnético y acoplado a un sistema de reflujo, se colocaron por cada mol de insaturaciones (dobles enlaces) presentes en el ALV, 0.5 mol de ácido acético, 1.5 mol H_2O_2 (30%), 45% p/p de Tolueno respecto al ALV y 25% p/p de Amberlita IR-120H. Posteriormente, se mantiene el sistema en agitación sobre una parrilla a 50 °C por 60 min, de acuerdo a lo reportado por Mungroo *et al.* (2008) y DeHonor-Márquez *et al.* (2018) (Figura 31).
- Posteriormente, se adicionaron gota a gota la cantidad respectiva de peróxido de hidrógeno, se ajustó la temperatura manteniéndose constante a 65 °C por un período de 60-90 min aproximadamente (ver Figura 30). La reacción se monitoreó por espectroscopia IR y una vez que no se percibieron las señales correspondientes a los dobles enlaces (3010 y 1660 cm^{-1}), pero sí la aparición y crecimiento de la señal doble, correspondiente a la vibración del anillo epóxico en el intervalo de 720 a 840 cm^{-1} , la reacción se detuvo y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

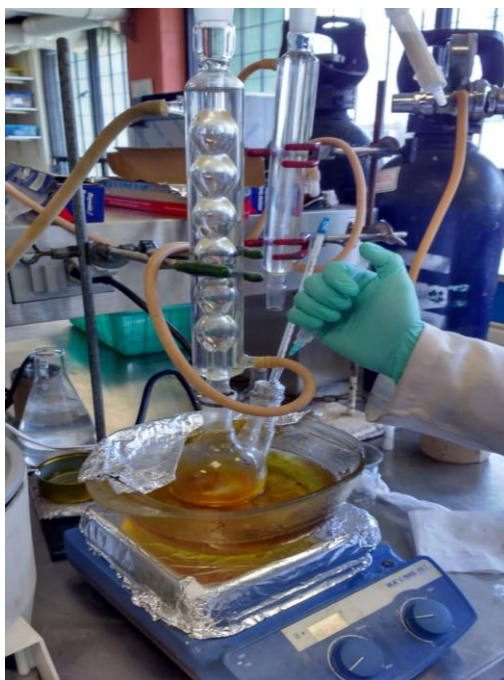


Figura 30. Reacción de Epoxidación del AL.

- Se continuó con el filtrado del producto para separar el catalizador, las aguas madres se diluyeron con acetato de etilo y se sometieron a lavados con una solución acuosa al 10% de bicarbonato de sodio (por triplicado). Se separó la fase acuosa de la fase orgánica, a ésta última se le adicionó sulfato de magnesio anhidro, dejando en agitación 15 min para eliminar residuos de agua.
- Finalmente, la fase orgánica se filtró para remover el sulfato, se colocó en rotavapor para eliminar el solvente, y el residuo aceitoso se dejó en el desecador (a vacío). El tiempo de secado de la muestra se ajustó en función del tamaño de la muestra de aceite a procesar, siendo 48 h el tiempo mínimo necesario. Por último, el producto se caracterizó por las técnicas de FT-IR, DSC y $^1\text{H-RMN}$.



Figura 32. Equipo de laboratorio para la reacción de carbonatación de ALE.

- A continuación, el catalizador se eliminó por completo de la mezcla de reacción por extracción con acetato de etilo. La mezcla se disolvió en acetato de etilo y se realizaron lavados por duplicado con agua caliente. Se decantó la fase orgánica por separación de fases (Li *et al.*, 2008). Se realizó el secado de la fase orgánica con sulfato de magnesio anhidro. Posteriormente, se eliminó el disolvente mediante una destilación a vacío y el producto de color marrón claro se colocó por 1 día dentro de un desecador a vacío.
- Finalmente, la muestra seca (ALC) se caracterizó mediante ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, DSC y FT-IR.

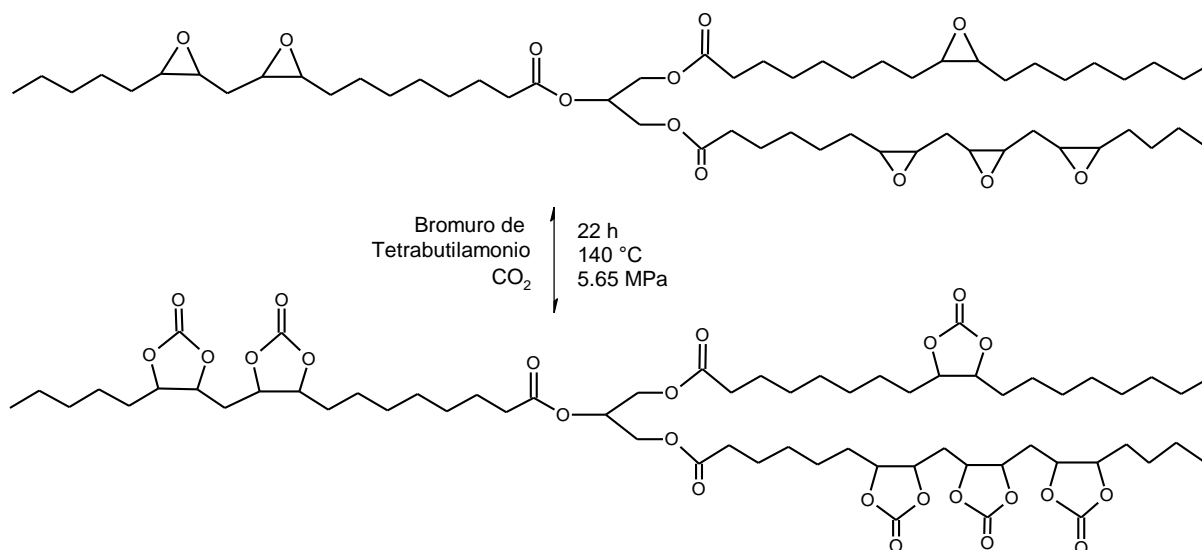


Figura 33. Cicloadición de CO_2 al Aceite de Linaza Epoxidado.

Formación y curado térmico de los PUNI

Típicamente, la formación de PUNI se lleva a cabo mediante la reacción entre ALC y diversas aminas, de acuerdo a lo reportado por Bähr & Mülhaupt, 2012 (Figura 34):

- Se colocaron las cantidades de ALC y amina en un matraz de bola de una boca, se agitaron los reactivos con ayuda de un baño ultrasónico hasta obtener una mezcla homogénea. Se hace uso de disolvente (Acetato de etilo) en caso de ser necesario, el cual posteriormente se elimina por rota evaporación. Las cantidades en relación molar de carbonato:amina fueron 1:1 y 1:2, y el total de mezcla en cada caso fueron 5g.
- Las mezclas anteriores se sometieron a un estudio térmico mediante DSC para conocer el intervalo de temperatura de reacción de aminólisis de los PUNI debido a la apertura del CC5 durante el entrecruzamiento (proceso exotérmico), de acuerdo al procedimiento propuesto por López-Téllez et al., 2008.
- La reacción de polimerización se realizó en un horno cilíndrico a temperatura controlada, la mezcla viscosa se colocó en los moldes de teflón los cuales se calentaron a la temperatura y tiempo determinados previamente por DCS. Se siguió el mismo procedimiento para los

experimentos en donde se utilizan diferentes proporciones ALC/amina (Tamami, Sohn & Wilkes, 2004).

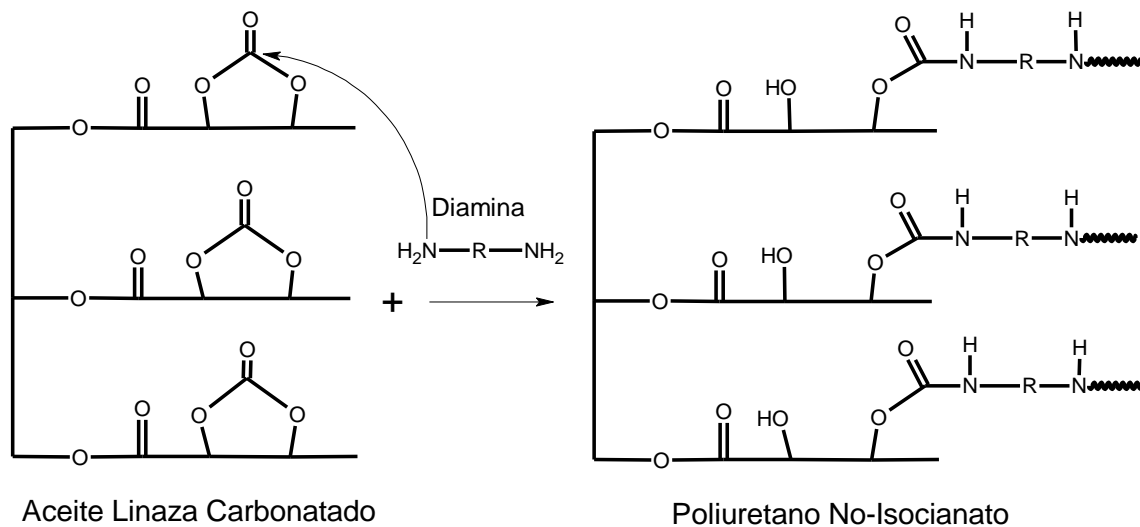


Figura 34. Formación de Poliuretanos tipo No-Isocianato a partir de ALC y diaminas

- Mediante FT-IR se analizó la cinética de polimerización entre el Aceite carbonatado y Propanodiamina para determinar los parámetros cinéticos de la reacción, tales como: factor preexponencial (k'), constante de velocidad (k) y energía de activación (E_A) de la reacción de formación de PUNI. Finalmente, a las muestras se les realizaron pruebas estructurales mediante FT-IR.

Técnicas de caracterización

Las siguientes técnicas fueron utilizadas para la caracterización de las diferentes etapas. Los equipos se encuentran ubicados tanto en el Laboratorios de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA) como en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS).

Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

El equipo de espectroscopia infrarroja utilizado es un espectrómetro FTIR-HART de la marca SHIMADZU, modelo IRPrestige-21, el cual cuenta con un cristal de diamante y un módulo de reflectancia total atenuada horizontal (HART). Los espectros infrarrojos fueron obtenidos en modo Absorbancia, con 64 barridos, una resolución de 4 cm^{-1} y de $560\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Todos los espectros FT-IR fueron normalizados con respecto a la señal a 1745 cm^{-1} correspondiente a la vibración del carbonilo del grupo éster del triglicérido.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El equipo utilizado para el estudio térmico de los productos, fue un módulo SDT Q 600 de la marca TA Instruments, el cual se manejó en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 100 ml/min . Se programó para realizar el calentamiento a una rapidez de 10 °C/min , en un intervalo de temperatura establecido de 25 °C hasta 560 °C .

Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN, y ^{13}C -RMN)

En los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN se usó un espectrómetro marca Bruker Avance III. Las condiciones del equipo para determinar el espectro RMN fueron a 300 MHz . El ancho del espectro es de $3689,22\text{ Hz}$, ancho de pulso de $4,75\text{ ls}$, 32 barridos a 293 K , 90 ancho de pulso de $9,5\text{ ls}$. Se utilizó TMS como estándar interno y CDCl_3 como disolvente.

Capítulo 4. Resultados y discusión

Mejora del Rendimiento y Selectividad en la síntesis de Aceite de Linaza Carbonatado por conversión catalítica de dióxido de carbono.

El primer paso para obtener el Poliuretano tipo No-Isocianato, fue la epoxidación del Aceite de Linaza, a través de la funcionalización de los dobles enlaces de la cadena del triglicérido a grupos epoxi (oxirano), mediante la reacción *in situ* con un perácido orgánico (reacción de Prileschajew) en presencia de un catalizador heterogéneo. En esta primera etapa se describe la caracterización estructural del Aceite de Linaza sin modificar y del Aceite de Linaza Epoxidado mediante las técnicas de FT-IR y ¹H-RMN. También se describen algunos parámetros críticos en la estandarización de la reacción de epoxidación. Mediante el ajuste de las condiciones de epoxidación fue posible obtener grados de epoxidación superior a 90%, usando FT-IR como técnica de análisis de seguimiento de la reacción.

En esta la segunda etapa, el aceite carbonatado se obtuvo a partir de la reacción entre Aceite de Linaza Epoxidado y CO₂, usando como catalizador TBAB. Se estudió el impacto en los parámetros de reacción (conversión, carbonatación y selectividad) (González-Martínez *et al.*, 2021), al modificar las variables de proceso que incluyeron la temperatura, presión de CO₂ y concentración de catalizador. Se dio seguimiento a los cambios estructurales de ALC y a la reacción mediante FT-IR, ¹³C-RMN y ¹H-RMN. Los resultados mostraron que disminuyó la selectividad al llevar a cabo la reacción a alta temperatura (120 °C) y presión de CO₂ (120 psi), debido a que se promueve la formación del ion carboxilato. Sin embargo, al aumentar la concentración de TBAB (5.0% p/p) se favoreció la selectividad. Fue posible obtener altos valores de conversión (96%), carbonatación (95%) y selectividad (99%) a 90 °C, 60 psi CO₂ y 5.0% p/p de TBAB.

Finalmente, en la tercera y última etapa se estudió la reacción de curado (aminólisis) de un solo paso entre Aceite de linaza carbonatado (ALC) y propanodiamina (PDA) a diferentes temperaturas y proporciones molares. Mediante FT-IR fue posible calcular los parámetros cinéticos de la reacción de aminólisis entre ALC y PDA, siendo el modelo de reacción de orden 'n' y resistencia única tipo Arrhenius adecuados para estudiar la reacción ($R^2 > 0.95$).

Caracterización del Aceite de Linaza

FT-IR de AL

Como primer paso es importante ubicar las vibraciones FT-IR correspondientes a los grupos funcionales de interés del AL que van a sufrir modificación química y a los que resultarán de éstas. En la

Figura 35 se muestra el espectro FT-IR característico del AL, así como las principales vibraciones presentes acorde a sus grupos funcionales.

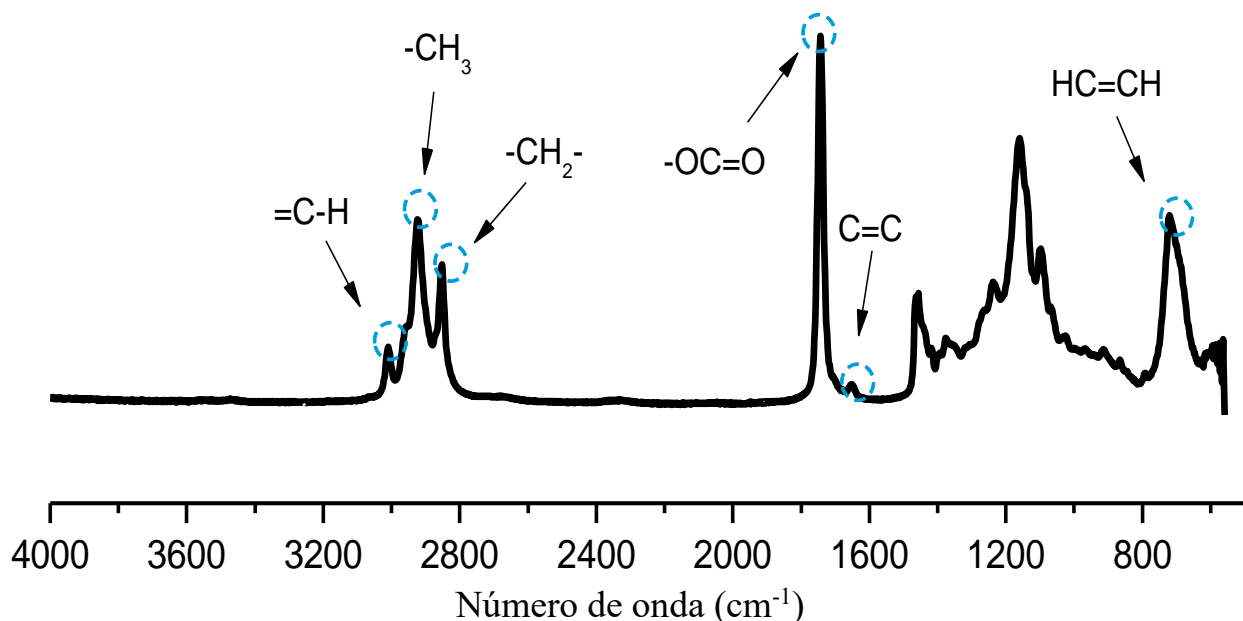


Figura 35. Espectro FT-IR del aceite de linaza.

Como se menciona en el artículo publicado derivado de este trabajo, (González-Martínez et al., 2021), las principales vibraciones en el espectro de AL son aquellas que corresponden a: i) grupo carbonilo del éster (C=O) en 1736 cm^{-1} , ii) grupos vinílicos (=C-H) ubicados a 3021 , 1652 y 720 cm^{-1} , y iii) los grupos alquílicos metilo y metileno (2922 y 2852 cm^{-1} , respectivamente). Los grupos vinílicos (dobles enlaces) son especialmente importantes debido a que se trata de aquellas señales que se ven disminuidas y/o anuladas cuando se lleva a cabo la reacción de epoxidación.

^1H -RMN de AL

^1H -RMN es otra de las técnicas que permiten conocer la estructura de los materiales orgánicos (como los triglicéridos) a partir del desplazamiento químico de los diferentes tipos de hidrógenos. En la Figura 36 se muestra el espectro ^1H -RMN del aceite de linaza virgen, así como la asignación de las señales de los hidrógenos presentes en la estructura del triglicérido.

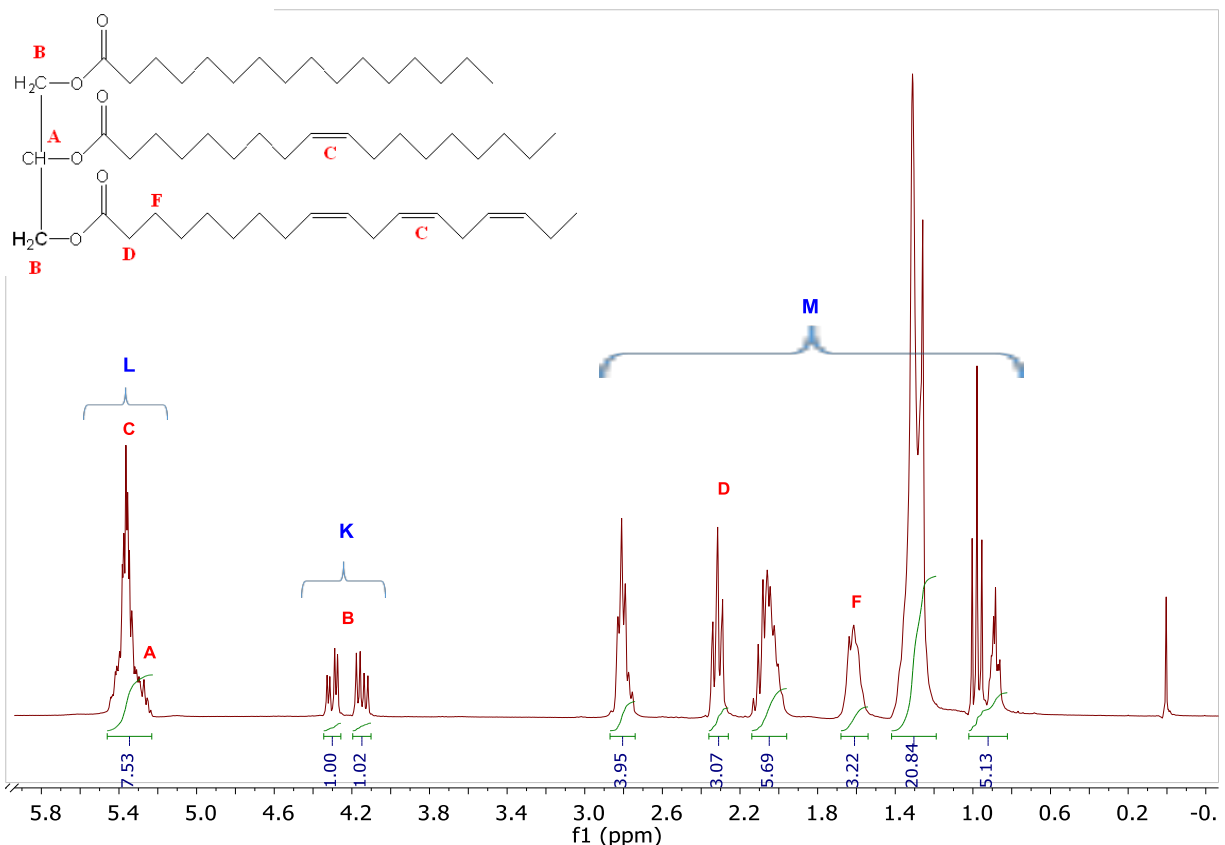


Figura 36. Espectro ^1H -RMN del AL y asignaciones correspondientes.

En el espectro ^1H -RMN se observa la señal más importante correspondiente de los hidrógenos vinílicos ubicados en 5.25-5.45 ppm (C); sin embargo, esta señal está traslapada con la del hidrógeno central del glicerol (A). El resto de las señales de hidrógeno corresponden a los siguientes grupos: metileno del glicerol ubicado en 4.10-4.34 ppm (B); alílicos internos a 2.74-2.80 ppm; α -carboxílicos (D) en 2.3 ppm; alílicos externos a 1.97-2.13 ppm; β -carboxílicos (F) a 1.55-1.68 ppm; metílicos alifáticos en 1.23-1.40 ppm; metileno de ácidos grasos a 0.94-1.01 ppm y metílicos presentes en el intervalo de 0.84-0.92 ppm.

Esta técnica permite cuantificar los hidrógenos en la molécula y, por tanto, es posible determinar información relevante como es el caso del Peso Molecular (PM), el Índice de Yodo (IY) y el Número de Dobles Enlaces (DE) por molécula de triglicérido. Este último valor es importante porque permite la cuantificación de las insaturaciones durante las reacciones de funcionalización. En el Anexo 1 se muestra el procedimiento para calcular estos parámetros a partir del espectro ^1H -RMN (Joseph-Natan, & Diaz, 1970; Albarrán-Preza *et al.*, 2016; DeHonor-Márquez *et al.*, 2018).

Tabla 11. PM, DE e IY del AL, calculados a partir del espectro ^1H -RMN

Variables del espectro ^1H -RMN				Resultados		
K/4	T	V	M	DE	PM (g/mol)	IY (g I ₂)
0.505	101.88	13.91	41.9	6.95	918.09	192.14

Dichos resultados del Aceite de Linaza usado en el presente trabajo, se resumen en la Tabla 11.

Donde:

- **K/4** = Hidrógenos Metílicos del glicerol
- **T** = Hidrógenos Totales
- **V** = Hidrógenos Vinílicos
- **M** = Hidrógenos Alílicos
- **DE** = Número de dobles enlaces
- **PM** = Peso Molecular
- **IY** = Índice de Yodo

Caracterización del Aceite de Linaza Epoxidado (ALE)

FT-IR de ALE

Una vez caracterizado tanto cualitativa como cuantitativamente el AL, se continuó con la reacción de epoxidación entre los dobles enlaces del triglicérido y el perácido en presencia de catalizador inorgánico, de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.3.1.

Mediante la técnica FT-IR se identificaron las señales correspondientes a los grupos funcionales involucrados en la reacción de epoxidación. En la Figura 37 se apreció la desaparición y/o disminución de la banda de absorción correspondiente a la vibración de los hidrógenos vinílicos a una longitud de onda de 3021, 1652 y 720 cm^{-1} . Además, se identificó la aparición de una banda entre 830 y 850 cm^{-1} , correspondientes a la vibración carbono-oxígeno-carbono del anillo epóxico. Por lo que así se pudo corroborar la formación del grupo oxirano.

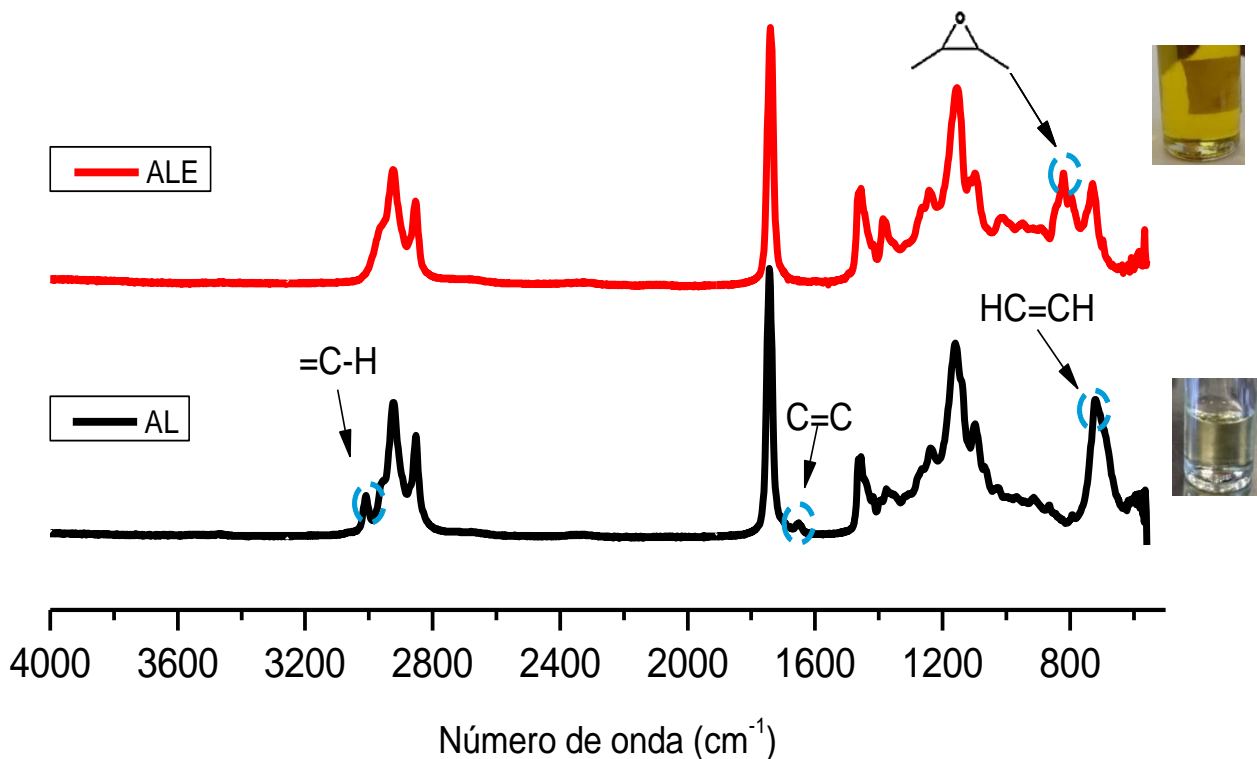


Figura 37. Espectro FT-IR de Aceite de Linaza (AL) y Aceite de Linaza Epoxidado (ALE)

^1H -RMN de ALE

También se utilizó la técnica ^1H -RMN para caracterizar tanto cualitativamente como cuantitativamente los parámetros de la reacción de epoxidación. En la Figura 38 se muestra el espectro ^1H -RMN del ALE, el cuál es muy similar al del AL con la excepción de que se observan dos señales entre 2.86 y 3.33 ppm (E) correspondientes a los hidrógenos del grupo oxirano, los cuales no están presentes en el espectro del AL (Figura 37). Esta observación, adicional a la disminución significativa de las señales pertenecientes a los hidrógenos vinílicos a 5.2 – 5.5 ppm en el espectro del ALE, confirmó la oxidación de dobles enlaces a anillos epóxicos.

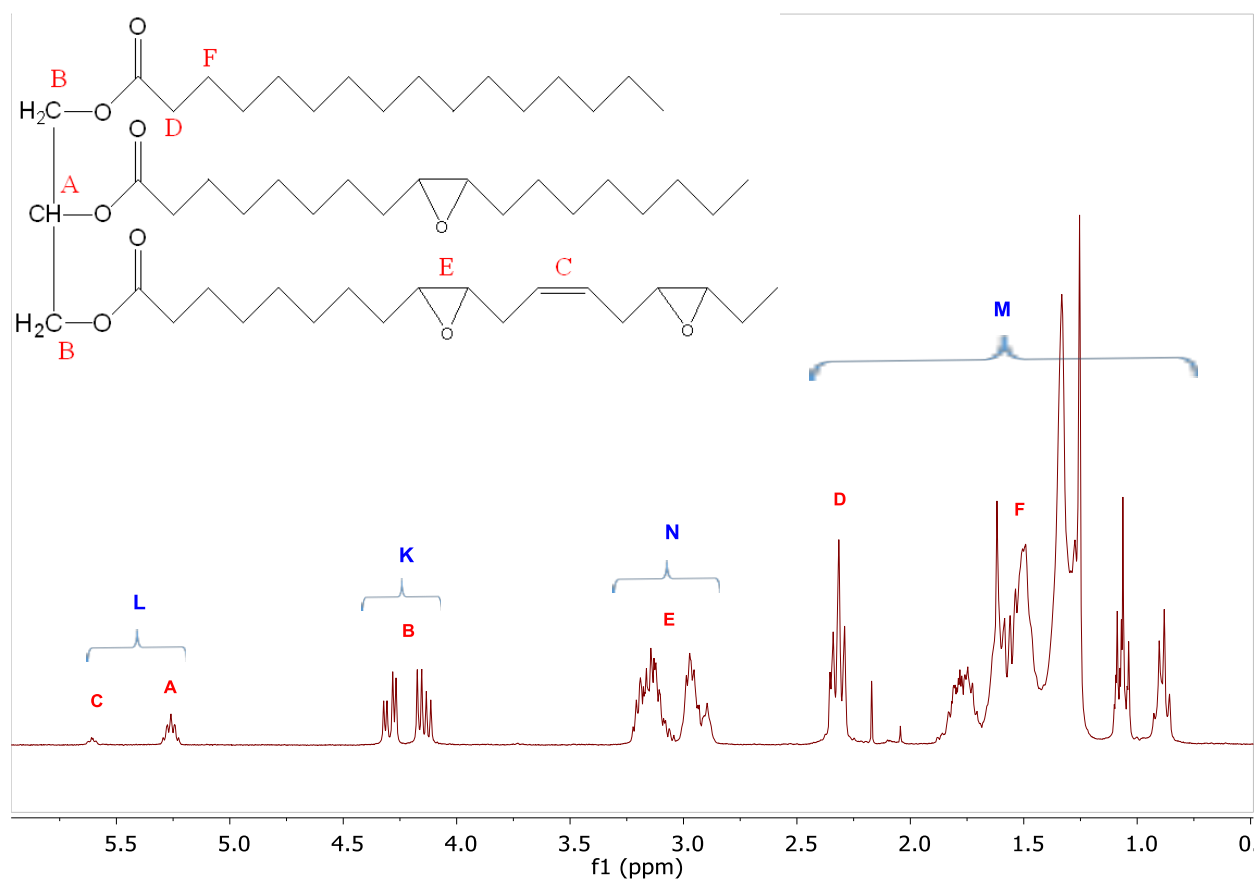


Figura 38. Espectro ^1H -RMN de Aceite de Linaza Epoxidado (ALE) y las asignaciones correspondientes a la estructura.

Mediante ^1H -RMN fue posible cuantificar el número de dobles enlaces residuales y el número de anillos epoxi generados al término de la reacción de epoxidación; así como el Peso Molecular de

la molécula de ALE. En el Anexo 2 se muestra el procedimiento para calcular las variables y parámetros del ALE a partir del espectro $^1\text{H-RMN}$. Con estos valores se determinó el grado de conversión de los dobles enlaces (% Conversión), el grado de formación de grupos oxirano (% Epoxidación) y finalmente la eficiencia de la reacción (% Selectividad), de acuerdo a las expresiones siguientes:

$$\% \text{ Conversión} = \left(\frac{DE_{AL} - DE_{ALE}}{DE_{AL}} \right) * 100\%$$

$$\% \text{ Epoxidación} = \left(\frac{\# \text{ Epóxidos}}{DE_{AL}} \right) * 100\%$$

$$\% \text{ Selectividad} = \left(\frac{\% \text{ Conversión} - \% \text{ Epoxidación}}{\% \text{ Conversión}} \right) * 100\%$$

En la Tabla 12 se muestran los parámetros de epoxidación que fueron utilizados para establecer las cantidades en la posterior etapa de reacción de carbonatación. Cuantificando las señales se apreció un aumento en el peso molecular al pasar de 918.1 g/mol para AL a 1,007.3 g/mol para el ALE. con un grado de conversión de 98.9%, un grado de Epoxidación de 91.3% y una selectividad de 92.3%.

Tabla 12. Resultados del Aceite de Linaza Epoxidado a partir del espectro $^1\text{H-RMN}$

Parámetros de Reacción de Epoxidación					
E/2	DE_i	PM_{ALE} (g/mol)	Conversión (%)	Epoxidación (%)	Selectividad (%)
6.26	6.86	1,007.3	98.9	91.3	92.3

Donde: E/2 = No. Anillos Epoxicos; DE_i = No. Dobles Enlaces; PM_{ALE} = Peso molecular del Aceite de Linaza Epoxidado.

Estandarización del tiempo de reacción (Epoxidación Aceite Linaza)

A continuación, se describe la estandarización los parámetros críticos de la reacción de Epoxidación del Aceite de Linaza. Se estudió el efecto del tiempo de reacción en el grado de epoxidación, a diferentes tamaños de lote, usando FT-IR como técnica para cuantificar la formación de grupos oxirano.

Como se mencionó anteriormente, la técnica FT-IR nos permite conocer de forma cualitativa la presencia y/o ausencia de los grupos funcionales que interviene en una reacción. Mientras que mediante la técnica $^1\text{H-RMN}$ es posible conocer tanto cualitativamente como cuantitativamente dichos grupos funcionales. Sin embargo, para el caso de la reacción de Epoxidación de Aceite de Linaza, Nieto-Alarcón *et al.* (2021), llevó a cabo la cuantificación del número de epóxidos en el ALE mediante $^1\text{H-NMR}$, los cuales se correlacionaron con los obtenidos a partir de la absorbancia de la señal del grupo epóxido en el espectro FT-IR, las cuales se basaron en el análisis de dos regiones comprendidas entre $765\text{-}854\text{ cm}^{-1}$, y la absorbancia neta a 821 cm^{-1} . Se obtuvieron altos coeficientes de correlación lineal ($R^2=0.9953$) utilizando espectroscopia FT-IR, por lo que se concluyó que es factible utilizar esta técnica para determinar el número de epóxidos por molécula en aceites vegetales modificados con buena precisión (Nieto *et al.*, 2021).

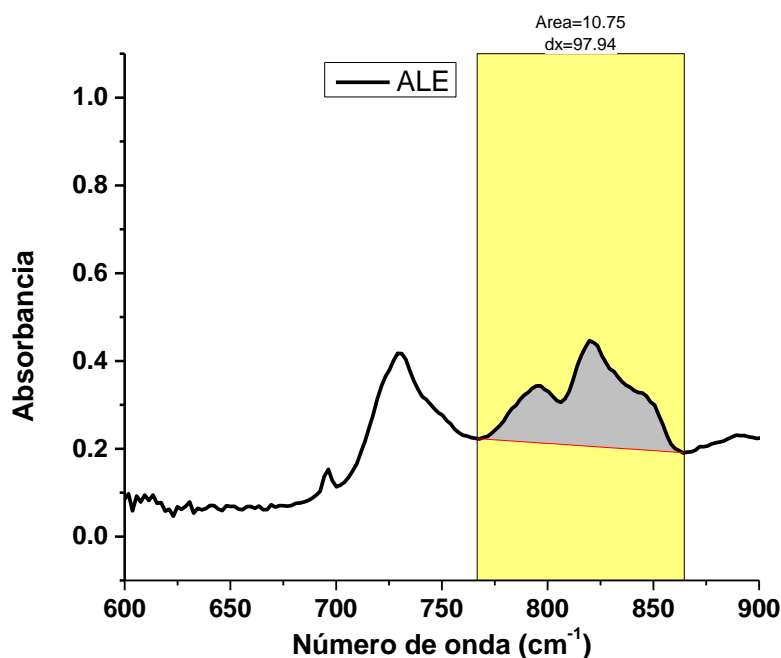


Figura 39. Espectro FT-IR de ALE. Área de las señales correspondientes al anillo epóxicos (Nieto *et al.*, 2021).

Por lo tanto, se prefirió usar la técnica de FT-IR, en lugar de la técnica $^1\text{H-RMN}$ y/o algunas técnicas de titulación, para dar seguimiento a la reacción in situ de epoxidación de AL. Lo anterior debido a que mediante FT-IR se tenían las siguientes ventajas como: rapidez con que se puede obtener un resultado, mucho menor costo de análisis y operación, es posible dar seguimiento a un grupo funcional específico, no requiere preparación previa de la muestra y consumo de reactivos, se utilizan cantidades muy pequeñas, entre otras (Núñez *et al.*, 2016). La cuantificación de la señal del grupo epoxi obtenido del espectro FT-IR (Figura 39) se determinó mediante la siguiente relación (Nieto *et al.*, 2021):

$$\#Epóxidos = 1.07037 + (0.48104 * Area)$$

Donde *Área* se refiere al área bajo la curva correspondiente a los grupos oxirano ($765\text{-}864\text{ cm}^{-1}$). A manera de ejemplo, en la Figura 39 se muestra en el espectro FT-IR del ALE, el área bajo la curva correspondiente a los enlaces del anillo oxirano, la cual se ubica en la región entre $765\text{-}864\text{ cm}^{-1}$. Posteriormente, este valor del área se utiliza en la ecuación anterior para el cálculo del No. de grupos epóxidos presentes en el aceite epoxidado.

Como primer paso, se realizó la reacción de epoxidación para 5 g de Aceite de Linaza, siguiendo las condiciones de reacción descritas en la sección 3.3.1, las cuales están basadas en el trabajo previo del laboratorio LIDMA-UAEMex publicado en el artículo (DeHonor-Márquez *et al.*, 2018).

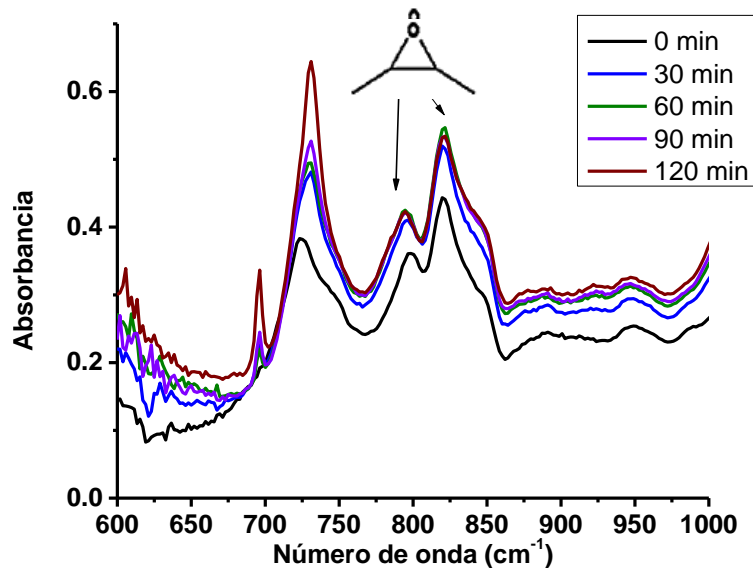


Figura 40. Espectro FT-IR de ALE a diferentes tiempos de reacción (zona del grupo epóxido)

De manera ilustrativa, en el espectro FT-IR de la Figura 40, se observa que conforme avanza la reacción de epoxidación, la señal correspondiente a los grupos oxirano también se ve favorecida. Caso contrario ocurre con la señal de los dobles enlaces del ALV, los cuales disminuyen su intensidad al transcurrir el tiempo de reacción, de acuerdo a lo que se puede observar en la Figura 41.

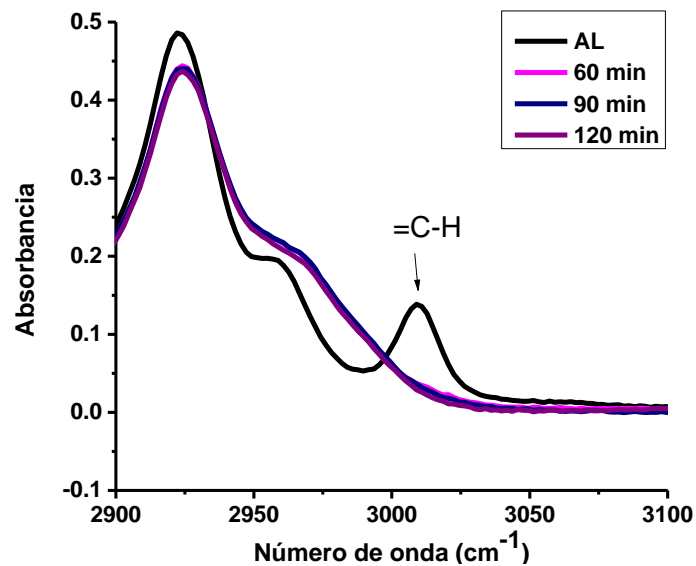


Figura 41. Espectro FT-IR de: AL y ALE a diferentes tiempos de reacción (zona de dobles enlaces)

Como se mencionó, a partir de los espectros FT-IR de la reacción de epoxidación, a los diferentes tiempos de reacción, fue posible calcular el número de grupos epóxido y el grado de epoxidación de la reacción. Fue importante determinar el tiempo de reacción al cual se obtuviera el mayor grado de epoxidación y el máximo contenido de grupos epóxido por molécula. Así es que en la Figura 42 se observa que la formación de grupos epoxi incrementa conforme el tiempo de reacción transcurre, hasta llegar a un punto máximo (60 min, 6.51 grupos oxirano). Posteriormente, la presencia de grupos epoxi comienza a disminuir debido a la sucesión de reacciones secundarias de apertura del anillo ya formado. Por lo que a los 60 min transcurridos después de alcanzar las condiciones de reacción (80 °C), se considera como el tiempo de reacción donde se obtiene la máxima cantidad de grupos oxiranos en 5 g de AL.

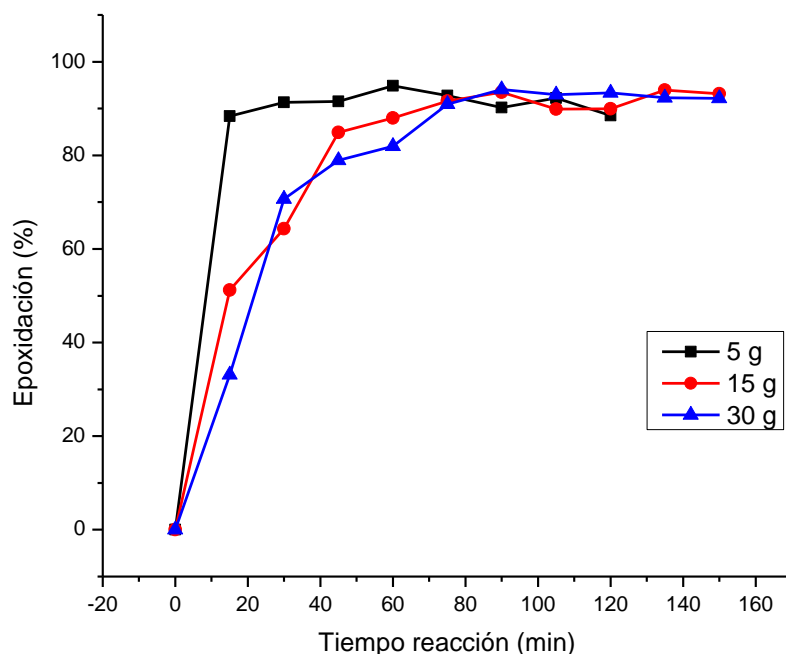


Figura 42. Seguimiento del grado de epoxidación (Tamaño lote = 5, 15 y 30 g AL).

Siguiendo la misma metodología descrita, se realizó la cinética de epoxidación para 15 g de AL, Por lo que resultó primordial ajustar las condiciones de reacción para alcanzar los mejores rendimientos. De igual manera, de la Figura 42, se observa un comportamiento similar al de la reacción de epoxidación para 5 g de AL. Sin embargo, el tiempo de reacción para 15 g resultó mayor; siendo de 90 min para obtener 6.44 grupos oxirano por molécula.

Con respecto a una cantidad de 30 g de AL, se corroboró el mismo patrón de comportamiento en la cinética de reacción (Figura 42). Para esta cantidad inicial, el tiempo de reacción al cual se identificó el mayor grado de epoxidación fue a los a los 90min con 6.45 grupos oxirano por molécula. Adicionalmente, se puede observar que después de 90 min de reacción, el porcentaje de epoxidación decrece a una velocidad menor comparado con cantidades de 5 y 10 g. Por lo que a cantidades mayores, el impacto de las reacciones secundarias es menor a tiempos prolongados de reacción. De esta forma es posible obtener la máxima cantidad de grupos oxirano a diferentes tamaños de lote mediante el ajuste del tiempo de reacción con una desviación estándar de 0.041 y un error relativo igual a 0.64%, lo cual nos indica una buena aproximación de los resultados a diferentes cantidades empleadas de ALE.

Reacción de carbonatación de ALE y caracterización del aceite de linaza carbonatado

Una vez caracterizado el Aceite de Linaza Epoxidado (ALE) y estandarizado el proceso de epoxidación para obtener el máximo rendimiento posible, se procedió a realizar la reacción de carbonatación de acuerdo a la metodología experimental propuesta en la sección 3.3.2.

Se publicó el siguiente artículo científico con los principales resultados del estudio de la reacción de carbonatación:

David Alejandro González Martínez, Enrique Viguera Santiago and Susana Hernández López. Yield and Selectivity Improvement in the Synthesis of Carbonated Linseed Oil by Catalytic Conversion of Carbon Dioxide (2021). *Polymers*, 13, 852, 16 pp.

En este artículo se describe el estudio de la reacción de carbonatación del aceite de linaza epoxidado, para incrementar el contenido de carbonatos cíclicos de 5 miembros (CC5) en la estructura, a través de la reacción del grupo oxirano presente en ALE con dióxido de carbono (CO₂) y bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) como catalizador (Figura 43). Se evaluó impacto de la

temperatura, la presión de CO₂ y la concentración de catalizador en los parámetros de la reacción: porcentajes de conversión, de carbonatación y de selectividad.

EL aceite de linaza carbonatado (ALC) se caracterizó mediante las técnicas espectroscópicas FT-IR, ¹H-RMN y ¹³C-RMN.

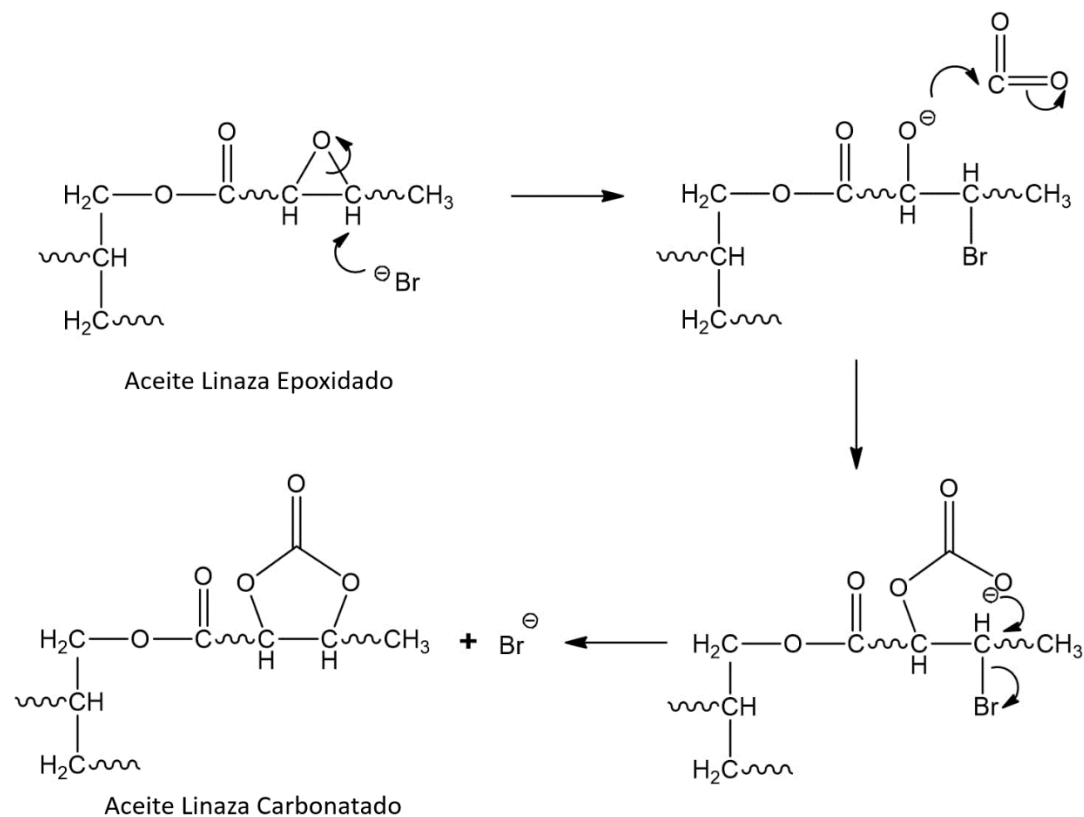


Figura 43. Mecanismo de la reacción de carbonatación a partir de ALE y CO₂ y TBAB como catalizador (González-Martínez et al., 2021)

FT-IR de ALC

Para corroborar la reacción de carbonatación, las señales más representativas en el espectro FT-IR son: aparición de las vibraciones a 1798 y 1045 cm⁻¹, correspondientes al grupo carbonilo del carbonato cíclico (C=O) y al enlace C-O, respectivamente.

¹H-RMN de ALC

En el espectro ¹³C-RMN se confirmó la formación del ALC, debido a la aparición de las señales de carbono a 79.2 ppm (C-O), 81.4 ppm (C-O) y a 154.1 ppm (C=O). Respecto a la técnica ¹H-RMN, ésta fue utilizada para caracterizar tanto cualitativa como cuantitativamente el progreso de la reacción de carbonatación, siendo las señales asociadas a hidrógenos cíclicos de carbonato en el intervalo de 4.45-5.10 ppm las que permitieron corroborar la formación de ALC. A partir de las integrales del espectro ¹H-RMN fue posible determinar la cantidad de grupos epóxido y grupos carbonato presentes en la estructura final del Aceite de Linaza Carbonatado. En el Anexo 3 se muestra la metodología para determinar los valores de la composición de ALC, así como los parámetros de la reacción de carbonatación, lo anterior usando el espectro ¹H-RMN.

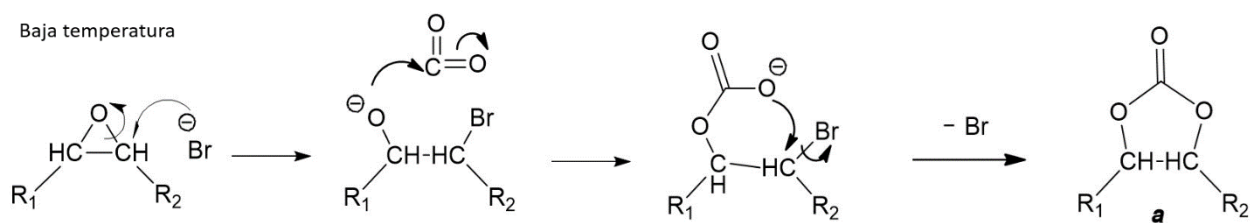
Posteriormente, se estudió el efecto de las variables de proceso (temperatura, presión y cantidad de catalizador) en los parámetros de la reacción (conversión, carbonatación y selectividad) mediante una serie de experimentos planteados. En la Tabla 13 se muestran las condiciones y parámetros experimentales usados en la reacción de carbonatación, así como los resultados que se obtuvieron:

Tabla 13. Condiciones experimentales y rendimiento de la reacción de carbonatación (González-Martínez et al., 2021).

Temperatura (°C)	Presión CO₂ (psi)	Catalizador (%)	Tiempo (h)	Conversión (%)	Carbonatación (%)	Selectividad (%)
90	90	2.5	24	55.0	51	92.7
100	90	2.5	24	63.2	53.2	85.8
110	90	2.5	24	74.3	56.5	76.1
120	90	2.5	24	85.3	57.1	66.9
90	60	3.5	68	74.0	66.7	90.1
90	90	3.5	68	83.9	73.6	87.6
90	120	3.5	68	88.3	77.2	87.2
90	120	2.5	86	80.8	70.9	87.8
90	120	3.5	86	94.1	83.2	88.5
90	120	5.0	86	96.1	95.8	99.8

Respecto a la temperatura, se observó que, al aumentar la temperatura de reacción de 90 a 120 °C, la conversión de grupos epoxi aumentó, al igual que la generación de carbonatos (% carbonatación). Sin embargo, la selectividad disminuyó considerablemente. Lo anterior debido a que con el incremento de la temperatura, los grupos epoxi comienzan a tener reacciones laterales a las de carbonatación como apertura de anillo y formación de bromohidrina. Debido a ésta tendencia en la selectividad, se decidió estudiar la posible interacción entre el catalizador (TBAB) y CO₂ mediante ¹³C-RMN a 120 °C, 90 psi y 48 h, concluyendo que existe una formación *in situ* de un ion carboxilato que posteriormente se descompone en CO₂ y Bromuro de Hidrógeno (HBr), Buteno y Tributilamina. Por lo que se propuso un mecanismo de reacción alternativo para cuando la reacción de carbonatación se lleva a cabo a temperaturas más altas, el cual consistió en que a temperaturas superiores a 100 °C el HBr generado promueve la apertura del anillo epoxi formando tanto una Bromohidrina y/o un Dicarbonato, en lugar de un carbonato cíclico (Figura 44). Para los posteriores experimentos se decidió mantener la temperatura a 90 °C para maximizar la selectividad.

Posteriormente, se continuó con el estudio del efecto de la presión de CO₂ en la reacción de carbonatación. Se observó que al aumentar la presión de CO₂ de 60 a 120 psi, la conversión de los grupos epoxi aumentó considerablemente. Similar comportamiento mostró la formación de carbonatos cíclicos al aumentar la presión de CO₂. En el caso del parámetro de selectividad, conforme la presión de CO₂ se incrementó, la rapidez de formación de carbonatos es menor que la conversión, por lo que la selectividad disminuyó ligeramente debido a que a presiones elevadas se favorece la generación de iones carboxilato. Sin embargo, se mantuvo la presión de 120 psi como aceptable para reducir el tiempo de reacción.



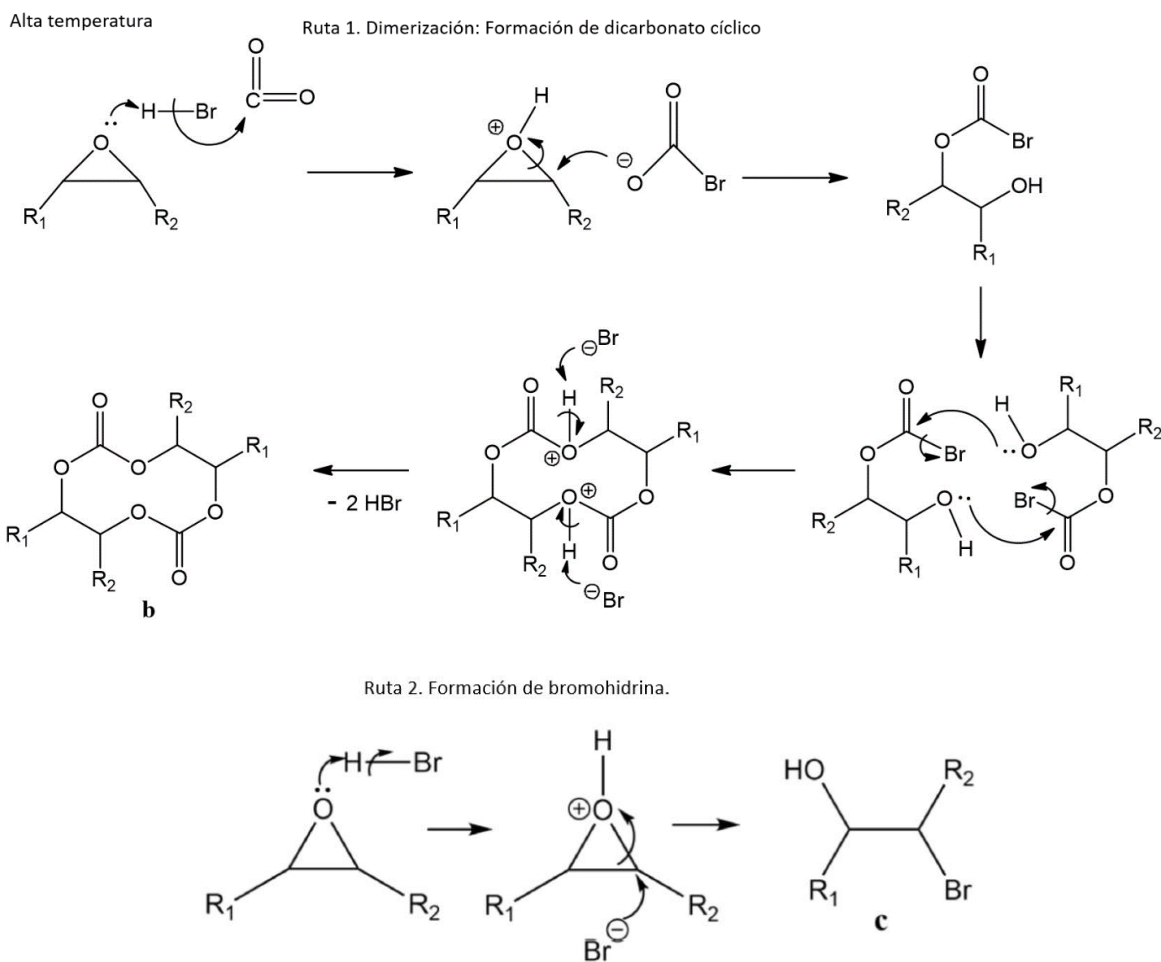


Figura 44. Posibles rutas de reacción entre el grupo epóxido en presencia de CO_2 a baja y alta temperatura. (González-Martínez et al., 2021).

Finalmente, se estudió el efecto de la cantidad de catalizador (% TBAB). Esto es, al aumentar la concentración de catalizador de 2.5 a 5.0% en peso, todos los parámetros de rendimiento de la reacción de carbonatación se vieron favorecidos. Lo anterior indica una mejor interacción entre el catalizador, CO_2 y Aceite Linaza Epoxidado, siendo la concentración de catalizador al 5% donde se observaron los máximos valores de conversión, carbonatación, así como selectividad.

Por lo tanto, el estudio sistemático de la reacción de carbonatación permitió establecer que las condiciones de reacción (90 °C, 60 psi CO_2 y 5.0% TBAB) generarían los mayores valores de reacción de grupos epoxi (Conversión = 96%), formación de carbonatos cíclicos (Carbonatación = 95%) y efectividad de conversión de epoxi a carbonatos (Selectividad = 99%) registrados hasta el momento (González-Martínez et al., 2021).

Estudio de la cinética de formación de poliuretano tipo no-isocianato, usando FT-IR, del sistema aceite de linaza carbonatado y propanodiamina

En esta tercera etapa, se estudió la reacción de aminólisis entre el Aceite de linaza carbonatado (ALC) y propanodiamina (PDA). Además, se determinaron los parámetros cinéticos de la reacción de curado entre aceite de linaza carbonatado (ALC) y propanodiamina (PDA), mediante la técnica de Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR) siguiendo la metodología propuesta en la sección 3.3.3.

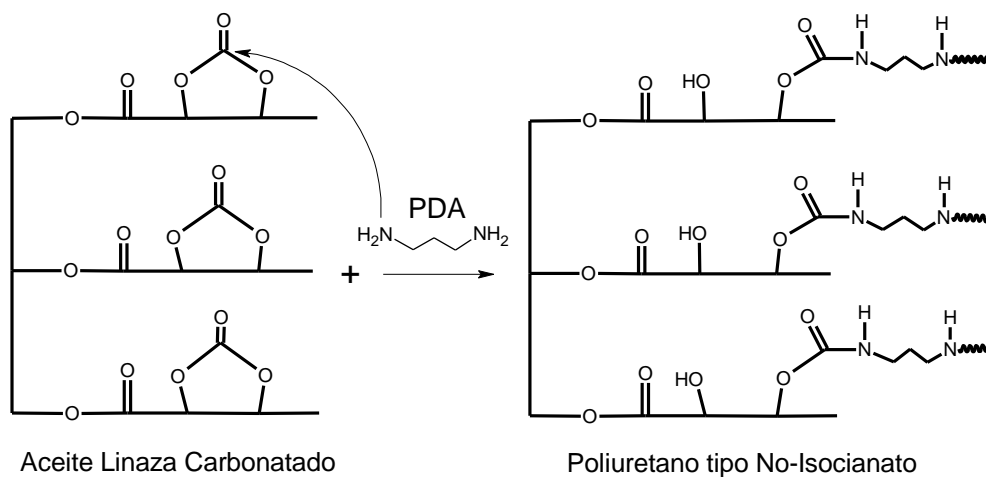


Figura 45. Esquema de la vía de reacción durante el proceso de formación de PUNI

En la Figura 45 se muestra la vía de reacción que se lleva a cabo durante el proceso de curado o de formación del poliuretano (PUNI). Se presenta un ataque nucleofílico por parte de la amina primaria del agente reticulante (Propanodiamina, PDA) hacia el carbonilo del carbonato cíclico (ALC), abriéndolo y generando los correspondientes grupos uretano e hidroxilo, también conocidos como Poli(hidroxiuretano) (Parzuchowski *et al.*, 2006).

FT-IR de PUNI

En la Figura 46 se muestra el espectro FT-IR del PUNI formado a partir de ALC y Propanodiamina, 1:1 a 60° por 30 min, a manera de comparación también se muestra el espectro de ALC. En el espectro 1b (PUNI) se identifican las siguientes señales:

- a) La vibración de estiramiento representativo de los grupos carbamida (N-H) e hidroxilo (O-H) en el intervalo de 3110-3650 cm^{-1} .
- b) La aparición de la señal correspondiente al carbonilo de nuevo grupo uretano (C=O) en el rango de 1660-1750 cm^{-1} .
- c) En el intervalo de 2700-3050 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de estiramiento de los enlaces metileno (C-H), tanto simétricas y asimétricas, las cuales se identifican a 2854 y 2916 cm^{-1} , respectivamente.
- d) Señal a 1457 cm^{-1} , atribuible a las vibraciones de deformación de los enlaces C-H.
- e) Flexión fuera del plano de los grupos N-H, los cuales se observan a 1533 cm^{-1} .
- f) Banda identificada en 1368 cm^{-1} asignada a la vibración de estiramiento del enlace C-N del grupo uretano.
- g) En la región de 1250 cm^{-1} se observa tanto el estiramiento de los enlaces C-O-C correspondientes a los grupos uretano, como el estiramiento asimétrico del enlace N-CO-O.
- h) A 1099 cm^{-1} una banda de absorción asignada a las vibraciones de los enlaces C-O-C (Pérez-Sena *et al.*, 2018; Błażek *et al.*, 2020).

Además, se puede identificar en el espectro 1b la disminución y/o desaparición de las señales a 1793 y 1045 cm^{-1} , correspondientes a la vibración del carbonilo (C=O) del carbonato cíclico del ALC, intensamente visibles en el correspondiente espectro 1a. Por lo que se puede confirmar la conversión de los carbonatos cíclicos en los enlaces polihidroxiuretano.

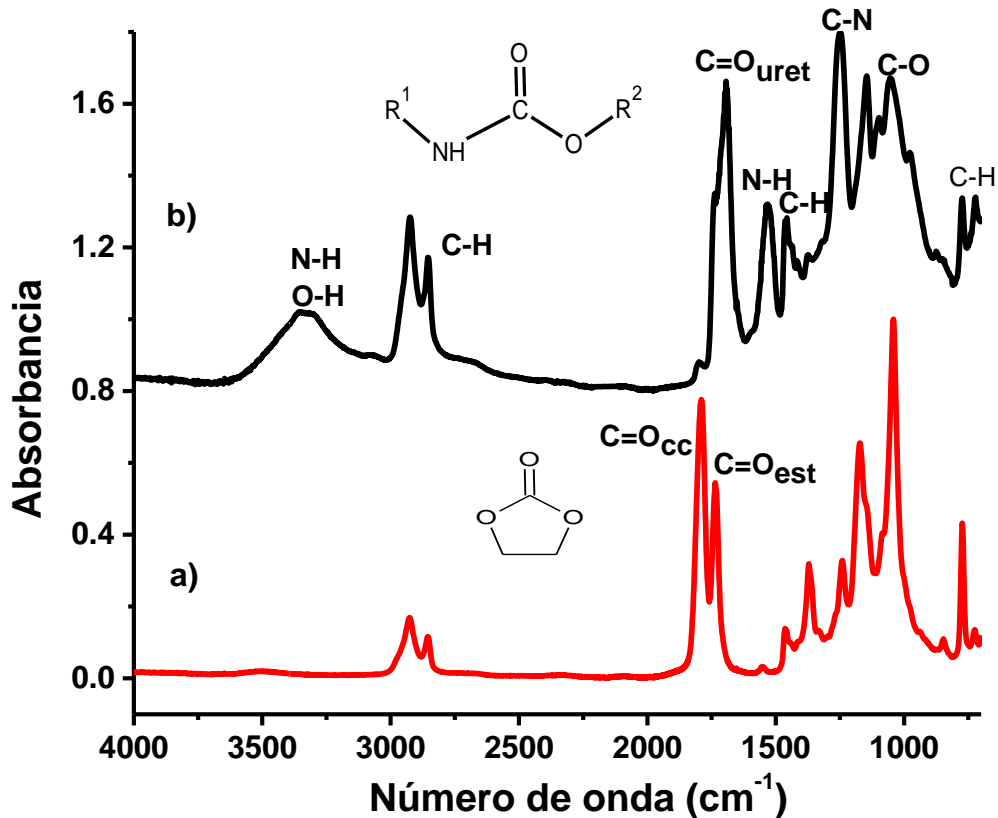


Figura 46. Comparación de los espectros FT-IR de ALC (a) y PUNI (b).

Las Figura 47 y Figura 48 corresponden a los espectros FT-IR de seguimiento de la reacción de aminólisis (curado o polimerización) del sistema ALC: PDA con el tiempo, a una relación 1:1 y temperatura de 60 °C. Los espectros se cuantificaron y normalizaron de acuerdo al procedimiento mencionado en la sección 4.1.4.3. Se observó que conforme la reacción avanzaba, disminuyó la intensidad de las bandas pertenecientes al carbonato cíclico en 1793 y 1045 cm^{-1} (C=O). El tiempo de reacción se consideró como aquel al que ya no son visibles las señales correspondientes a los CC5 o, en su defecto, hasta que ya no hubiera disminución detectable de estas señales con el tiempo de reacción.

Además, se incrementó la intensidad de las señales en la región de 3200-3500 (enlaces grupo uretano N-H e hidroxilo), 1693 (carbonilo del grupo uretano), 1525 (enlaces N-H) y 1247 cm^{-1} (enlaces C-N). Los cambios descritos anteriormente se presentaron en los estudios realizados a las diferentes temperaturas establecidas.

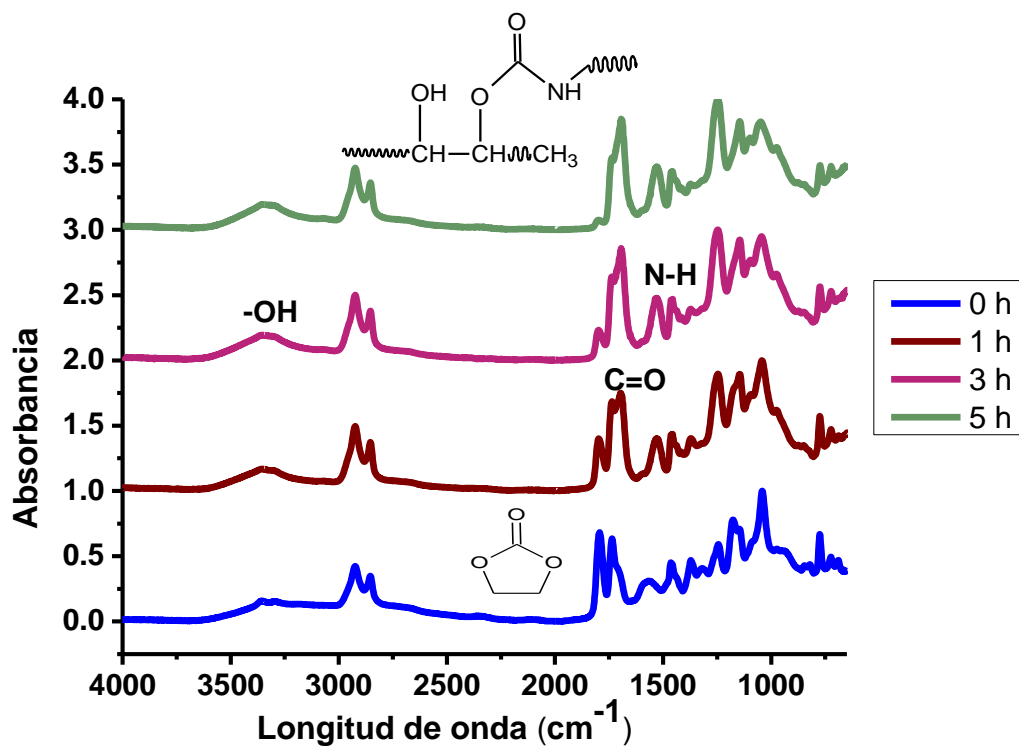


Figura 47. Espectro FT-IR de ALC-PDA a diferentes tiempos de reacción (zona 600-4000, cm^{-1}).

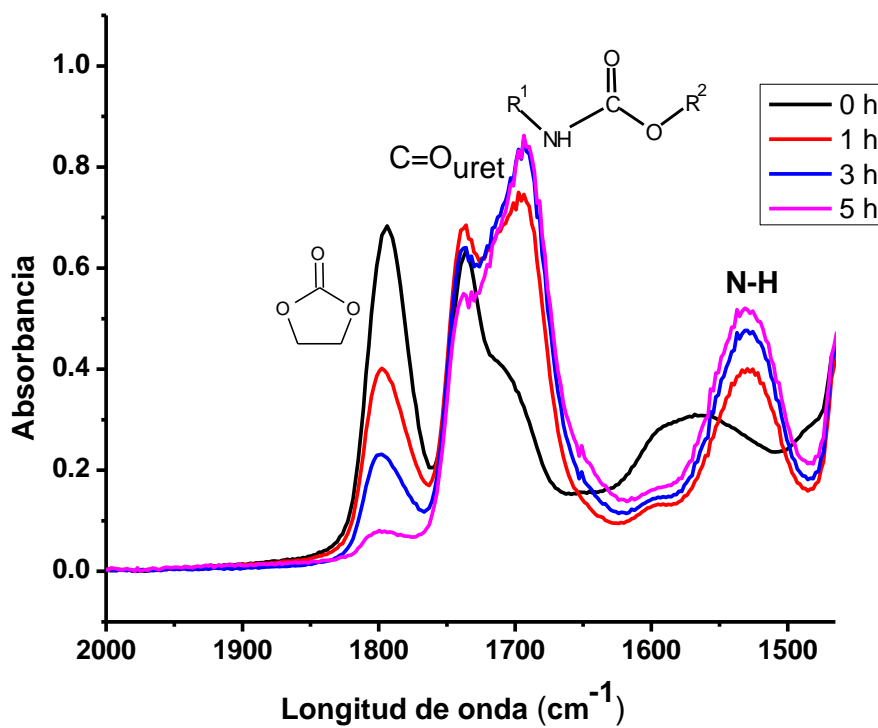


Figura 48. Espectro FT-IR de ALC-PDA a diferentes tiempos de reacción (zona 1500-2000, cm^{-1}).

DSC de PUNI

El intervalo de temperatura correspondiente a la reacción de formación de PUNI, se determinó mediante análisis DSC. En la Figura 49, se puede observar que el intervalo de la exoterma de reacción se encuentra entre 40-130 °C, con un máximo en 76 °C. Realizar la reacción por debajo del intervalo de temperatura, implicaría que la reacción sea muy lenta; mientras que valores de temperatura superiores a 130 °C, pueden generar degradación del material. Con base en lo anterior, se fijó el intervalo de temperatura de reacción de 50 °C a 80 °C.

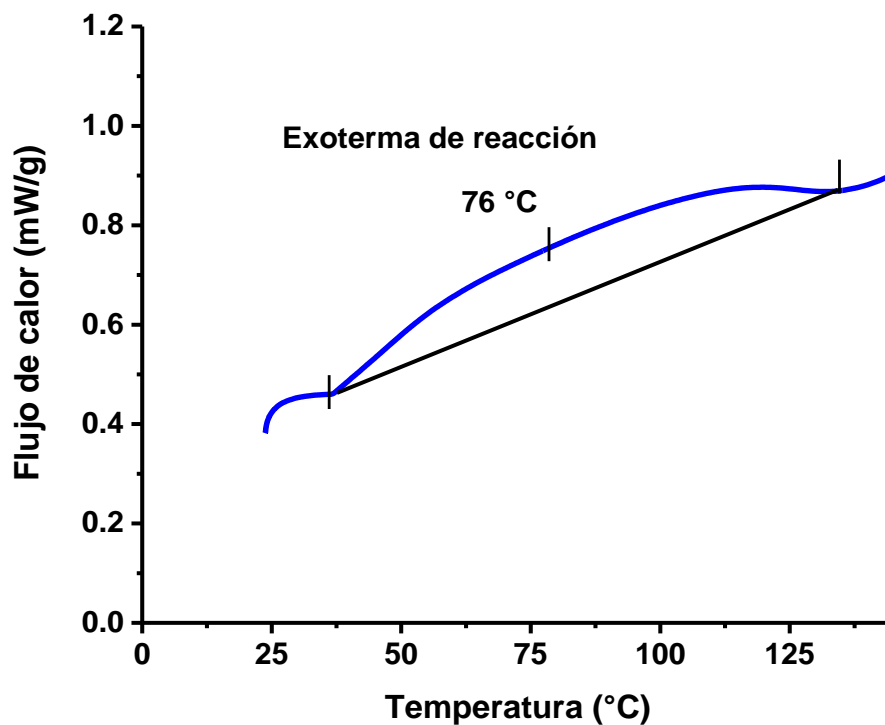


Figura 49. Exoterma de reacción del sistema ALC: PDA (1:2)

Cinética de reacción

Desde el punto de vista de la ingeniería de procesos, es necesario el conocimiento de la composición de los materiales, así como de la cinética de reacción, específicamente de los parámetros cinéticos, para monitorear, controlar y optimizar el proceso de polimerización y las

propiedades de los productos finales. La ruta de síntesis tradicional de PUNI comprende las etapas de epoxidación, carbonatación y polimerización (Li *et al.*, 2008). Las dos primeras etapas son bien conocidas (Bähr & Mülhaupt, 2012; DeHonor Márquez *et al.*, 2018); sin embargo, la información con respecto a la cinética de polimerización (aminólisis) que se encuentra en la literatura es relativamente escasa.

Existen diferentes técnicas analíticas que se han propuesto para caracterizar las reacciones de curado de resinas termoestables, entre las que destacan las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Mecánico Diferencial (DMA), Cromatografía de Permeación de Gel (GPC) y Resonancia Magnética Nuclear (NMR) (Vašková & Křesálek, 2011). Sin embargo, estas técnicas no son prácticas para el monitoreo de las reacciones *in situ* en planta debido a que requieren de condiciones ideales y algunas de ellas son invasivas. Se han propuesto otras técnicas para determinar un adecuado tiempo de curado como son: métodos ultrasónicos, Análisis Dieléctrico Diferencial (DEA), Espectroscopía Raman y Espectroscopía Infrarrojo de Transformada de Fourier (FT-IR) (Guo *et al.*, 2018). Dentro de este contexto, las técnicas espectroscópicas como FT-IR han tenido un gran auge en los últimos tiempos debido a que se trata de un método muy rápido y confiable, no se requiere preparar la muestra, es no-destructiva y puede monitorear localmente los grupos funcionales del polímero. Por lo que el objetivo de esta sección fue utilizar la técnica FT-IR para determinar los parámetros cinéticos de la reacción de formación de PUNI, usando ALC y PDA.

Para calcular los parámetros de reacción de formación de PUNI, como primer paso se determinó, a partir de los espectros FT-IR, la conversión de los carbonatos cíclicos (X_A) en función del tiempo, mediante la Ecuación 1. Esto es, se determinó la cantidad de grupos carbonato que quedaron sin reaccionar al transcurrir cierto tiempo de polimerización. La señal de vibración a 1793 cm^{-1} , correspondiente al grupo carbonilo del carbonato cíclico (ver Figura 50), es aquella que se mide el cambio en su intensidad con el tiempo, y por tanto la velocidad con la que reacciona el material. Para eliminar el efecto de la cantidad de la muestra evaluada, se considera como banda de referencia a la señal de los grupos metileno (Figura 51) a 2922 cm^{-1} (Xu *et al.*, 2018).

$$X_A = \frac{(A_{1793}/A_{2922})_0 - (A_{1793}/A_{2922})_t}{(A_{1793}/A_{2922})_0} \quad (1)$$

Donde A es área bajo la curva antes (A0) y después (At) de un determinado tiempo de reacción (t).

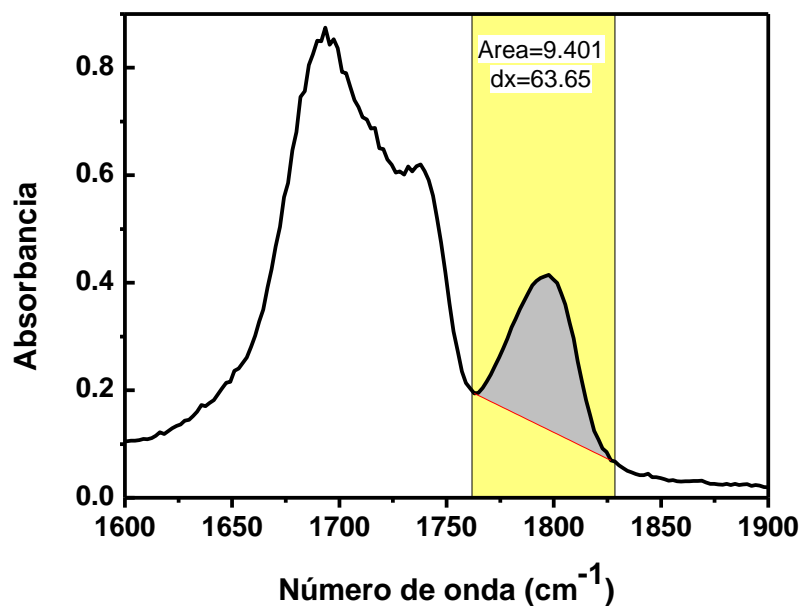


Figura 50. Espectro FT-IR de PUNI (ALC-PDA). Área de las señales correspondientes al carbonato cíclico.

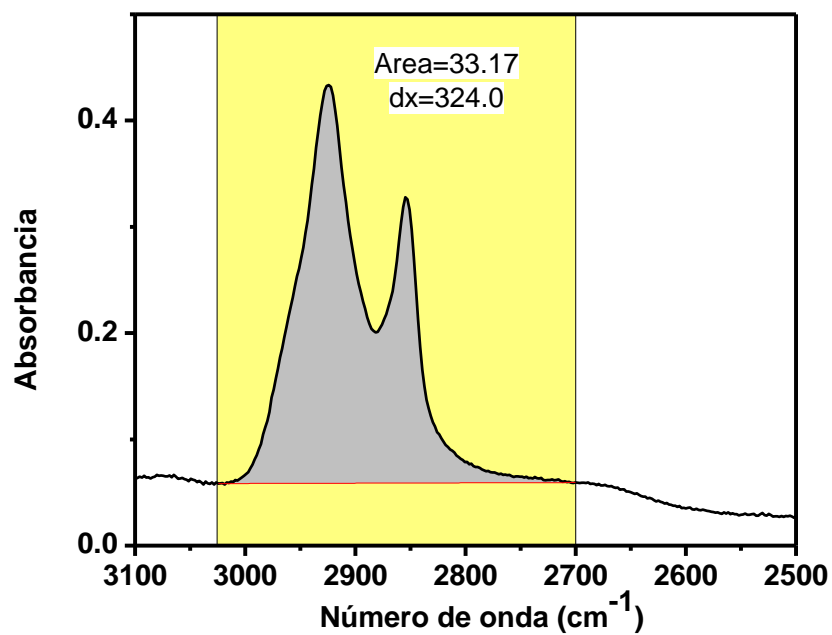


Figura 51. Espectro FT-IR de PUNI (ALC-PDA). Área de las señales correspondientes al grupo metileno.

En la Figura 52 se puede observar el comportamiento de la conversión (X_A) en el transcurso del tiempo para el sistema ALC-PDA a diferentes temperaturas de reacción.

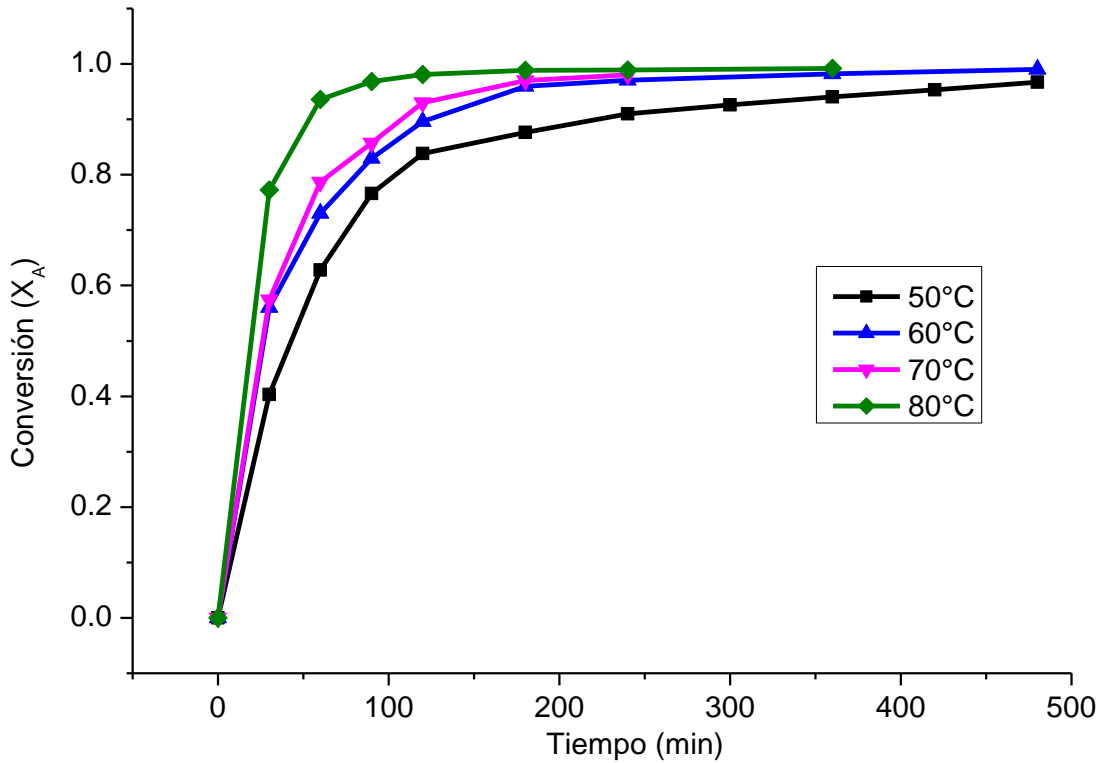


Figura 52. Conversión en función del tiempo. Sistema ALC-PDA (50, 60, 70 y 80 °C. Proporción 1:1).

Para determinar el estudio de la cinética de curado, se utilizó uno de los modelos más sencillos y conocidos, el modelo cinético de orden n (Fuentes *et al.*, 2013).

$$-r_A = kC_A^n \quad (2)$$

Aplicando la ecuación de velocidad de reacción a la ecuación de diseño.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_{A_0}^n (1 - X_A)^n \quad (3)$$

Finalmente, integrando y reacomodando, se tiene la Ecuación 4.

$$\frac{1}{(1-x_A)^{(n-1)}} = (n-1)kC_{A_0}^{(n-1)}t + \frac{1}{(1-x_{A_0})^{(n-1)}} \quad (4)$$

La constante de velocidad de reacción (k) se obtiene de la pendiente de la recta, al trazar los valores $\frac{1}{(1-x_A)^{(n-1)}}$ vs t . Como ejemplo, en la Figura 53 se muestra el comportamiento para cuatro diferentes temperaturas (50, 60, 70 y 80 °C), con una relación estequiométrica igual a 1:1 y orden de reacción de 2. Se puede apreciar que la pendiente es mayor cuando la temperatura aumenta. Esto es que la velocidad de reacción de curado incrementa conforme lo hace la temperatura, con un orden de reacción igual a 2. La velocidad de reacción a 50 y 60 °C presenta un comportamiento similar, debido a que se encuentran muy cercano al límite inferior de reacción, donde la velocidad de reacción es relativamente baja. Al aumentar a 70 °C, la pendiente es mayor en comparación con a 60 °C. Sin embargo, cuando la reacción se realiza a una temperatura cercana al punto medio del exoterma de reacción (~ 80 °C), la velocidad es considerablemente mayor que cuando la temperatura de curado es ≤ 70 °C. En esta temperatura existe menor viscosidad en el sistema, lo que permite que las moléculas interactúen más fácilmente.

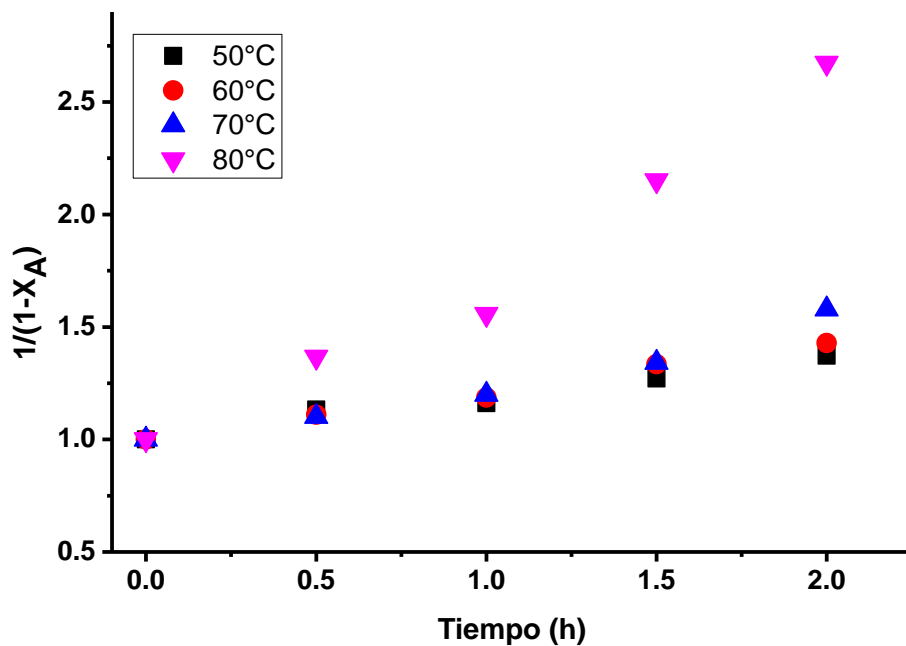


Figura 53. Gráfica $1/(1-x_A)$ vs t a diferentes temperaturas de curado, $Rn[ALC]/n[PDA]=1:1$ y $n=2$.

A modo de comparación, en las siguientes figuras se muestra las líneas de tendencia considerando segundo (Figura 54) y tercer (Figura 55) orden de reacción, respectivamente.

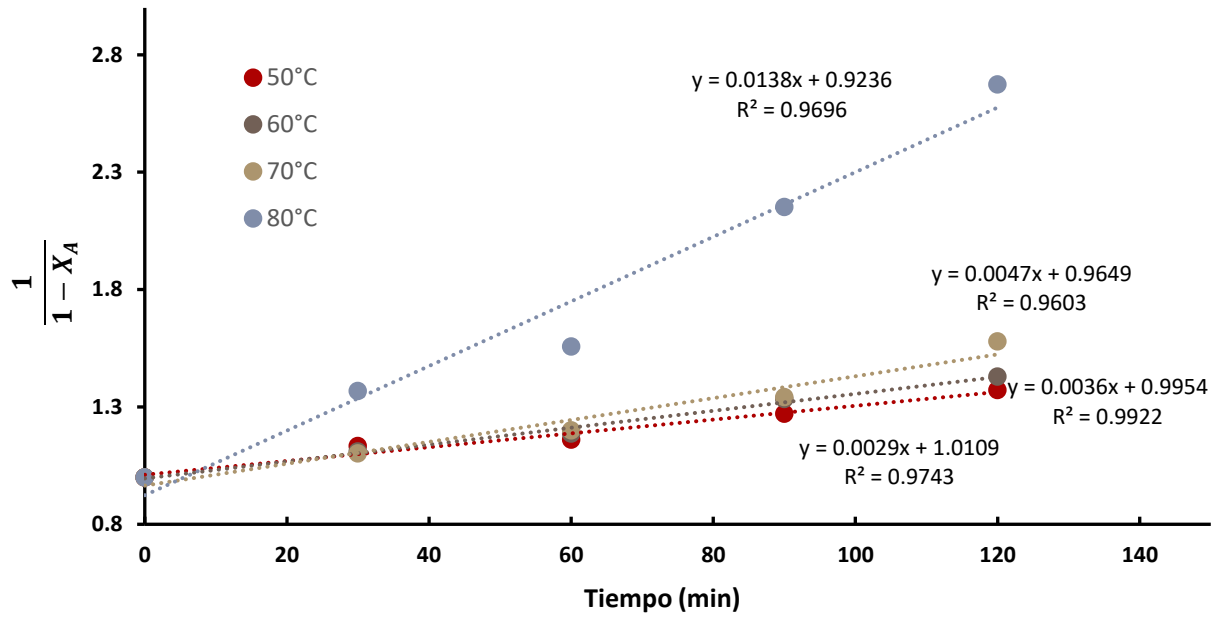


Figura 54. Segundo orden de reacción a diferentes temperaturas (60, 70, 80, 90 °C) y $Rn_{[ALC]/[PDA]}=1:1$

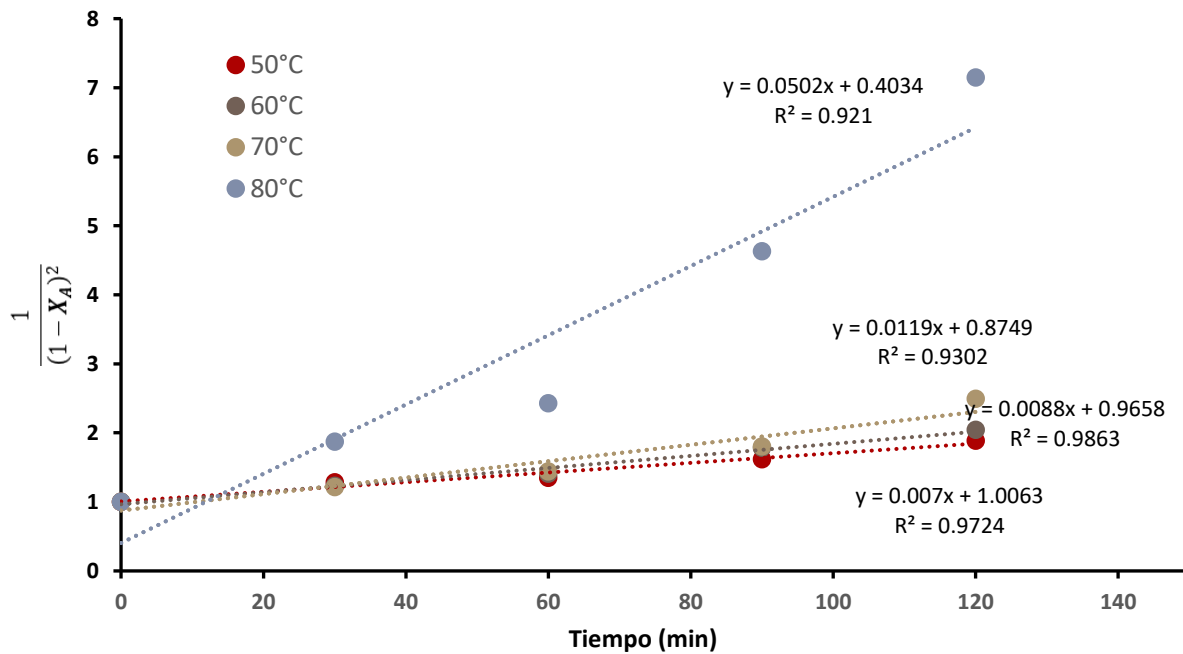


Figura 55. Tercer orden de reacción a diferentes temperaturas (60, 70, 80, 90 °C) y $Rn_{[ALC]/[PDA]}=1:1$.

Se puede observar que el modelo de segundo orden de reacción se ajusta de mejor manera ($> R^2$) al sistema ALC-PDA, en comparación con el modelo de tercer orden. Esto es, experimentalmente

el sistema ALC-PDA es una reacción cuya velocidad depende de las concentraciones de los dos reactivos, indicando una reacción primaria entre los grupos del CC (-C=O) y amino (-NH₂). Por lo que el orden global de la reacción se considera de segundo orden.

En la Tabla 14, se muestran las constantes de velocidad correspondientes a cada una de las temperaturas y relaciones estequiométricas a las que se llevó a cabo cada una de las pruebas, las cuales presentan un aceptable ajuste ($R^2 \geq 0.96$).

Tabla 14. Valores de k al variar R_n [ALC]/ n [PDA] y la temperatura.

T (°C)	<i>k</i> (mol/L·h) ^a			R ²
	R _n (1:1)	R _n (1:2)	R _n (1:3)	
50	0.0510	0.46439	0.87679	0.9743
60	0.0625	0.58746	1.09246	0.9921
70	0.0808	0.70098	1.31373	0.9603
80	0.0906	0.81194	1.55254	0.9696

^a Usando segundo orden de reacción.

Al igual que ocurre con una proporción equimolar ALC/PDA (1:1), la constante de velocidad aumenta con la temperatura cuando se tiene mayor relación estequiométrica. Es interesante observar que al aumentar al doble la cantidad de agente entrecruzante, la velocidad de reacción incrementa ~ 1 orden de magnitud. Mientras que cuando se triplica la proporción de PDA ($R_{n[ALC]/n[PDA]}=1:3$), la constante de velocidad aumenta aproximadamente al doble, que con respecto a $R_{n[ALC]/n[PDA]}=1:2$. Esto es importante para aspectos de fabricación, debido a que permitiría disminuir considerablemente el tiempo de curado, solamente aumentando la cantidad de agente reticulante.

Los parámetros cinéticos se obtuvieron empleando la Ecuación de Arrhenius linealizada (Ecuación 5). De acuerdo con el modelo propuesto, la Ecuación 5 corresponde a una línea recta de pendiente $-E_A/R$ [13].

$$\ln k = \ln k' - \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (5)$$

Donde k' es el factor de factor pre-exponencial, k la constante de velocidad, E_A la energía de activación y R la constante universal de los gases.

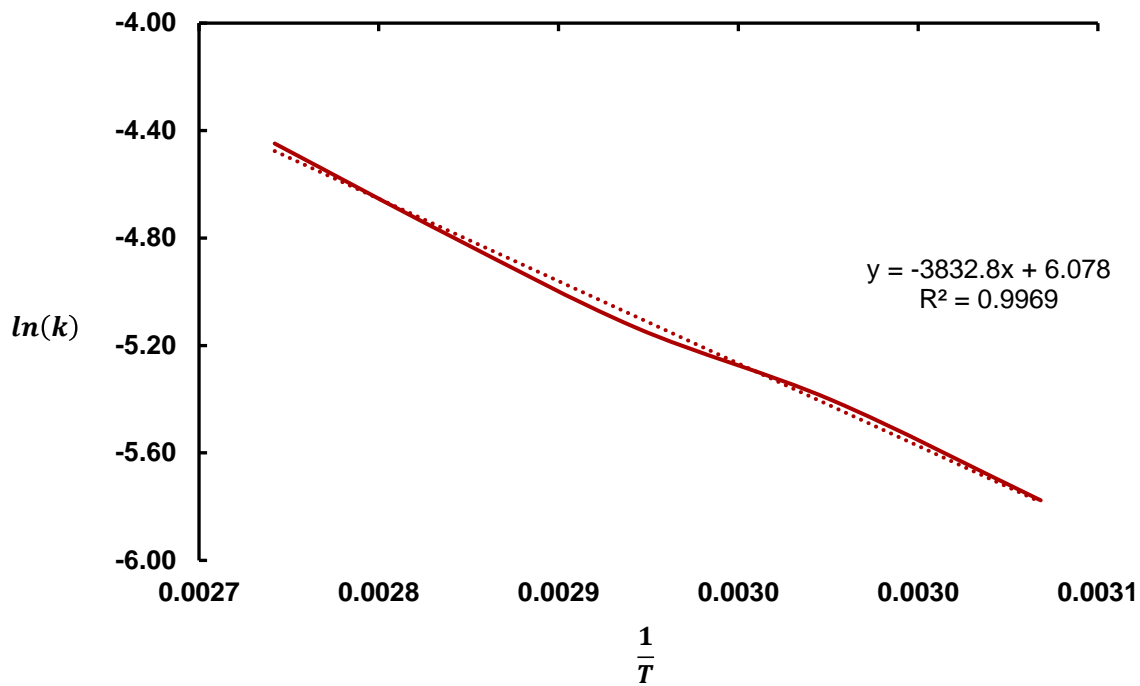


Figura 56. Gráficos de Arrhenius de la reacción de formación de PUNI (2^{do} orden reacción y $Rn_{[ALC]/[PDA]}=1:1$).

De igual manera a partir de la ecuación de Eyring linealizada, se pueden obtener los parámetros termodinámicos de entalpía (ΔH) y entropía (ΔS) de reacción, de acuerdo a ecuación siguiente (6):

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln \left(\frac{k_B}{h} \right) + \frac{\Delta S}{R} \quad (6)$$

A manera de resumen, en la Tabla 15 se muestran los parámetros termodinámicos calculados a partir de la ecuación de Arrhenius y Eyring linealizadas (Figura 56 y Figura 57) para la reacción de formación de PUNI (ALC-PDA):

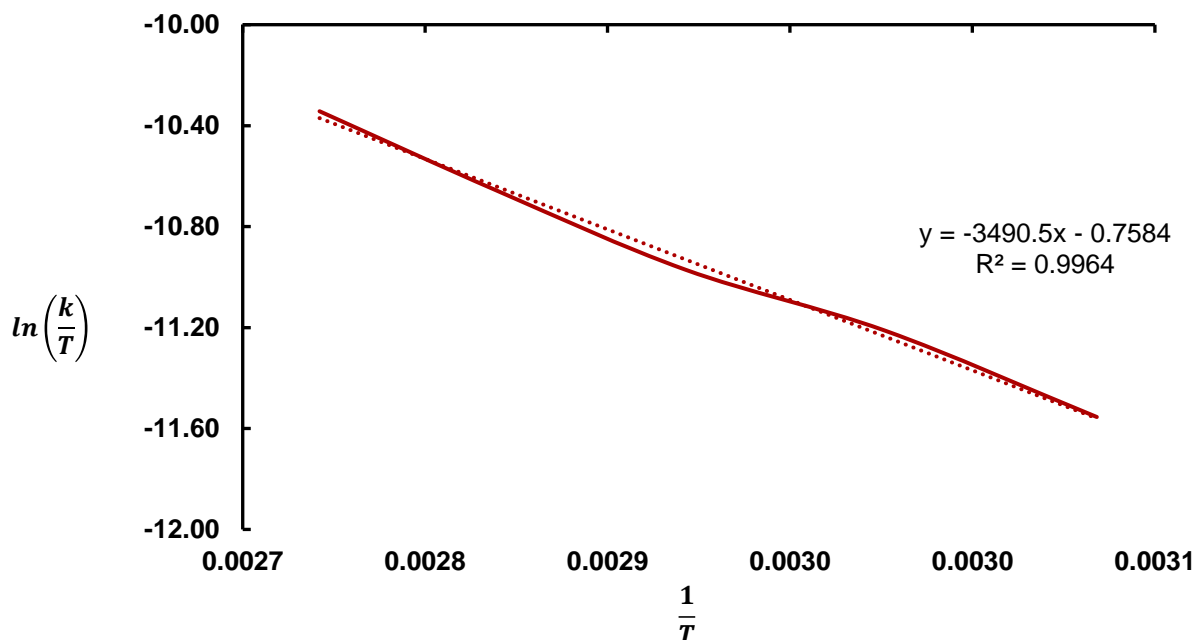


Figura 57. Gráficos de Eyring de la reacción de formación de PUNI (2^{do} orden reacción y $Rn_{[ALC]/[PDA]}=1:1$).

Tabla 15. Parámetros termodinámicos del sistema ALC-PDA (2do orden reacción y $Rn_{[ALC]/[PDA]}=1:1$).

Parámetro	Valor
EA	32 KJ/mol
ΔH	29 KJ/mol
ΔS	-225 KJ/mol ^{°K}

Se sabe que la energía de activación es una barrera energética que no es función de la temperatura ni de la conversión, sino de cada reacción en particular (Aranzazu *et al.*, 2013; Fuentes *et al.*, 2013). Para el caso del sistema ALC-PDA, la concentración de los reactivos influye en la cantidad de energía requerida para iniciar la reacción de polimerización.

Ghanbari *et al.* (2017) estudio la cinética de curado del sistema basado en polidimetilsiloxano, policaprolactona triol e diisocianato de isoforona (IPDI) mediante la técnica de DSC, reportando una E_A calculada de 96.3 ± 1.5 kJ/mol. Han *et al.* (2007) a través de FT-IR monitorearon el cambio en la intensidad del pico NCO (2270 cm^{-1}) en el sistema IPDI-PPG2000 [poli(propylene glycol)];

la E_A obtenida fue 64.88 kJ/mol, siguiendo una cinética de segundo orden. A través de la técnica FT-IR, Guo et al. (2018) reportó resultados similares en el sistema HTPB (polibutadieno hidroxilado)-IPDI; los parámetros cinéticos calculados de fueron igual a 45.80 kJ/mol en la E_A , 43.01 kJ/mol para ΔH y -178.44 J/mol $^\circ$ K en ΔS .

En nuestro conocimiento, hasta el momento solo se han realizado estudios para determinar los parámetros cinéticos de poliuretanos tipo isocianato, esto es en sistemas poliol-diisocianato. Sin embargo, en el presente trabajo mediante los espectros FT-IR fue posible monitorear la reacción y calcular los parámetros cinéticos/termodinámicos de la reacción de aminólisis en el sistema ALC-PDA, a partir de las ecuaciones de Arrhenius, Erling y el modelo de potencia. De forma general, las reacciones químicas presentan valores de E_A que van de 30 a 100 kJ/mol; mientras que para sistemas con viscosidad alta el intervalo cambia de 10 a 20 kJ/mol (Milanese *et al.*, 2011). En comparación con los valores reportados en PU tipo isocianato, el valor de E_A (32 kJ/mol) indica que la reacción de ALC-PDA es relativamente rápida debido al bajo valor de E_A , al igual que algunos PU polio-diisocianato.

Capítulo 5. Conclusiones

Una de las principales rutas de síntesis para obtener PUNI es a partir de la reacción de intermedios de carbonatos cíclicos y diaminas o poliaminas, donde los intermedios de carbonatos cíclicos se pueden sintetizar de aceites epóxicos y dióxido de carbono. Dentro de las ventajas de esta ruta de síntesis se pueden mencionar las siguientes: no se requieren solventes como medio de reacción, permite fijar dióxido de carbono en el producto principal, la incorporación de aceites vegetales carbonatados permite tener alto contenido biobasado en los PUNI y de acuerdo a las tendencias en la química verde permite que el material sea más amigable con el medio ambiente.

De forma general se logró implementar un procedimiento para obtener PUNI a partir de materiales biobasados, teniendo como base los aceites vegetales. Las principales conclusiones se muestran a continuación:

- Se logró estandarizar la reacción de epoxidación del ALE a diferentes cantidades, obteniendo hasta 95% de epoxidación.
- A partir de la cuantificación de los espectros de $^1\text{H-NMR}$, se estableció que, a 90 °C, 60 psi y 5.0% de catalizador, es posible obtener los valores más altos reportados hasta el momento de conversión (96%), carbonatación (95%) y selectividad (99%). Se observó que al incrementar la temperatura de reacción la selectividad disminuye debido a que se promueven reacciones secundarias.
- Mediante espectroscopía infrarroja fue posible monitorear y calcular in situ la cinética de formación de Poliuretano tipo No-Isocianato, a base de ALC y Propanodiamina. El uso de FT-IR presenta ventajas, en comparación con otras técnicas de caracterización. Lo anterior debido a que se trata de un método directo de seguimiento de las especies reactivas, monitoreando localmente la evolución de los grupos funcionales. Además, se trata de una técnica rápida, no se requiere preparación de la muestra, es una técnica no-invasiva (la muestra no se destruye), es relativamente económica, etc. Por lo que es una técnica práctica

para monitorear reacciones de polimerización de PUNI (sistema ALC-PDA) a nivel laboratorio y escala industrial.

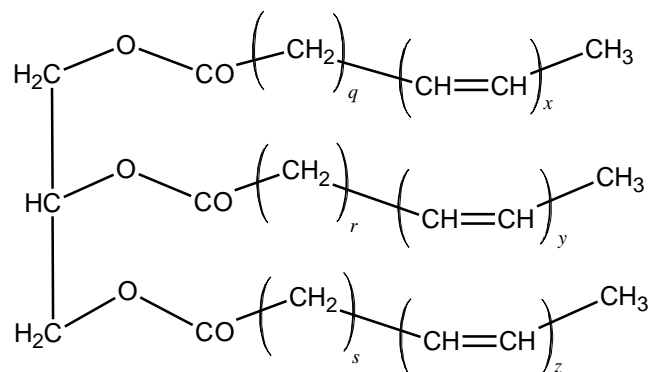
- Se observó que la proporción equimolar ($Rn_{ALC/PDA}=1:1$) obedece una cinética de segundo orden, indicando una reacción primaria entre los grupos del CC5 ($-C=O$) y amino ($-NH_2$). Mientras que a proporciones mayores ($Rn_{ALC/PDA}=1:2,1:3$), los modelos cinéticos se ajustan menos debido a que se pueden estar presentando reacciones secundarias por la amina en exceso.
- A partir de las ecuaciones de Arrhenius, Erling y el modelo de potencia, fue posible obtener los parámetros cinéticos y termodinámicos de la reacción de aminólisis. Esto es importante debido a que no existen antecedentes de obtención de los parámetros cinéticos de PUNI biobasados mediante la técnica FT-IR. Algunos autores han reportado E_A igual a 40 KJ/mol en poliuretanos a base de aceite de ricino mediante estudios calorimétricos (DSC), lo cual es similar a lo reportado en este trabajo para el sistema ALC-PDA (32 KJ/mol). Por lo que FT-IR es una herramienta que resulta útil para determinar parámetros cinéticos y termodinámicos en PUNI basados en aceite de linaza.
- Debido a que fue posible obtener altos niveles de epoxidación y carbonatación en el aceite de linaza, sería interesante realizar una caracterización de las propiedades térmicas, mecánicas, dieléctricas y de hidrofilia de PUNIs obtenidos con diferentes diaminas alifáticas tales como etil-, butil- y Hexametil-diamina, diamina isoforona y poliaminas tales como trietiléntetraamina y N,N-(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina, con el fin de evaluar la similaridad de sus propiedades con aquellas de los PUNI no-biobasados y poder detectar sus potenciales aplicaciones.

Capítulo 6. Anexos

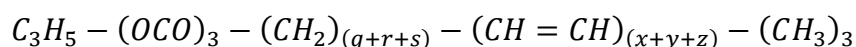
ANEXO 1. Cálculo del número de dobles enlaces carbono-carbono y del peso molecular en el aceite de linaza

A continuación, se muestra el procedimiento para calcular el número de dobles enlaces por molécula, el peso molecular e índice de yodo, a partir del espectro $^1\text{H-RMN}$.

De la estructura del triglicérido del Aceite de Linaza (AL) se integran las señales de los hidrógenos correspondientes a las ecuaciones que se describen a continuación:



Fórmula consensada del triglicérido:



Número de hidrógenos totales (T):

$$T = 5 + 2(q + r + s) + 2(x + y + z) + 9 \quad (1)$$

Hidrógenos olefínicos (V):

$$V = 2(x + y + z) \quad \rightarrow \quad (x + y + z) = \frac{V}{2} \quad (2)$$

Peso molecular del triglicérido del AL:

$$PM_{AL} = 173.1 + 14.072(q + r + s) + 26.038(x + y + z) + 45.1 \quad (3)$$

Sustituyendo (2) en (1):

$$(q + r + s) = \frac{T-V-14}{2} \quad (4)$$

Sustituyendo (4) y (2) en (3), tenemos:

$$PM_{AL} = 119.696 + 7.036T + 5.983V \quad (5)$$

El número de protones totales (T) e hidrógenos olefínicos (V), se calculan a partir de la integración de las señales del espectro de $^1\text{H-RMN}$ (Ver figura 36):

Área por hidrógeno (A):

$$A = \frac{K}{4} \quad (6)$$

Hidrógenos olefínicos (V):

$$V = \frac{L - \frac{K}{4}}{\frac{K}{4}} \quad (7)$$

Número de hidrógenos totales (T):

$$T = \frac{L + K + M}{\frac{K}{4}} \quad (8)$$

Número de dobles enlaces (DE):

$$DE = \frac{V}{2} \quad (9)$$

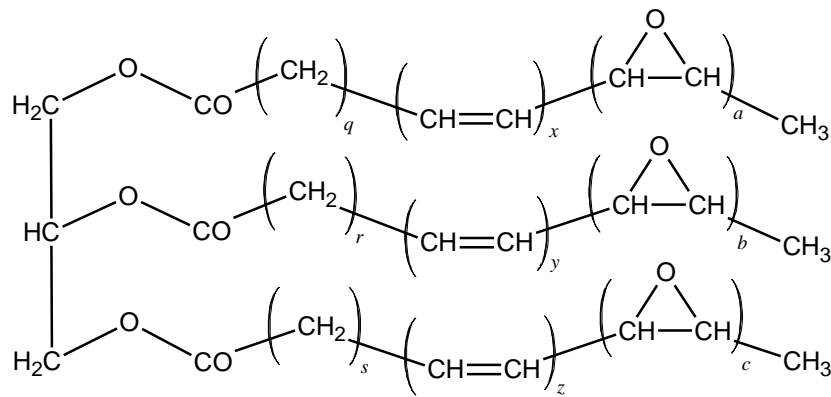
Índice de Yodo (IY):

$$IY = \frac{PM_{I_2} \times 100 (g AV) \times 2 \times DE}{PM_{AL}} \quad (10)$$

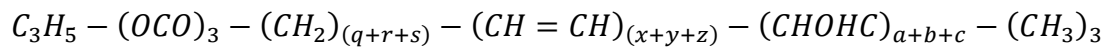
ANEXO 2. Cálculo del número de epóxidos y peso molecular en el aceite de linaza epoxidado

Para el cálculo del Peso Molecular del Aceite de Linaza Epoxidado (ALE), así como del número de grupos oxirano presentes en la estructura del ALE se realiza un procedimiento similar al cálculo del Aceite de Linaza sin modificar.

Se parte de la estructura de ALE en el que se observan los grupos oxirano en la estructura, los cuales se incluyen en los cálculos a continuación:



Fórmula consensada del triglicérido:



Número de hidrógenos totales (T_{ALE}):

$$T_{ALE} = 5 + 2(q + r + s) + 2(x + y + z) + 2(a + b + c) + 9 \quad (11)$$

Hidrógenos olefínicos (V_{ALE}):

$$V_{ALE} = 2(x + y + z) \quad \rightarrow \quad (x + y + z) = \frac{V_{ALE}}{2} \quad (12)$$

Hidrógenos del Epóxido

$$E = 2(a + b + c) \quad \rightarrow \quad (a + b + c) = \frac{E}{2} \quad (13)$$

Peso molecular del triglicérido del ALE:

$$PM_{ALE} = 173.1 + 14.072(q + r + s) + 26.038(x + y + z) + 42.033(a + b + c) + 45.1 \quad (14)$$

Sustituyendo (12) y (13) en (11):

$$(q + r + s) = \frac{T - V - E - 14}{2} \quad (15)$$

Sustituyendo (12), (13) y (15) en (14), tenemos:

$$PM_{ALE} = 119.696 + 7.036T + 5.983V + 13.9805E \quad (16)$$

El número de protones totales (T) e hidrógenos olefínicos (V), se calculan a partir de la integración de las señales del espectro de $^1\text{H-RMN}$ (Ver figura 38):

Área por hidrógeno (A):

$$A = \frac{K}{4} \quad (17)$$

Hidrógenos olefínicos (V_{ALE}):

$$V_{ALE} = \frac{L - \frac{K}{4}}{\frac{K}{4}} \quad (18)$$

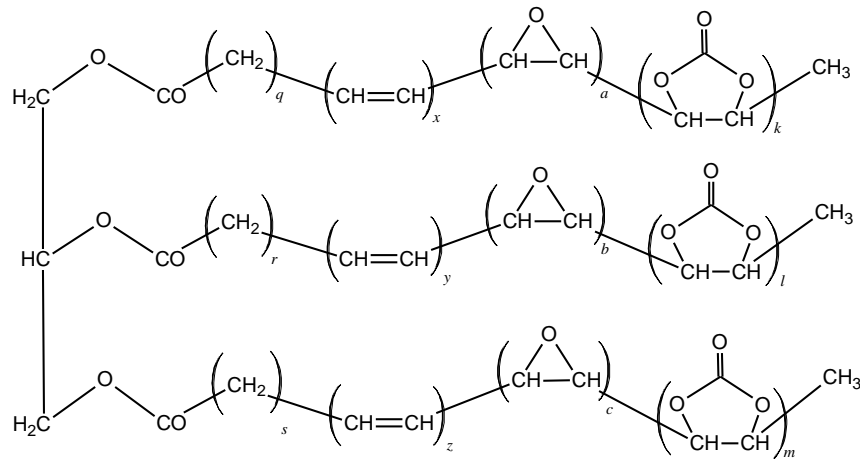
Número de dobles enlaces (DE_{ALE}):

$$DE_{ALE} = \frac{V_{ALE}}{2} \quad (19)$$

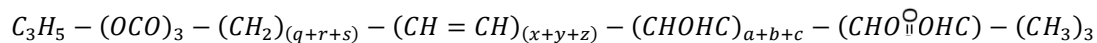
ANEXO 3. Cálculo del número de carbonatos cíclicos y peso molecular en el aceite de linaza carbonatado

Para el cálculo del Peso Molecular del Aceite de Linaza Carbonatado (ALC), así como del número de grupos carbonatos cíclicos presentes en la estructura del ALC se realiza un procedimiento similar al cálculo del Aceite de Linaza Epoxidado.

Se parte de la estructura de ALC en el que se observa la incorporación tanto de los dobles enlaces, los grupos oxirano y los grupos carbonatos cíclicos en la estructura de ALC, los cuales se incluyen en los siguientes cálculos:



Fórmula consensada del triglicérido:



Número de hidrógenos totales (T_{ALC}):

$$T_{ALC} = 5 + 2(q + r + s) + 2(x + y + z) + 2(a + b + c) + 2(k + l + m) + 9 \quad (20)$$

Hidrógenos olefínicos (V_{ALC}):

$$V_{ALC} = 2(x + y + z) \rightarrow (x + y + z) = \frac{V_{ALC}}{2} \quad (21)$$

Hidrógenos del Epóxido (E_{ALC})

$$E_{ALC} = 2(a + b + c) \rightarrow (a + b + c) = \frac{E_{ALC}}{2} \quad (22)$$

Hidrógenos del Carbonato Cíclico (J)

$$J = 2(k + l + m) \quad \rightarrow \quad (k + l + n) = \frac{J}{2} \quad (23)$$

Peso molecular del triglicérido del ALC:

$$PM_{ALE} = 173.1 + 14.072(q + r + s) + 26.038(x + y + z) + 42.033(a + b + c) + 86.044(k + l + m) + 45.1 \quad (24)$$

Sustituyendo (21), (22) y (23) en (20):

$$(q + r + s) = \frac{T - V - E - J - 14}{2} \quad (25)$$

Sustituyendo (21), (22), (23) y (25) en (24), tenemos:

$$PM_{ALE} = 119.696 + 7.036T + 5.983V + 13.9805E + 35.986J \quad (26)$$

El número de protones totales (T_{ALC}) e hidrógenos olefínicos (V_{ALC}), se calculan a partir de la integración de las señales del espectro de 1H -RMN (Ver Figura 58):

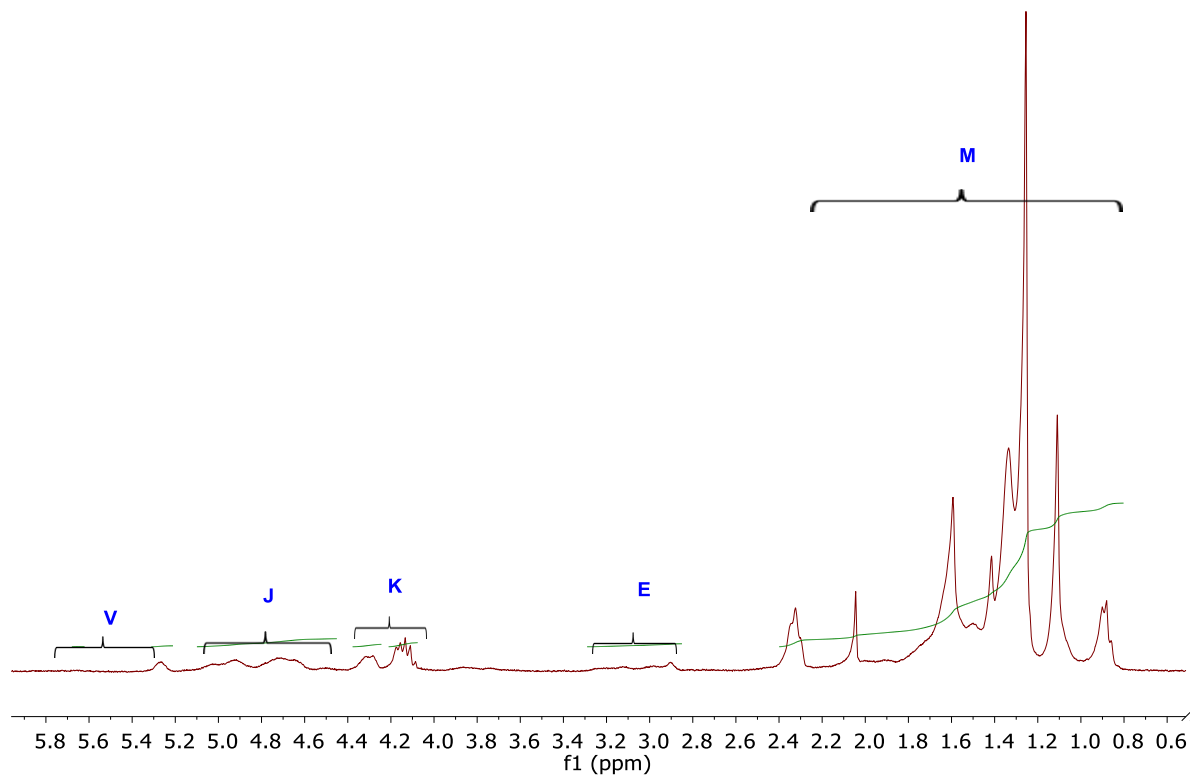


Figura 58. Espectro 1H -RMN de Aceite de Linaza Carbonatado (ALC) y las asignaciones correspondientes a la estructura.

Número de dobles enlaces (DE):

$$\text{No. Dobles Enlaces} = \frac{V_{ALC}}{2} \quad (27)$$

Número de grupos Epóxidos (E_{ALC}):

$$\text{No. Epóxidos} = \frac{E_{ALC}}{2} \quad (28)$$

Número de grupos Carbonatos Cíclicos (J):

$$\text{No. Carbonatos Cíclicos} = \frac{J}{2} \quad (29)$$

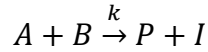
A continuación, se muestran las relaciones para determinar el rendimiento de la reacción de carbonatación:

$$\% \text{ Conversión} = \left(\frac{\# \text{ Epóxidos}_{\text{inicial}} - \# \text{ Epóxido}_{\text{final}}}{\# \text{ Epóxidos}_{\text{inicial}}} \right) \times 100$$

$$\% \text{ Carbonatación} = \left(\frac{\# \text{ Carbonato Cíclico}}{\# \text{ Epóxidos}_{\text{inicial}}} \right) \times 100$$

$$\% \text{ Selectividad} = \left(\frac{\% \text{ Carbonatación}}{\% \text{ Conversión}} \right) \times 100$$

ANEXO 4. Desarrollo cinética orden "n"



$$-r_A = kC_A^n$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$$

$$C_A = C_{A_0}(1 - X_A)$$

$$-C_{A_0} \frac{d(1 - X_A)}{dt} = kC_{A_0}^n (1 - X_A)^n$$

Cambio de variable $Z = 1 - X_A$

$$-\frac{d(Z)}{dt} = k \frac{C_{A_0}^n}{C_{A_0}} (Z)^n$$

$$-\int_{Z_0}^Z \frac{1}{Z^n} dZ = kC_{A_0}^{n-1} \int_0^t dt$$

$$-\left[\frac{1}{(-n+1)} Z^{(-n+1)} \right]_{Z_0}^Z = kC_{A_0}^{n-1} [t]_0^t$$

$$-\left(\frac{1}{1-n} \right) [Z^{(1-n)} - Z_0^{(1-n)}] = kC_{A_0}^{(n-1)} t$$

Sustituyendo $Z=1-X_A$ y acomodando;

$$(1 - X_{A_0})^{(1-n)} - (1 - X_A)^{(1-n)} = (1 - n)kC_{A_0}^{(n-1)} t$$

También se puede expresar como;

$$\frac{1}{(1 - X_A)^{(n-1)}} - \frac{1}{(1 - X_{A_0})^{(n-1)}} = (n - 1)kC_{A_0}^{(n-1)} t$$

Ecuación cinética orden “n”

$$\frac{1}{(1 - X_A)^{(n-1)}} = (n - 1)kC_{A_0}^{(n-1)}t + \frac{1}{(1 - X_{A_0})^{(n-1)}}$$

Usando la Ecuación de Arrhenius;

$$k = k' e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Linealizando Ecuación de Arrhenius, tenemos;

$$\ln k = \ln k' - \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

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

David Alejandro González Martínez^{1,2}, Juan Francisco Nieto Alarcón^{1,2}, Enrique Viguera Santiago¹, Susana Hernández López^{1*}

¹Laboratorio 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.


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

dgonzalezmartinez31@gmail.com, jfco.nieto@hotmail.com, shernandezl@uaemex.mx, eviguerass@uaemex.mx

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

Article

Yield and Selectivity Improvement in the Synthesis of Carbonated Linseed Oil by Catalytic Conversion of Carbon Dioxide

David Alejandro González Martínez, Enrique Viguera Santiago and Susana Hernández López * 

Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Campus Rosedal, Toluca 50200, Mexico; dgonzalezmartinez31@gmail.com (D.A.G.M.); eviguera@uaemex.mx (E.V.S.)

* Correspondence: shernandezl@uaemex.mx



Citation: González Martínez, D.A.; Viguera Santiago, E.; Hernández López, S. Yield and Selectivity Improvement in the Synthesis of Carbonated Linseed Oil by Catalytic Conversion of Carbon Dioxide. *Polymers* **2021**, *13*, 852. <https://doi.org/10.3390/polym13060852>

Academic Editor: Rafael Antonio Balart Gimeno

Received: 14 January 2021

Accepted: 5 March 2021

Published: 10 March 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Carbonation of epoxidized linseed oil (CELO) containing five-membered cyclic carbonate (CC5) groups has been optimized to 95% by reacting epoxidized linseed oil (ELO) with carbon dioxide (CO₂) and tetrabutylammonium bromide (TBAB) as catalysts. The effect of reaction variables (temperature, CO₂ pressure, and catalyst concentration) on the reaction parameters (conversion, carbonation and selectivity) in an autoclave system was investigated. The reactions were monitored, and the products were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), carbon-13 nuclear magnetic resonance (¹³C-NMR) and proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) spectroscopies. The results showed that when carrying out the reaction at high temperature (from 90 °C to 120 °C) and CO₂ pressure (60–120 psi), the reaction's conversion improves; however, the selectivity of the reaction decreases due to the promotion of side reactions. Regarding the catalyst, increasing the TBAB concentration from 2.0 to 5.0 w/w% favors selectivity. The presence of a secondary mechanism is based on the formation of a carboxylate ion, which was formed due to the interaction of CO₂ with the catalyst and was demonstrated through ¹³C-NMR and FT-IR. The combination of these factors makes it possible to obtain the largest conversion (96%), carbonation (95%), and selectivity (99%) values reported until now, which are obtained at low temperature (90 °C), low pressure (60 psi) and high catalyst concentration (5.0% TBAB).

Keywords: carbonation reaction; selectivity optimization; carbonated epoxidized linseed oil; non-isocyanate polyurethane




1. Introduction

Obtaining cyclic carbonates (CCs) has received significant attention because CCs have attractive properties, such as low toxicity, high solubility, and boiling points, can be used as solvents, and have high reactivity with amines [1,2]. Although 5-membered cyclic carbonates (CC5) are less reactive than 6-, 7-, and 8-element cyclic carbonates (CC6, CC7, and CC8), respectively, the synthesis of CC5 has been more studied because CC5 synthesis does not involve the use of toxic precursors such as CS₂, phosgene, and ethyl chloroformate, among other environmentally harmful solvents [3,4]. The most common synthesis method of CC5 remains the insertion of carbon dioxide (CO₂) in cyclic ethers because it is considered a safe process, and the atom economy is close to 100% [4]. This synthesis route has been extensively studied with small molecules such as ethylene and propylene oxide [2,5], while long-chain molecules, such as vegetable oils (VOs), have been less studied. Carbonated vegetable oils (CVOs) have various applications as solvents, lubricants, additives, plasticizers, and monomers for the formation of polymers [6–9]. Currently, the main application is in the synthesis of non-isocyanate polyurethanes (NIPUs) through the aminolysis reaction of CVO because NIPU does not require highly toxic materials such as isocyanates [10–16].

Evaluation of adhesion and corrosion wear resistance of biobased polymers derived from linseed oil deposited on Fe- Zn sheets

INGENIERÍA DE MATERIALES

Evaluación de la adherencia y de la Resistencia al desgaste por corrosión de polímeros biobasados de aceite de linaza depositados en placas de Fe-Zn

Jorge Tello-Gonzalez¹, Susana Hernández-López¹, Enrique Viguera-Santiago⁵¹ David
A. Gonzalez-Martinez¹, Gonzalo Martínez-Barrera ¹

¹ Universidad Autónoma del Estado de México, Laboratorio de Investigación y Desarrollo de
Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química. México

jtello012@alumno.uaemex.mx, shernandezl@uaemex.mx,

eviguerass@uaemex.mx, dgonzalezm384@alumno.uaemex.mx, gonmar@uaemex.mx

Tello-González J, Hernández-López S, Viguera-Santiago E, González-Martínez D, Martínez-Barrera G. Evaluación de la adherencia
y de la Resistencia al desgaste por corrosión de polímeros biobasados de aceite de linaza depositados en placas de Fe-Zn. Ingeniería
y competitividad, 2023, 25(1):e- 20811832. <https://doi.org/10.25100/yc.v25i1.11832>

Recibido: 16 de diciembre de 2021 – **Aceptado:** 05 de junio de 2022

Abstract

The objective of this paper is to study adherence and corrosion wear resistance of biobased polymers derived from epoxidized linseed oil (ELO) deposited on galvanized iron sheets. The adhesion and anticorrosive properties of the pure epoxy resin (ELO) were compared with those that contained bisphenol A (BFA) and carbon black (CB), which were polymerized by oxirane ring opening catalyzed by aluminum triflate (ATf). Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) confirmed the formation of the different biobased polymers as coatings. To evaluate the performance to the corrosion resistance each coating was tested to adhesion and accelerated weathering within a salt spray chamber. The use of BFA provided greater adhesion than pure ELO coatings. Additionally, the addition of small loads of CB improved the appearance, adhesion, and durability of the coating, thus decreasing the corrosion of the

Research Article

Carbonation Reaction of Epoxidized Linseed Oil: Comparative Performance of TBABr and TBAI as Catalysts

Juan F. Nieto-Alarcón, David A. González, Enrique Viguera-Santiago, and Susana Hernández-López 

Laboratorio de Desarrollo y Caracterización de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM), Toluca 50200, Mexico

Correspondence should be addressed to Susana Hernández-López; shernandezl@uaemex.mx

Received 9 December 2022; Revised 31 March 2023; Accepted 25 May 2023

Academic Editor: Zhong-Wen Liu

Copyright © 2023 Juan F. Nieto-Alarcón et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Cyclic carbonates are considered to be green nontoxic intermediates with important applications in polymer synthesis and fuel additives and as polar solvents with high boiling points. The carbonation of epoxidized vegetable oils is a very important step in the synthesis of nonisocyanate polyurethane. This reaction is usually performed with carbon dioxide in the presence of an ionic liquid that acts both as solvent and catalyst, with the most studied catalyst being tetra-*n*-butylammonium bromide (TBABr). Most of the works have reported high yields and good carbonation conversions. In addition, studies with tetra-*n*-butylammonium iodide (TBAI) as the catalyst have shown it to improve the conversion in the carbonation of short-chain epoxides but not of fatty acid esters and in some vegetable oils. In the current study, the carbonation of epoxidized linseed oil (ELO) (5.8 epoxide group per molecule) was carried out in an autoclave-type reactor under a carbon dioxide atmosphere (60 psi) and the variables evaluated were the reaction temperature (110°C and 140°C), catalyst load (2.5 mol% and 5.0 mol%), reaction time (24 h and 48 h), and catalyst type (TBABr and TBAI). The results of the study showed that the temperature was the most important factor affecting the reaction. However, halohydrins and ketones were also found to have formed from side reactions promoted mainly by TBAI at 140°C and were identified and quantified using FTIR-HATR, ¹H-NMR, and ¹³C-NMR spectroscopy techniques. The best results namely, 100% conversion, 87.9% carbonation, and 87.9% selectivity, with relatively few side reactions (1.7% halohydrins and 1.7% ketones) were: 2.5 mol% of TBABr, a temperature of 110°C, and a reaction time of 24 h. The results also showed that using TBAI as the catalyst increased the frequency of undesirable side reactions during the carbonation of ELO.

1. Introduction

During the last two decades, there has been an increasing interest in using vegetable oils as raw materials in the synthesis of biopolymers as substitutes for materials derived from fossil fuels. Since vegetable oils are biodegradable, they could endow materials synthesized from them with biodegradability as well and could reduce the negative effects on the environment caused by synthetic petroleum polymers pollution. Vegetable oils are easy to modify due to the presence of carbon double bonds in their structure. Among the most common modifications is the oxidation of the double bonds to epoxy groups, which

could be used as intermediates in the synthesis of 5-membered cyclic carbonates (CC5s). Cyclic carbonates are of a great interest because they display high polarity, excellent solubility in organic solvents, a high boiling points, low toxicity, and low volatility [1, 2]. Such features give cyclic carbonates a wide variety of applications, such as serving as green solvents and electrolytes and being used in enzyme immobilization and polymer synthesis [3]. In particular, the aminolysis reaction between CC5s and diamines [2, 4, 5] is employed in the synthesis of nonisocyanate polyurethanes (NIPUs) [2, 4, 6–11] as a green alternative to the traditional method of producing polyurethanes that uses hazardous diisocyanates.

Referencias bibliográficas

- Akindoyo, J. O., Beg, M. D. H., Ghazali, S., Islam, M. R., Jeyaratnam, N., & Yuvaraj, A. R. (2016a). Polyurethane types, synthesis and applications-a review. *RSC Advances*, 6(115), 114453–114482. <https://doi.org/10.1039/c6ra14525f>
- Akindoyo, J. O., Beg, M. D. H., Ghazali, S., Islam, M. R., Jeyaratnam, N., & Yuvaraj, A. R. (2016b). Polyurethane types, synthesis and applications-a review. In *RSC Advances*. <https://doi.org/10.1039/c6ra14525f>
- Albarrán-Preza, E., Corona-Becerril, D., Viguera-Santiago, E., & Hernández-López, S. (2016). Sweet polymers: Synthesis and characterization of xylitol-based epoxidized linseed oil resins. *European Polymer Journal*, 75, 539-551.
- Alejandro, D., Martínez, G., Santiago, E. V., & López, S. H. (2021). *Yield and Selectivity Improvement in the Synthesis of Carbonated Linseed Oil by Catalytic Conversion of Carbon Dioxide*.
- Aristri, M. A., Lubis, M. A. R., Yadav, S. M., Antov, P., Papadopoulos, A. N., Pizzi, A., Fatriasari, W., Ismayati, M., & Iswanto, A. H. (2021). Recent developments in lignin- and tannin-based non-isocyanate polyurethane resins for wood adhesives—a review. *Applied Sciences (Switzerland)*, 11(9), 1–29. <https://doi.org/10.3390/app11094242>
- Article, E. (2014). *Chemical Science Mechanism-guided design of flow systems for multicomponent reactions : conversion of CO 2 and olefins to cyclic carbonates †*. *Scheme 1*, 1227–1231. <https://doi.org/10.1039/c3sc53422g>
- Audic, J. L., Lemiègre, L., & Corre, Y. M. (2014). Thermal and mechanical properties of a polyhydroxyalkanoate plasticized with biobased epoxidized broccoli oil. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(6), 1–7. <https://doi.org/10.1002/app.39983>
- Bähr, M., & Mülhaupt, R. (2012). Linseed and soybean oil-based polyurethanes prepared via the non-isocyanate route and catalytic carbon dioxide conversion. *Green Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/c2gc16230j>
- Bernardini, J., Licursi, D., Anguillesi, I., Cinelli, P., Coltelli, M.-B., Antonetti, C., Maria, A., Galletti, R., & Lazzeri, A. (2017). Flexible polyurethane. *BioResources*, 12(2), 3630–3655.
- Bhargava, R., Wang, S. Q., & Koenig, J. L. (1999). Studying polymer-dispersed liquid-crystal formation by FTIR spectroscopy. 1. Monitoring curing reactions. *Macromolecules*, 32(26), 8982–8988. <https://doi.org/10.1021/ma990707+>
- Biswas, A., Cheng, H. N., Klasson, K. T., Liu, Z., Berfield, J., & Ayorinde, F. O. (2014). Direct polymerization of vernonia oil through cationic means. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(12), 2111–2116. <https://doi.org/10.1007/s11746-014-2551-x>

-
- Bizet, B., Bizet, B., Grau, É., Cramail, H., & Asua, J. M. (2020). Water-based non-isocyanate polyurethane-ureas (NIPUUs). *Polymer Chemistry*, *11*(23), 3786–3799. <https://doi.org/10.1039/d0py00427h>
- Blattmann, H., Fleischer, M., Bähr, M., & Mülhaupt, R. (2014). Isocyanate- and phosgene-free routes to polyfunctional cyclic carbonates and green polyurethanes by fixation of carbon dioxide. In *Macromolecular Rapid Communications*. <https://doi.org/10.1002/marc.201400209>
- Błażek, 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>
- Błażek, 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>
- Boyer, A., Cloutet, E., Tassaing, T., Gadenne, B., Alfos, C., & Cramail, H. (2010). Solubility in CO₂ and carbonation studies of epoxidized fatty acid diesters: Towards novel precursors for polyurethane synthesis. *Green Chemistry*, *12*(12), 2205–2213. <https://doi.org/10.1039/c0gc00371a>
- Camara, F., Benyahya, S., Besse, V., Boutevin, G., Auvergne, R., Boutevin, B., & Caillol, S. (2014). Reactivity of secondary amines for the synthesis of non-isocyanate polyurethanes. *European Polymer Journal*, *55*(1), 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.03.011>
- Capítulo 4 - Poliuretanos biomédicos síntesis, propiedades, procesamiento y aplicaciones.* (n.d.).
- Carré, C., Ecochard, Y., Caillol, S., & Avérous, L. (2019a). 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>
- Carré, C., Ecochard, Y., Caillol, S., & Avérous, L. (2019b). 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>
- 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>
- Chen, Z., Hadjichristidis, N., Feng, X., & Gnanou, Y. (2017). Poly(urethane-carbonate)s from Carbon Dioxide. *Macromolecules*, *50*(6), 2320–2328. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00142>
- 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. <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*. <https://doi.org/10.1039/c6py01854h>
- Danov, S. M., Kazantsev, O. A., Esipovich, A. L., Belousov, A. S., Rogozhin, A. E., & Kanakov, E. A. (2017). Recent advances in the field of selective epoxidation of vegetable oils and their derivatives: A review and perspective. *Catalysis Science and Technology*, 7(17), 3659–3675. <https://doi.org/10.1039/c7cy00988g>
- De Souza, V. H. R., Silva, S. A., Ramos, L. P., & Zawadzki, S. F. (2012). Synthesis and characterization of polyols derived from corn oil by epoxidation and ozonolysis. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89(9), 1723–1731. <https://doi.org/10.1007/s11746-012-2063-5>
- Dehonor Márquez, E., Nieto Alarcón, J. F., Vigueras 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. <https://doi.org/10.5923/j.chemistry.20180805.01>
- Desroches, M., Escouvois, M., Auvergne, R., Caillol, S., Boutevin, B., & From, B. B. (n.d.). *From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products*. <https://doi.org/10.1080/15583724.2011.640443>
- Dhevi, D. M., Anand Prabu, A., & Kim, K. J. (2016). Hyperbranched polyester as a crosslinker in polyurethane formation: real-time monitoring using in situ FTIR. *Polymer Bulletin*, 73(10), 2867–2888. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1629-z>
- Dinda, S., Patwardhan, A. V., Goud, V. V., & Pradhan, N. C. (2008). *Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids*. 99, 3737–3744. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.07.015>
- Doll, K. M., & Erhan, S. Z. (2005). The improved synthesis of carbonated soybean oil using supercritical carbon dioxide at a reduced reaction time. *Green Chemistry*, 7(12), 849–854. <https://doi.org/10.1039/b511014a>
- Donnelly, M. J., Stanford, J. L., & Still, R. H. (1991). The conversion of polysaccharides into polyurethanes: A review. *Carbohydrate Polymers*, 14(3), 221–240. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(91\)90078-Q](https://doi.org/10.1016/0144-8617(91)90078-Q)
- Editorial, G. (2009). Membrane reactors – Part I. *Technology*, 17, 743–753. <https://doi.org/10.1002/apj>
- Farias, M., Martinelli, M., & Bottega, D. P. (2010). Epoxidation of soybean oil using a homogeneous catalytic system based on a molybdenum (VI) complex. *Applied Catalysis A: General*, 384(1–2), 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.06.038>

-
- Firdaus, M., & Meier, M. A. R. (2013). Renewable co-polymers derived from vanillin and fatty acid derivatives. *European Polymer Journal*, 49(1), 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.10.017>
- Gabriele, B., Mancuso, R., Salerno, G., Veltri, L., & Costa, M. (2011). *A General and Expedient Synthesis of 5- and 6-Membered Cyclic Carbonates by Palladium-Catalyzed Oxidative Carbonylation of 1, 2- and 1, 3-Diols*. 1778–1786. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100250>
- Galià, M., de Espinosa, L. M., Ronda, J. C., Lligadas, G., & Cádiz, V. (2010). Vegetable oil-based thermosetting polymers. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(1), 87–96. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900096>
- Gama, N. V., Ferreira, A., & Barros-Timmons, A. (2018). Polyurethane foams: Past, present, and future. *Materials*, 11(10). <https://doi.org/10.3390/ma11101841>
- Garipov, R. M., Sysoev, V. A., Mikheev, V. V., Zagidullin, A. I., Deberdeev, R. Y., Irzhak, V. I., & Berlin, A. A. (2003, November). Reactivity of Cyclocarbonate Groups in Modified Epoxy–Amine Compositions. In *Doklady Physical Chemistry* (Vol. 393).
- Gerbase, A. E., Gregório, J. R., Martinelli, M., Brasil, M. C., & Mendes, A. N. F. (2002). Epoxidation of soybean oil by the methyltrioxorhenium-CH₂Cl₂/H₂O₂ catalytic biphasic system. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(2), 179–181. <https://doi.org/10.1007/s11746-002-0455-0>
- Ghanbari, K., Ehsani, M., Ladani, A. J., Mohseni, M., & Ghaffari, M. (2017). Thermoanalytical study of siloxane-polyurethane thermosets: kinetic deconvolution of overlapping heterogeneous curing reactions. *Progress in Organic Coatings*, 112, 234–243. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.03.005>
- 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>
- Guo, A., Demydov, D., Zhang, W., & Petrovic, Z. S. (2002). Polyols and polyurethanes from hydroformylation of soybean oil. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1–2), 49–52. <https://doi.org/10.1023/A:1021022123733>
- Guo, J., Chai, T., Liu, Y., Cui, J., Ma, H., Jing, S., ... & Ren, X. (2018). Kinetic research on the curing reaction of hydroxyl-terminated polybutadiene based polyurethane binder system via FT-IR measurements. *Coatings*, 8(5), 175. <https://doi.org/10.3390/coatings8050175>
- Gurbanov, M. S., & Mamedov, B. A. (2009). Epoxidation of flax oil with hydrogen peroxide in a conjugate system in the presence of acetic acid and chlorinated cation exchanger KU-2×8 as catalyst. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 82(8), 1483–1487. <https://doi.org/10.1134/S1070427209080308>
- 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>
- Hailu, K., Guthausen, G., Becker, W., König, A., Bendfeld, A., & Geissler, E. (2010). In-situ characterization of the cure reaction of HTPB and IPDI by simultaneous NMR and IR measurements. *Polymer Testing*, 29(4), 513–519. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.03.001>
- Han, J. L., Yu, C. H., Lin, Y. H., & Hsieh, K. H. (2008). Kinetic study of the urethane and urea reactions of isophorone diisocyanate. *Journal of applied polymer science*, 107(6), 3891–3902. <https://doi.org/10.1002/app.27421>
- Hatakeyama, H. (2002). Polyurethanes Containing Lignin. *Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin*, 41–56. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0643-0_3
- 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>
- Howard, G. T. (2002). Biodegradation of polyurethane: A review. *International Biodeterioration and Biodegradation*. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(02\)00051-3](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(02)00051-3)
- Igwe, I. O., & Ogbobe, O. (2000). Studies on the properties of polyesters and polyester blends of selected vegetable oils. *Journal of Applied Polymer Science*, 75(12), 1441–1446. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000321\)75:12<1441::AID-APP1>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000321)75:12<1441::AID-APP1>3.0.CO;2-P)
- Islam, M. R., Beg, M. D. H., & Jamari, S. S. (2014). Development of vegetable-oil-based polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(18), 9016–9028. <https://doi.org/10.1002/app.40787>
- Janković, M. R., Govedarica, O. M., & Sinadinović-Fišer, S. V. (2020). The epoxidation of linseed oil with in situ formed peracetic acid: A model with included influence of the oil fatty acid composition. *Industrial Crops and Products*, 143(October 2019). <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111881>
- Jaramillo, C. (2004). Estudio del curado de resinas epóxicas empleando espectroscopía infrarroja. *Dyna*, 71(143), 67–80. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49614307>
- Javni, I., Doo, P. H., & Petrović, Z. S. (2008). Soy-based polyurethanes by nonisocyanate route. *Journal of Applied Polymer Science*. <https://doi.org/10.1002/app.27995>
- Javni, I., Hong, D. P., & Petrović, Z. S. (2013). Polyurethanes from soybean oil, aromatic, and cycloaliphatic diamines by nonisocyanate route. *Journal of Applied Polymer Science*. <https://doi.org/10.1002/app.38215>
- Jiang, J., Zhang, Y., Yan, L., & Jiang, P. (2012). Epoxidation of soybean oil catalyzed by peroxo phosphotungstic acid supported on modified halloysite nanotubes. *Applied Surface Science*, 258(17), 6637–6642. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.095>
- Kathalewar, M., Sabnis, A., & Mello, D. D. (2014). Isocyanate free polyurethanes from new

CNSL based bis-cyclic carbonate and. *EUROPEAN POLYMER JOURNAL*.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.05.008>

- 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(December 2020), 106124.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106124>
- Kreye, O., Mutlu, H., & Meier, M. A. R. (2013). Sustainable routes to polyurethane precursors. In *Green Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/c3gc40440d>
- Król, P. (2007). Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in Materials Science*, 52(6), 915–1015.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.11.001>
- Kumar, S., Hablot, E., Moscoso, J. L. G., Obeid, W., Hatcher, P. G., Duquette, B. M., Graiver, D., Narayan, R., & Balan, V. (2014). Polyurethanes preparation using proteins obtained from microalgae. *Journal of Materials Science*, 49(22), 7824–7833.
<https://doi.org/10.1007/s10853-014-8493-8>
- Lamarzelle, O., Durand, P. L., Wirotius, A. L., Chollet, G., Grau, E., & Cramail, H. (2016). Activated lipidic cyclic carbonates for non-isocyanate polyurethane synthesis. *Polymer Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/c5py01964h>
- Lee, H. T., Wu, S. Y., & Jeng, R. J. (2006). Effects of sulfonated polyol on the properties of the resultant aqueous polyurethane dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 276(1–3), 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.10.034>
- Lei, L., Zhong, L., Lin, X., Li, Y., & Xia, Z. (2014). Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersions with different chain extenders for potential application in waterborne ink. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 253). Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.044>
- Li, Z., Zhao, Y., Yan, S., Wang, X., Kang, M., Wang, J., & Xiang, H. (2008). Catalytic synthesis of carbonated soybean oil. *Catalysis Letters*. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9414-8>
- Lligadas, G., Ronda, J. C., Galiá, M., & Cádiz, V. (2010). Plant oils as platform chemicals for polyurethane synthesis: Current state-of-the-art. In *Biomacromolecules*.
<https://doi.org/10.1021/bm100839x>
- Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M., & Cádiz, V. (2013). Renewable polymeric materials from vegetable oils: A perspective. *Materials Today*, 16(9), 337–343.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.08.016>
- Lopes, E. J. C., Ribeiro, A. P. C., & Martins, L. M. D. R. S. (2020). New trends in the conversion of Co₂ to cyclic carbonates. *Catalysts*, 10(5). <https://doi.org/10.3390/catal10050479>

-
- Mahapatra, S. S., & Karak, N. (2004). Synthesis and characterization of polyesteramide resins from Nahar seed oil for surface coating applications. *Progress in Organic Coatings*, 51(2), 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.07.003>
- 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>
- Maisonneuve, L., Lamarzelle, O., Rix, E., Grau, E., & Cramail, H. (2015). Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s. In *Chemical Reviews*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00355>
- Maiti, B., Kumar, S., & De Priyadarsi. (2014). Controlled RAFT synthesis of side-chain oleic acid containing polymers and their post-polymerization functionalization. *RSC Advances*, 4(99), 56415–56423. <https://doi.org/10.1039/c4ra08872g>
- Mann, N., Mendon, S. K., Rawlins, J. W., & Thames, S. F. (2008). Synthesis of carbonated vernonia oil. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(8), 791–796. <https://doi.org/10.1007/s11746-008-1249-3>
- Mantsch, H. H. (2006). Biomedical Spectroscopy: Introduction. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a0101>
- 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. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90(5), 725–730. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2214-3>
- Miao, S., Wang, P., Su, Z., & Zhang, S. (2014). Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta Biomaterialia*, 10(4), 1692–1704. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.08.040>
- Milanese, A. C., Cioffi, M. O. H., Voorwald, H. J. C., & Shigue, C. Y. (2011). Cure kinetic of castor oil-based polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(5), 3168–3171. <https://doi.org/10.1002/app.34333>
- Milchert, E., Malarczyk-Matusiak, K., & Musik, M. (2016). Technological aspects of vegetable oils epoxidation in the presence of ion exchange resins: A review. In *Polish Journal of Chemical Technology*. <https://doi.org/10.1515/pjct-2016-0059>
- Milchert, E., Malarczyk, K., Kłós, M., & Novak, L. (2015). Technological aspects of chemoenzymatic epoxidation of fatty acids, fatty acid esters and vegetable oils: A review. *Molecules*, 20(12), 21481–21493. <https://doi.org/10.3390/molecules201219778>
- Montero De Espinosa, L., & Meier, M. A. R. (2011). Plant oils: The perfect renewable resource

-
- for polymer science?! *European Polymer Journal*.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.11.020>
- Mungroo, R., Pradhan, N. C., Goud, V. V., & Dalai, A. K. (2008). Epoxidation of canola oil with hydrogen peroxide catalyzed by acidic ion exchange resin. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(9), 887–896. <https://doi.org/10.1007/s11746-008-1277-z>
- Murawski, A., & Quirino, R. L. (2018). *Vegetable Oils as a Chemical Platform*. 125–152.
https://doi.org/10.1007/978-981-10-6080-9_6
- Nieto-Alarcón, J. F., González, D. A., Viguera-Santiago, E., & Hernández-López, S. (2023). Carbonation Reaction of Epoxidized Linseed Oil: Comparative Performance of TBABr and TBAI as Catalysts. *Journal of Chemistry*, 2023(1), 3169663.
<https://doi.org/10.1155/2023/3169663>
- Nik Pauzi, N. N. P., A. Majid, R., Dzulkifli, M. H., & Yahya, M. Y. (2014). Development of rigid bio-based polyurethane foam reinforced with nanoclay. *Composites Part B: Engineering*, 67, 521–526. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.08.004>
- Nikolic, G., Zlatkovic, S., Cakic, M., Cakic, S., Lacnjevac, C., & Rajic, Z. (2010). Fast fourier transform IR characterization of epoxy GY systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic EH polyamine adducts. *Sensors*, 10(1), 684–696.
<https://doi.org/10.3390/s100100684>
- Nohra, B., Candy, L., Blanco, J. F., Guerin, C., Raoul, Y., & Mouloungui, Z. (2013). From petrochemical polyurethanes to biobased polyhydroxyurethanes. *Macromolecules*, 46(10), 3771–3792. <https://doi.org/10.1021/ma400197c>
- Omonov, T. S., Kharraz, E., & Curtis, J. M. (2011). Ozonolysis of canola oil: A study of product yields and ozonolysis kinetics in different solvent systems. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(5), 689–705. <https://doi.org/10.1007/s11746-010-1717-4>
- Online, V. A., Qu, S., Shitara, H., Kodama, K., & Wang, L. (2016). *RSC Advances*.
<https://doi.org/10.1039/C6RA13008A>
- Orellana-Coca, C., Camocho, S., Adlercreutz, D., Mattiasson, B., & Hatti-Kaul, R. (2005). Chemo-enzymatic epoxidation of linoleic acid: Parameters influencing the reaction. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107(12), 864–870.
<https://doi.org/10.1002/ejlt.200500253>
- Palaskar, D. V., Boyer, A., Cloutet, E., Alfos, C., & Cramail, H. (2010). Synthesis of biobased polyurethane from oleic and ricinoleic acids as the renewable resources via the AB-type self-condensation approach. *Biomacromolecules*, 11(5), 1202–1211.
<https://doi.org/10.1021/bm100233v>
- 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>

- Peña-López, M., Neumann, H., & Beller, M. (n.d.). *Iron-Catalyzed Synthesis of Five-Membered Cyclic Carbonates from Vicinal Diols : Urea as Sustainable Carbonylation Agent*. 1–8. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201600476>
- Peña-López, M., Neumann, H., & Beller, M. (2016). Iron-Catalyzed Synthesis of Five-Membered Cyclic Carbonates from Vicinal Diols: Urea as Sustainable Carbonylation Agent. *European Journal of Organic Chemistry*, 2016(22), 3721–3727. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201600476>
- Petrović, Z. S., Zhang, W., & Javni, I. (2005). Structure and properties of polyurethanes prepared from triglyceride polyols by ozonolysis. *Biomacromolecules*, 6(2), 713–719. <https://doi.org/10.1021/bm049451s>
- Refvik, M. D., Larock, R. C., & Tian, Q. (1999). Ruthenium-catalyzed metathesis of vegetable oils. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(1), 93–98. <https://doi.org/10.1007/s11746-999-0053-z>
- Rey, L., Galy, J., Sautereau, H., Lachenal, G., Henry, D., & Vial, J. (2000). Near-infrared spectroscopy for in situ cure monitoring of dimethacrylate-based networks. *Applied Spectroscopy*, 54(1), 39–43. <https://doi.org/10.1366/0003702001948358>
- Rokicki, G., Parzuchowski, P. G., & Mazurek, M. (2015). Non-isocyanate polyurethanes: Synthesis, properties, and applications. In *Polymers for Advanced Technologies*. <https://doi.org/10.1002/pat.3522>
- Ronda, J. C., Lligadas, G., Galià, M., & Cádiz, V. (2011). Vegetable oils as platform chemicals for polymer synthesis. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(1), 46–58. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201000103>
- Salimon, J., Abdullah, B. M., Yusop, R. M., & Salih, N. (2014). Synthesis, reactivity and application studies for different biolubricants. *Chemistry Central Journal*, 8(1), 1–11. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-16>
- Sastri, V. R. (2022). Engineering Thermoplastics: Acrylics, Polycarbonates, Polyurethanes, Polyacetals, Polyesters, and Polyamides. *Plastics in Medical Devices*, 167–232. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-85126-8.00011-4>
- Saurabh, T. (n.d.). EPOXIDATION OF VEGETABLE OILS: A REVIEW. *International Journal of Advanced Engineering Technology*.
- Sawpan, M. A. (2018). Polyurethanes from vegetable oils and applications: a review. In *Journal of Polymer Research*. <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1578-3>
- Seniha Güner, F., Yağci, Y., & Tuncer Erciyes, A. (2006). Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 31(7), 633–670. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.07.001>

-
- Sepulveda, J., Teixeira, S., & Schuchardt, U. (2007). Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General*, 318, 213–217. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.11.004>
- Slocombe, R. J., Hardy, E. E., Saunders, J. H., & Jenkins, R. L. (1950). Phosgene Derivatives. The Preparation of Isocyanates, Carbamyl Chlorides and Cyanuric Acid. *Journal of the American Chemical Society*, 72(5), 1888–1891. <https://doi.org/10.1021/ja01161a009>
- Sobczak, J. M., & Ziółkowski, J. J. (2003). Molybdenum complex-catalysed epoxidation of unsaturated fatty acids by organic hydroperoxides. *Applied Catalysis A: General*, 248(1–2), 261–268. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00165-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00165-0)
- 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*.
- Tan, S. G., & Chow, W. S. (2010). Biobased epoxidized vegetable oils and its greener epoxy blends: A review. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 49(15), 1581–1590. <https://doi.org/10.1080/03602559.2010.512338>
- Téllez, G. L. (2009). Characterization of linseed oil epoxidized at different percentages. *dSuperficies y Vacío*, 22(1), 05–10.
- Tremblay-Parrado, K. K., García-Astrain, C., & Avérous, L. (2021). Click chemistry for the synthesis of biobased polymers and networks derived from vegetable oils. *Green Chemistry*, 23(12), 4296–4327. <https://doi.org/10.1039/d1gc00445j>
- Unverferth, M., Kreye, O., Prohammer, A., & Meier, M. A. R. (2013). Renewable non-isocyanate based thermoplastic polyurethanes via polycondensation of dimethyl carbamate monomers with diols. *Macromolecular Rapid Communications*, 34(19), 1569–1574. <https://doi.org/10.1002/marc.201300503>
- Valdés, B. S. G., Guerra, M., Mieres, G., & Alba, L. (2008). Caracterización estructural de poliuretanos mediante espectroscopía FTIR Y RMN (¹H y ¹³C). *Revista Iberoamericana de Polímeros Gregori et Al*, 9(4), 377–388. <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/JUL08/gregori.pdf>
- Van der Steen, M., & Stevens, C. V. (2009). Undecylenic acid: A valuable and physiologically active renewable building block from castor oil. *ChemSusChem*, 2(8), 692–713. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900075>
- Vanbesien, T., Hapiot, F., & Monflier, E. (2013). Hydroformylation of vegetable oils and the potential use of hydroformylated fatty acids. *Lipid Technology*, 25(8), 175–178. <https://doi.org/10.1002/lite.201300289>

-
- Vašková, H., & Křesálek, V. (2011). Raman spectroscopy of epoxy resin crosslinking. *Recent Researches in Automatic Control - 13th WSEAS International Conference on Automatic Control, Modelling and Simulation, ACMOS'11, April*, 357–361.
- Yelchuri, V., Srikanth, K., Prasad, R. B. N., & Karuna, M. S. L. (2019). Olefin metathesis of fatty acids and vegetable oils. *Journal of Chemical Sciences*, 131(5), 1–16. <https://doi.org/10.1007/s12039-019-1615-8>
- Zhang, C., Garrison, T. F., Madbouly, S. A., & Kessler, M. R. (2017). Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. In *Progress in Polymer Science*. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009>
- Zhang, L., Luo, Y., Hou, Z., He, Z., & Eli, W. (2014). Synthesis of carbonated cotton seed oil and its application as lubricating base oil. *JAOCS, 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>
- Zheng, Jun L., Burel, F., Salmi, T., Taouk, B., & Leveneur, S. (2015). Carbonation of Vegetable Oils: Influence of Mass Transfer on Reaction Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(43), 10935–10944. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02006>
- Zia, K. M., Zia, F., Zuber, M., Rehman, S., & Ahmad, M. N. (2015). Alginate based polyurethanes: A review of recent advances and perspective. *International Journal of Biological Macromolecules*, 79, 377–387. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.04.076>
- Zou, B., & Hu, C. (2017). Synthesis of Cyclic Carbonates from Alkenyl and Alkynyl Substrates. *Chinese Journal of Chemistry*, 35(5), 541–550. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201600723>