

Síntesis y caracterización de resinas a base de aceite de linaza epoxidado y xilitol

Albarrán Preza Esthela^{1,2}, Hernández López Susana¹
Corona Becerril David², Viguera Santiago Enrique¹

¹Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA)
Facultad de Química, UAEM, Toluca, México, CP 50120.

²Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM,
Toluca, México, CP 50120.

shernandezlopez@yahoo.com

Fecha de aceptación: 19 de Agosto de 2015

Fecha de Publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En los últimos años el uso de polímeros ha generado una gran cantidad de residuos, esto ha propiciado la búsqueda de materiales alternativos, amigables con el medio ambiente, no tóxicos y biodegradables, que puedan remplazar a aquellos derivados del petróleo en la síntesis de materiales poliméricos (Abdullah y Salimon, 2010). El aceite de linaza es una excelente opción para la obtención de sustratos, debido a la cantidad de enlaces insaturados presentes en su estructura, los cuales pueden modificarse químicamente para la introducción de grupos funcionales fácilmente polimerizables. El objetivo del presente trabajo fue sintetizar y caracterizar monómeros a base de aceite de linaza epoxidado (ALE), funcionalizado con Xilitol (Xil) así como sus respectivos polímeros y la medición de sus constantes dieléctricas; las etapas del proyecto son: 1) Epoxidación del aceite de linaza, 2) Funcionalización del ALE con Xil al 50% y 100%, 3) Obtención de los polímeros reticulados (resinas) y 4) Obtención de las constantes dieléctricas de los polímeros reticulados.

Palabras clave: aceite de linaza epoxidado, xilitol, método quimioenzimático, ZnCl₂.

ABSTRACT

In recent years the use of polymers has generated a lot of waste, this has prompted the search of alternative materials, friendly with the environment, non-toxic and biodegradable, which could replace those derived from petroleum in the synthesis of polymeric materials. Linseed oil is an excellent choice for obtaining substrates, due to the number of unsaturated bonds present in its structure, which can be chemically modified to introduce easily polymerizable functional groups. The aim of this study was to synthesize and characterize epoxidized linseed oil (ALE) monomers functionalized with Xylitol (Xil) and their respective polymers and measuring their dielectric constants; the parts of the project are: 1) epoxidation of linseed oil, 2) Functionalization of ALE with Xil at 50% and 100%, 3) Obtaining crosslinked polymers (resins) and 4) Getting the dielectric constants of the crosslinked polymers.

Key words: epoxidized linseed oil, xylitol, chemoenzymatic method, ZnCl₂.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la escasez del petróleo, su alto precio y los problemas medioambientales han impulsado la búsqueda de materiales alternativos que puedan remplazar a aquellos derivados del petróleo en la síntesis de materiales poliméricos. Dentro de los recursos naturales, los aceites naturales han demostrado ser útiles para la síntesis de polímeros, son una alternativa potencial pues se trata de compuestos naturales, renovables, biodegradables y de baja toxicidad al medio ambiente, siendo además materia prima abundante de bajo costo a la que puede accederse fácilmente.

Los aceites naturales se han empleado a lo largo del tiempo como materiales de inicio para la obtención de recubrimientos, pinturas, lubricantes, jabones, tintas, etc. (Islam M. R. et al, 2014), sin embargo la modificación química de los mismos es un tema relativamente reciente que ha demostrado ser útil en la síntesis de polímeros, copolímeros y sus compositos, en donde los productos obtenidos presentan propiedades físicas y químicas similares a aquellas de los polímeros sintéticos.

Específicamente el aceite de linaza es una excelente opción para la síntesis de materiales poliméricos, es el aceite natural epoxidado más famoso, empleado como aditivo y plastificante en el procesamiento del PVC (Stemmelen M., et al., 2011). Su estructura química, la cual presenta una gran cantidad de insaturaciones, puede modificarse químicamente para introducir nuevos grupos funcionales fácilmente polimerizables. Los sitios reactivos de su estructura incluyen el grupo éster, los carbonos alílicos, el carbono alfa al grupo éster y las dobles ligaduras (Erhan S. Z et al., 2006). El grupo éster y las dobles ligaduras son los sitios reactivos más empleados para la modificación química de la estructura de los aceites naturales, siendo la epoxidación de las insaturaciones la reacción más estudiada, pues el anillo epóxico como material de inicio es la base para la introducción de distintos grupos funcionales mediante reacciones de apertura de anillo epóxico por medio de ataques nucleofílicos.

La reacción para epoxidar aceites naturales más comúnmente empleada a nivel industrial es la reacción de Prileshajev (Schuchardt U. et al., 2006), en la cual se genera un perácido haciendo reaccionar ácido acético o fórmico con peróxido de hidrógeno en presencia de un ácido fuerte mineral como el H_2SO_4 o el H_3PO_4 . El uso de un ácido mineral fuerte es considerado la principal razón de reacciones laterales que favorecen la apertura del anillo epóxico generando dioles, hidroxiésteres, estóridos y otros dímeros (Grukke E. A. et al, 1995), por lo tanto la selectividad de la reacción raramente es superior al 80%. Además causa corrosión al equipo, debe ser neutralizado y eliminado del producto. La epoxidación quimioenzimática es una alternativa a la reacción de Prilezhajev, fue llevada a cabo por primera vez por Björkling en 1990 (Björkling et al., 1990) y es una reacción relativamente reciente que tiene una gran cantidad de ventajas, emplea condiciones suaves, no requiere de la adición de un ácido mineral fuerte, exhibe una alta regio y estereoselectividad, presenta escasas reacciones laterales y una alta conversión.

Los aceites epoxidados pueden usarse como plastificantes de PVC y estabilizadores, diluyentes reactivos para pinturas, intermediarios en la producción de polioles y poliuretanos, así como componentes de lubricantes y adhesivos (Vlcek T. y Petrovic Z. S., 2006). Sin embargo también son considerados materiales de inicio para la introducción de otros grupos funcionales que pueden mejorar las propiedades anteriormente descritas. La principal reacción de funcionalización de los aceites naturales epoxidados consiste en la apertura de los anillos epóxicos mediante ataques nucleofílicos de grupos funcionales como alcoholes, aminas, tioles, ácidos, etc. En el presente proyecto se plantea llevar a cabo una reacción de funcionalización mediante la introducción del xilitol a la molécula del aceite de linaza epoxidado catalizada por $ZnCl_2$.

Los polímeros provenientes de fuentes renovables exhiben una gran cantidad de aplicaciones dentro de diversos campos industriales como espumas, elastómeros, termoplásticos, termofijos, adhesivos, recubrimientos, selladores, fibras, etc. (Liu y Erhan, 2010). Teniendo la ventaja de ser materiales

amigables con el ambiente que no ocasionaran daños tóxicos en caso de fugas accidentales o desperdicios cuyo costo de eliminación sea alto.

En el presente proyecto se llevó a cabo la búsqueda de las condiciones de reacción óptimas para la funcionalización del aceite de linaza con xilitol una vez que este fue epoxidado mediante el método quimioenzimático (reacción basada en la química verde), para en primer lugar la síntesis de los monómeros, mediante una reacción de funcionalización con xilitol, posteriormente la obtención de los polímeros reticulados (resinas) inducidos térmicamente sin la adición de algún tipo de agente reticulante o de curado y finalmente la caracterización de los mismos y la evaluación de sus constantes dieléctricas; esto último dio evidencia de la obtención de un material que pudiera ser buen candidato a poseer propiedades de conducción una vez que se hayan adicionado partículas de carbono.

METODOLOGÍA

Materiales

El aceite de linaza, el ácido oleico, la Novozima 435, el xilitol, el cloruro de zinc, el peróxido de hidrógeno, el tolueno y la N-metilpirrolidona fueron adquiridos de Sigma Aldrich. El acetato de etilo y el bicarbonato de sodio de J. K. Baker y el sulfato de magnesio anhidro de Fermont. Los reactivos se emplearon sin purificación previa a excepción del aceite de linaza el cual se hizo pasar por una columna de alúmina para eliminar el estabilizante con que es envasado.

Reacción de Epoxidación del aceite de linaza (AL)

En el presente proyecto se hizo uso del método quimioenzimático para la epoxidación de las dobles ligaduras de la estructura del aceite de linaza. Previo a la reacción de epoxidación el aceite de linaza se hizo pasar por una columna de alúmina para eliminar el estabilizante con que es envasado. Posteriormente se procedió a la reacción de epoxidación; en un vaso de precipitados de un litro se colocaron 100 mL el Aceite de Linaza (0.1 mol), tolueno como disolvente (1.1 mol) y el ácido de cadena larga; 5.71 mL (0.018 mol) de ácido oleico y se colocó en agitación mecánica a aproximadamente 450 rpm. Posteriormente se adicionaron 7 g de Novozima al vaso de precipitados y se fueron agregando gota a gota (una gota cada 2-3 segundos) 80 mL (2.6 mol) de peróxido de hidrógeno al 30% manteniendo la agitación mecánica a un intervalo de temperatura de 42-44 °C; la reacción se mantuvo bajo estas condiciones por 24 horas.

Una vez terminada la reacción se dejó enfriar el producto a temperatura ambiente y se filtró la enzima con un embudo de fibra de vidrio y papel filtro pues es reutilizable; las aguas madres se diluyeron con acetato de etilo y se extrajeron en un embudo de separación con una solución de bicarbonato de sodio al 5% para eliminar el catalizador y el ácido graso libre. La fase orgánica se recuperó y se colocó en agitación con sulfato de magnesio anhidro por una hora para eliminar cualquier traza de agua presente, el sulfato de magnesio anhidro se filtró con un embudo de fibra de vidrio y se recuperó y concentró la fase orgánica eliminando el disolvente a presión reducida, finalmente se guardó el producto de reacción en un desecador al vacío a completa sequedad para posterior caracterización.

El producto obtenido fue de consistencia aceitosa y de un color ligeramente amarillo, la reacción fue cuantitativa, el producto fue caracterizado por las técnicas de ^1H y ^{13}C RMN, FT-IR y DSC-TGA, se obtuvo un porcentaje de epoxidación de 98.6%.

Reacción de Funcionalización del ALE con xilitol

Para las reacciones de funcionalización del ALE con xilitol se ensayaron una serie de condiciones de reacción, variando cantidad de catalizador, tiempo y temperatura de reacción. La Tabla 1 presenta las condiciones óptimas para la funcionalización del ALE con xilitol al 50 y 100%.

Tabla 4. Condiciones de reacción para la funcionalización del ALE con xilitol al 50 y 100%

Porcentaje de Funcionalización	Condiciones óptimas de Xilolatación.
50%	Catalizador = 1.5×10^{-3} mol Relación Xil : ALE = 2:1 Temperatura = 75°C Tiempo = 4:30 horas
100%	Catalizador = 1.5×10^{-3} mol Relación Xil : ALE = 2:1 Temperatura = 75°C Tiempo = 24 horas

El procedimiento consistió de manera general en colocar en un matraz bola de 50 mL la cantidad respectiva de ALE, catalizador y disolvente, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 15 minutos, posteriormente se agregó la cantidad de xilitol correspondiente y se mantuvo la reacción a esas condiciones por el tiempo establecido. La funcionalización de los productos se evidenció por las caracterizaciones espectroscópicas de FT-IR y ^1H RMN de los cuales fueron obtenidos los porcentajes de xilolatación. una vez terminada la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se adicionó acetato de etilo al producto para disolverlo; se trasvasó a un embudo de separación y se extrajo tres veces con una solución saturada de bicarbonato de sodio y cloruro de sodio, la fase orgánica se recuperó en un vaso de precipitados de 250 mL y se mantuvo en agitación por una hora con sulfato de magnesio anhidro hasta completa sequedad, se filtró y se trasvasó a un matraz bola de 100 mL, el producto se concentró a presión reducida y se almacenó al vacío en un desecador. Los productos obtenidos fueron aceites viscosos de color amarillo, siendo el de mayor porcentaje de funcionalización de un color más oscuro y mayor viscosidad. Los rendimientos de reacción se encontraron alrededor del 90%.

Se analizó el efecto de las condiciones de reacción en las reacciones de funcionalización llevando a cabo series de 5 reacciones diferentes en donde se probaron diferentes cantidades de catalizador, tiempo y temperaturas de reacción. En la tabla 2 se pueden observar las condiciones empleadas para dicho fin.

Tabla 5. Condiciones de reacción para evaluar el efecto de las variables en la funcionalización

Serie Catalizador	Condiciones a evaluar	Parámetros fijos
Serie Catalizador	3.7×10^{-4} , 5.1×10^{-4} , 7.3×10^{-4} , 1.1×10^{-3} y 1.5×10^{-3} (mol).	Temperatura 75°C Tiempo 24 horas.
Serie Tiempo	4, 8, 16, 20 y 24 horas.	Temperatura 75°C Catalizador 1.5×10^{-3} (mol).
Serie Temperatura	55, 65, 75, 85 y 95 °C	Tiempo 24 horas. Catalizador 1.5×10^{-3} (mol).

Mediante las técnicas de ^1H RMN y FT-IR fue posible observar el seguimiento de las reacciones y obtener los porcentajes de funcionalización en cada uno de los productos de reacción.

Obtención de reticulados

Una vez obtenidos los monómeros funcionalizados con xilitol se procedió a la obtención de los polímeros correspondientes. El producto funcionalizado al 50% no requirió de una preparación previa de la muestra, se hicieron reaccionar las moléculas de xilitol presentes en la estructura con los anillos epóxicos remanentes de la misma, sin embargo para la muestra funcionalizada al 100% fue necesario conocer la cantidad de xilitol presente y calcular la cantidad de anillos epóxicos necesarios para su completa reticulación, de tal forma que se realizó una mezcla equimolar de ALE-100% y ALE. Se determinaron las condiciones de reticulación mediante análisis de DSC-TGA; las reticulaciones se siguieron por FT-IR.

A continuación se observan las condiciones de reticulación para ambos productos de funcionalización.

Tabla 6. Condiciones de reticulación de los monómeros funcionalizados

Muestra	Condiciones de reticulación.
ALE funcionalizado al 50%	170°C / 2h 30 min
ALE + ALE funcionalizado al 93% (mezcla equimolar)	200°C / 1h 30 min.

Una vez obtenidas las condiciones óptimas de reticulación estas se extrapolaron a un horno eléctrico programable y se reticularon las muestras en un sistema que consistía en dos placas de vidrio de 1.5 x1.5 cm que cubrían al monómero. Finalmente se midieron las constantes dieléctricas de los reticulados mediante un capacitor de placas paralelas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Reacción de Epoxidación del aceite de linaza (AL)

Se llevó a cabo efectivamente la epoxidación mediante el método quimioenzimático con un porcentaje de conversión del 98.6%, la Figura 1 muestra el esquema de reacción para la epoxidación quimioenzimática.

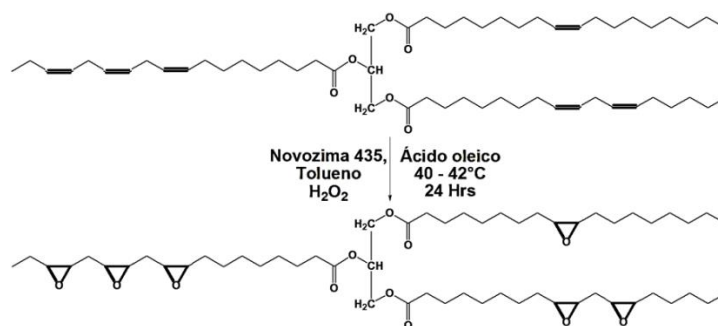


Figura 11. Reacción de epoxidación quimioenzimática para el aceite de linaza

En la Figura 2 puede observarse la comparación de los espectros de ^1H RMN del aceite de linaza epoxidado y del sin epoxidar. como puede observarse en la Figura 2, los espectros de ^1H RMN del aceite de linaza sin epoxidar y el epoxidado presentan ciertas diferencias, en primer lugar la señal correspondiente a hidrógenos olefínicos que se encontraba en δ 5.34 ppm se ha recorrido a campos bajos y ha disminuido su integración de 6.68 a 0.20, así también la señal en δ 2.90 ppm correspondiente

a hidrógenos alílicos entre dobles ligaduras disminuye su integración en el espectro del ALE de 3.45 a 1.45; adicional a lo anterior se observa la aparición de las señales en 3.1(Z) ppm, 2.9(X) ppm y 1.5(Y) ppm correspondientes a hidrógenos de metilenos entre dos anillos epóxicos, hidrógenos en los carbonos que forman un anillo epóxico e hidrógenos de metilenos adyacentes a anillos epóxicos respectivamente. Lo anterior da evidencia de la obtención del producto epoxidado deseado en un alto porcentaje de conversión.

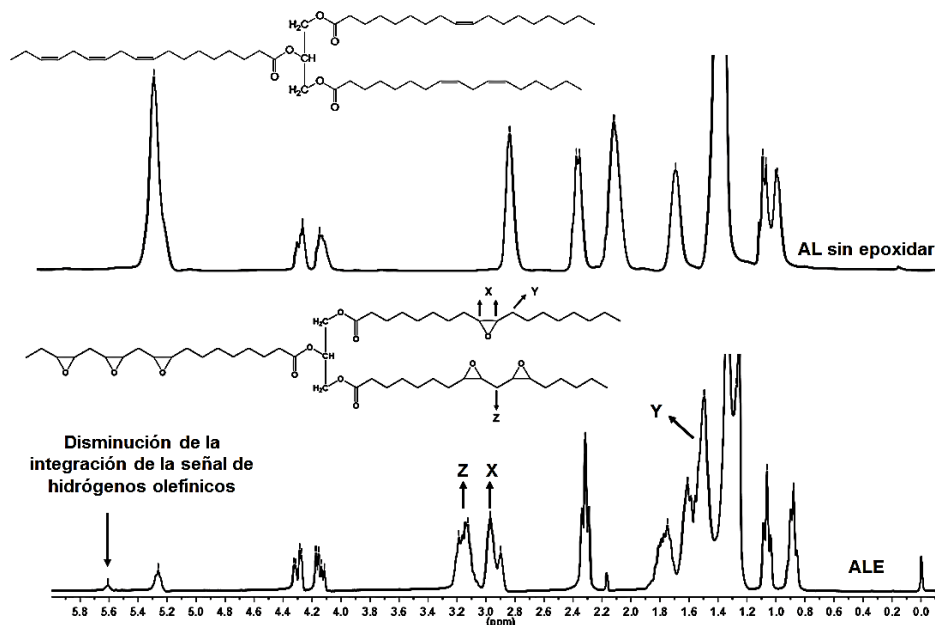


Figura 12. Comparación de los espectros de ^1H RMN del AL sin epoxidar y el ALE

La Figura 3 muestra los espectros de FT-IR del compuesto epoxidado y del aceite de linaza sin epoxidar puede observarse que desaparecen las señales correspondientes a las vibraciones de dobles ligaduras en 3008.98 cm^{-1} ($=\text{C-H}_{\text{st}}$), 1693.50 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}_{\text{st}}$) y 717.52 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C-H}_{\text{doo}}$) del ALC en el producto ya epoxidado, en donde además se observa una señal correspondiente a las vibraciones del anillo epóxico en 821 cm^{-1} . Es importante observar que ambos espectros comparten las señales correspondientes a metilos y metilenos en 2922.16 cm^{-1} (CH_3_{st}), 2852.72 cm^{-1} (CH_2_{st}), 1456.26 cm^{-1} (CH_2_{δ} y $\text{CH}_3_{\delta_{\text{as}}}$) y 1386.82 cm^{-1} ($\text{CH}_3_{\delta_{\text{sy}}}$); además de la señal correspondiente a las vibraciones del carbonilo de un éster en 1743.65 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}_{\text{st}}$) y 1155.36 cm^{-1} (C-O_{st}).

La Figura 4 muestra los termogramas de DSC y TGA del aceite de linaza epoxidado y del aceite de linaza sin epoxidar. En el TGA podemos observar la T10 de los productos, además puede observarse la mayor estabilidad del ALC con respecto al ALE debido a la mayor reactividad de los anillos epóxicos. En el DSC puede observarse la presencia de la curva exotérmica de la apertura de anillo epóxico en el ALE a diferencia del ALC.

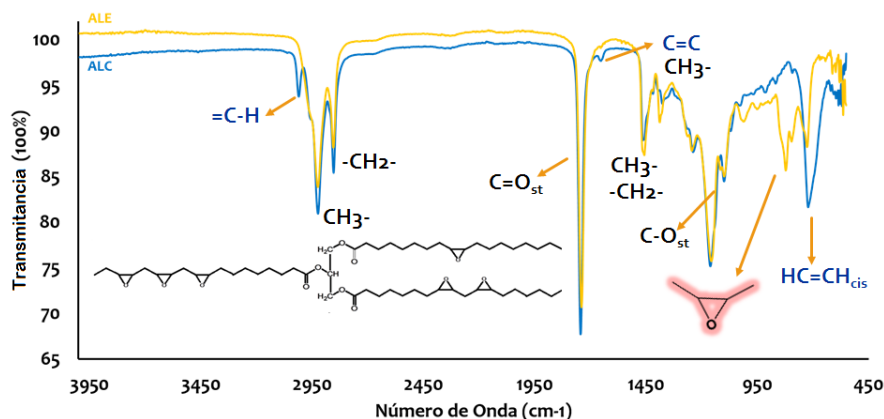


Figura 13. Espectros de FT-IR del aceite de linaza epoxidado y el aceite de linaza sin epoxidar

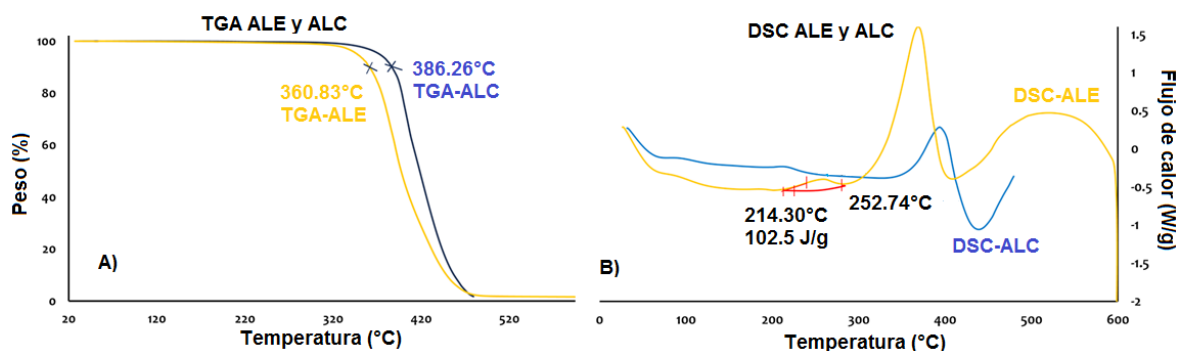


Figura 14. Termogramas TGA (A) y DSC (B) del ALE y ALC

Reacción de Funcionalización del ALE con xilitol

La Figura 5 muestra el esquema de la reacción de funcionalización la cual se lleva a cabo mediante un ataque nucleofílico por parte de los hidroxilos primarios del xilitol al anillo epóxico del aceite de linaza epoxidado.

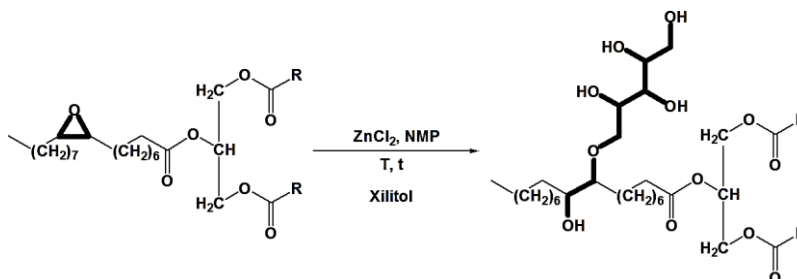


Figura 15. Ejemplo de reacción de funcionalización del ALE con Xilitol en una de las cadenas del aceite

La Figura 6 muestra los espectros de ^1H RMN de los productos funcionalizados al 50 y 93%, como puede observarse en ambos espectros se conservan las señales correspondientes a la estructura del aceite de linaza ya anteriormente descritas (el metino y metileno del centro de glicerol, los metilos y metilenos de las cadenas de ácidos grasos, así como los hidrógenos α y β al carbonilo del éster). La principal diferencia se observa en las señales presentes a δ 2.9 – 3.2 ppm correspondientes a los hidrógenos de los carbonos que forman a los anillos epóxicos, en el caso del producto funcionalizado al 50% se observa que a diferencia del producto completamente epoxidado estas señales han disminuido pero para el producto funcionalizado al 93% estas señales ya no son perceptibles. Así mismo la señal simple en δ 2.84 ppm correspondiente a los hidrógenos de los carbonos que antes formaban el anillo epóxico y ahora están unidos al Xilitol y la señal triple presente en δ 3.38 ppm de los hidrógenos correspondientes a la cadena de Xilitol así como los hidroxilos del mismo en δ 3.5-4.00 ppm aumentan su integración del producto funcionalizado al 50% al funcionalizado al 93%.

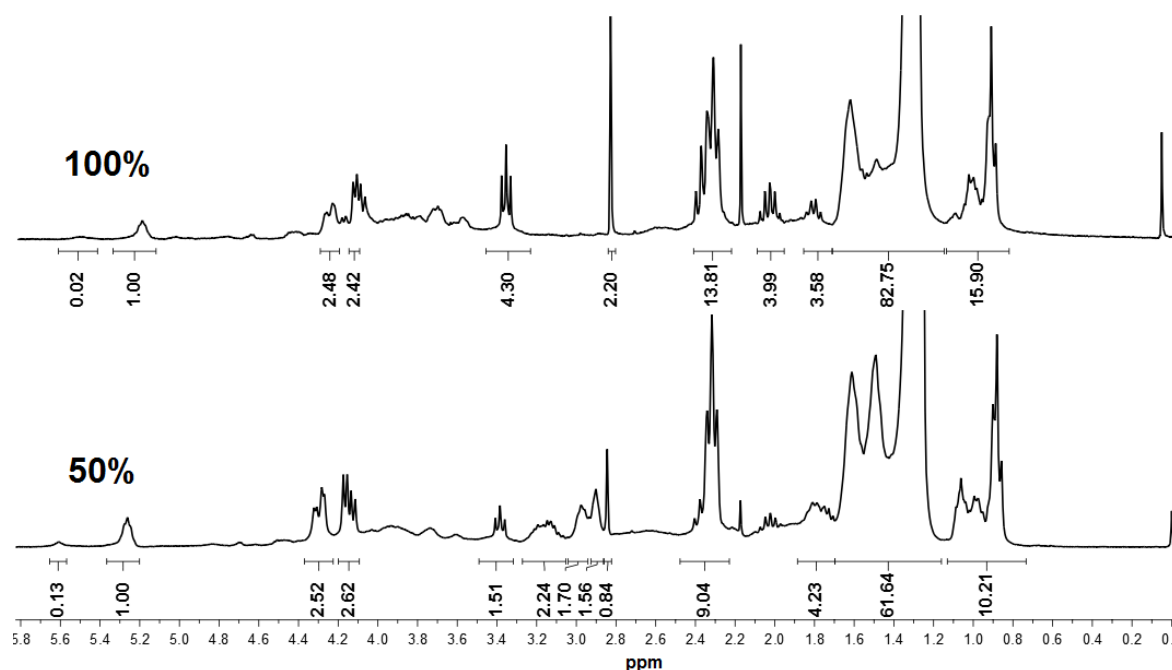


Figura 16. Espectros de ^1H RMN de los productos de funcionalización al 50 y 100%

La Figura 7 muestra el efecto de las condiciones de reacción en la funcionalización, puede observarse que conforme se aumentan las cantidades de catalizador y los tiempos de reacción aumenta la funcionalización siendo el efecto del catalizador es más marcado. Para la temperatura se observa que aumenta la funcionalización conforme se aumenta la temperatura hasta los 75°C , a mayores temperaturas se disminuye poco a poco la funcionalización posiblemente debido a reacciones laterales de apertura de anillo epóxico.

Como anteriormente se mencionó los monómeros funcionalizados al 50 y 100% se reticularon en un horno eléctrico programable, una vez que se encontraron las condiciones óptimas de reticulación mediante barridos de DSC-TGA (T.A – $550^\circ\text{C}/10^\circ\text{C} \times \text{min}$), las reticulaciones se verificaron por FT-IR, el producto reticulado derivado del funcionalizado al 50% resulto ser un producto altamente viscoso color amarillo oscuro, mientras que el producto derivado del funcionalizado al 93% fue un sólido duro color café oscuro capaz de desprenderse en forma de película e insoluble en disolventes orgánicos. Una

vez obtenidos los reticulados, se midieron las constantes dieléctricas de los productos mediante un capacitor de placas paralelas.

La Tabla 4 nos muestra los resultados de las constantes dieléctricas obtenidas para ambos productos, puede observarse que las constantes dieléctricas de ambos productos de funcionalización son superiores al del ALE puro, con lo que se verifica que la funcionalización aumenta esta propiedad en los productos. La constante dieléctrica del reticulado al 50% es superior debido a las características físicas del producto, siendo un producto viscoso hay mayor movilidad de los grupos polares que se orientan con mayor facilidad.

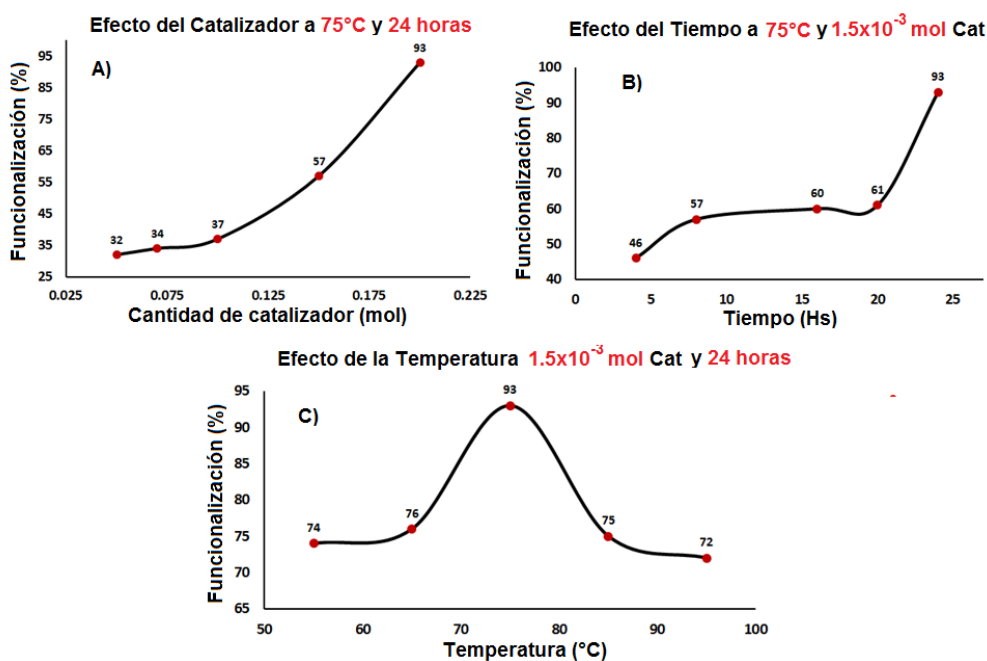


Figura 17. Efecto del catalizador (A), tiempo (B) y temperatura (C) en las reacciones de funcionalización

Tabla 4. Constantes dieléctricas de los productos reticulados.

Muestra	Constantes dieléctricas (ϵ)
ALE funcionalizado al 50%	6.6
ALE + ALE funcionalizado al 93% (mezcla equimolar)	3.5
ALE puro	2.4

CONCLUSIONES

Se logró efectivamente la epoxidación del aceite de linaza con un porcentaje de conversión del 98.6% mediante el método quimioenzimático. Las condiciones de reacción a las que se obtuvo el 50% de funcionalización fueron 75°C, una relación molar 1:2 de ALE: Xil, 1.5x10⁻³ mol de ZnCl₂ por 4-5 horas. Para el 93%, la reacción requirió 24 horas bajo las mismas condiciones descritas. Se observó que aumenta la funcionalización conforme aumenta la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción; con

la temperatura hay aumento de funcionalización hasta los 75°C pero a mayores temperaturas la funcionalización comienza a disminuir probablemente debido a que a temperaturas más altas se inducen reacciones colaterales. Las condiciones óptimas de reticulación fueron 170°C/2h-30min para el monómero funcionalizado al 50% y 200°C/1h-30min para el funcionalizado al 93%. Las constantes dieléctricas de los polímeros reticulados fueron de 6.6 para el funcionalizado al 50% y de 3.5 para polímero con funcionalización al 93%. El valor superior de la constante dieléctrica del polímero del ALE al 50% con respecto al polímero del ALE al 93% se debe a una mayor libertad de movimiento de los grupos polares de la estructura que se orientan con mayor facilidad.

REFERENCIAS

- Abdullah B. M. y Salimon J. (2010). Epoxidation of Vegetable Oils and Fatty Acids: Catalysts, Methods and Advantages. *Journal of Applied Sciences*. 10(15): 1545-1553.
- Biswas A., Adhvaryu A., Gordon H. S., Erhan S. Z. y Willett J. L. (2005). Synthesis of Diethylamine-Functionalized Soybean Oil. *J. Agric. Food Chem.* 53: 9485-9490.
- Blörkling F., Godtfredsen S. E. y Kirk O. (1990). Lipase-mediated Formation of Peroxycarboxylic Acids used in Catalytic Epoxidation of Alkenes. *J. Chem. Soc. Commun.*, 0/02757J 1301-1303.
- Erhan S. Z. y Adhvaryu A. (2002). Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants. *Industrial Crops and Products*. 15: 247-254.
- Erhan S. Z., Sharma B. K. y Adhvaryu A. (2006). Synthesis of Hydroxy Thio-ether Derivatives of Vegetable Oil. *J. Agric. Food Chem.*, 54: 9866-9872.
- Erhan S. Z., Sharma B. K., Liu Z. y Adhvaryu A. (2008). One-pot Synthesis of Chemically Modified Vegetable Oils. *J. Agric. Food Chem.* 56: 3049-3056.
- Galbis J. A., Alla A., Hakkou K., Zamora F., Martínez de Ilarduya A. y Muñoz-Guerra S. (2005). Poly (butylene terephthalate) Copolyesters Derived from L-Arabinitol and Xylitol. *Macromolecules*, 39: 1410-1416.
- Gulke E. A., Rangarajan B., Havey A. y Culnan P. D. (1995). Kinetic Parameters of a Two-Phase Model for *in situ* Epoxidation of Soybean Oil. *JAOCS*, 72: 1161-1168.
- Guo A., Cho Y. y Petrovic Z. S. (2000). Structure and Properties of Halogenated and Nonhalogenated Soy-Based Polyols. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38: 3900-3910.
- Islam M. R., Beg M. D. H. y Jamari S. S. (2014). Development of Vegetable-Oil-Based Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 131: 40787
- Lin B., Yang L., Dai H. y Yi A. (2008). Kinetic Studies on Oxirane Cleavage of Epoxidized Soybean Oil by Methanol and Characterization of Polyols. *J Am Oil Chem Soc.*, 85: 113-117.
- Liu Z. S., Erhan J., Xu J. y Calvert P. D. (2002). Development of Soybean Oil-Based Composites by Solid Freeform Fabrication Method: Epoxidized Soybean Oil with Bis Or Polyalkylamine Curing Agents System. *Journal of Applied Polymer Science*. 85: 2100-2107.
- Liu Z. y Erhan S. (2010). Ring-Opening Polymerization of Epoxidized Soybean Oil. *J. Am. Oil Chem Soc.* 87: 437-444.

Petrovic S. Z., Zlatanovic A. y Dusek K. (2002). Structure and Properties of Triolein-Based Polyurethane Networks. *Biomacromolecules*, 3: 1048-1056.

Petrovic Z. S., Gou A. y Zhang W. (2000). Structure and Properties of Polyurethanes Based on Halogenated and Nonhalogenated Soy-Polyols. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38: 4062-4069.

Petrovic Z. S., Sinadinovic-Fiser S. y Jankovic M. (2001). Kinetics of *in situ* Epoxidation of Soybean Oil in Bulk Catalyzed by Ion Exchange Resin. *JAOCS* 78: 725-731.

Stemmelen M., Pessel F., Lapinte V., Caillol S., Habas J.-P. y Robin J.-J. (2011). A Fully Biobased Epoxy Resin from Vegetable Oils: From the Synthesis of the Precursors by Thiol-ene Reaction to the Study of the Final Material. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49: 2434-2444.

Schuchardt U., Teixeira S. y Sepulveda J. (2007). Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General* 318: 213-217.

Vlcek T. y Petrovic Z. S. (2006). Optimization of Chemoenzymatic Epoxidation of Soybean Oil. *JAOCS*, 83: 247-252.