



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**VITRÍMEROS EPOXI DE BASE BIOLÓGICA
AMPLIACION Y PROFUNDIZACION DEL CONOCIMIENTO**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO DE ALIMENTOS**

PRESENTA

CÉSAR NELSON NIÑO DE GUZMÁN DÍAZ



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX.
2020**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Contenido

1. INTRODUCCIÓN	6
2. OBJETIVO.....	7
3. MARCO TEÓRICO.....	7
3.1. LAS RESINAS EPOXI.....	7
3.2. BISFENOLES PARA LA ELABORACIÓN DE RESINAS EPOXI.....	10
3.3. SOLVENTES USUALMENTE UTILIZADOS EN RESINAS EPOXI.....	11
3.4. PIGMENTOS DE RESINAS EPOXI	11
3.5. SÍNTESIS DE BISFENOL A	11
3.6. SINTESIS DE RESINA EPOXI	12
3.7. CURADO DE RESINAS EPOXI	15
3.8. PRINCIPALES AGENTES DE CURADO	17
3.8.1. AMINAS	17
3.8.2. AMIDAS	18
3.8.3. FENOLES	19
3.8.4. POLIURETANOS.....	19
3.8.5. ÉSTERES	20
3.8.6. ANHIDRIDOS	21
3.8.7. LA RESINA EPOXI	22
3.9. PESO MOLECULAR DE LAS RESINAS EPOXI.....	22
3.10. USO DE RESINAS EPOXI.....	23
3.10.1. LATAS DE ALIMENTOS.....	23
3.11. EVOLUCIÓN DE LAS RESINAS EPOXIS	24
3.12. VENTAJAS DE LAS RESINAS EPOXI	25
3.13. DESVENTAJAS DE LAS RESINAS EPOXI.....	25
4. PROBLEMÁTICAS QUE ENFRENTAN ACTUALMENTE LAS RESINAS EPÓXI.....	25
4.1. EL PROBLEMA DEL RECICLADO DE LAS RESINAS EPOXIS	25
4.2. LA TOXICIDAD DEL BISFENOL A EN LAS RESINAS EPOXIS	26
4.3. LA PRODUCCIÓN DE BISFENOL A NO ES RENOVABLE.....	27
4.4. LA TENDENCIA HACIA UNA ECONOMÍA CIRCULAR.....	27
4.5. LA DEGRADACIÓN DE LAS RESINAS EPOXIS.	28
5. SOLUCIONES A LAS PROBLEMÁTICAS DE LAS RESINAS EPOXI	28
5.1. ENFOQUE PARA DEGRADAR LAS RESINAS EPOXIS.	28

5.2.	TERMOPLÁSTICOS Y TERMOESTABLES	29
5.2.1.	EVOLUCIÓN DE LOS TERMOESTABLES	31
5.2.2.	LAS REDES ADAPTABLES COVALENTES (CAN).....	32
5.2.3.	LA APARICIÓN DE LOS VITRÍMEROS.....	33
5.2.4.	CATEGORÍAS DE POLÍMEROS SEGÚN SU RESPUESTA A LA TEMPERATURA O AL DISOLVENTE.	33
6.	REVISIÓN CRTÍTICA DE VITRÍMEROS	35
7.1.	DEFINICIÓN DE LOS VITRÍMEROS.....	35
7.2.	EL CONTROL CATALÍTICO DE LA TRANSICIÓN VÍTREA DE VITRÍMERO ...	38
7.3.	LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN PARA FORMACIÓN DE RESINAS EPOXI 40	
7.4.	LA REACCIONES SECUNDARIAS Y LA TRANSESTERIFICACIÓN PARA FORMACIÓN DE RESINAS EPOXI	40
7.5.	LA IMPORTANCIA DE LAS REACCIONES DE TRANSETERIFICACIÓN EN LOS VITRÍMEROS EPOXI.....	42
7.6.	LA EXPLOSIÓN LITERARIA DE LOS ÚLTIMOS 10 AÑOS SOBRE VITRÍMEROS EPOXI43	
7.7.	CLASIFICACIÓN DE VITRÍMEROS.....	43
7.7.1.	TRANSESTERIFICACIÓN	44
7.7.2.	QUÍMICA DEL AZUFRE	46
7.7.3.	METATESIS DE OLEFINAS	47
7.7.4.	ALCOXIAMINAS	48
7.7.5.	INTERCAMBIO IMINA Y URETANO VINÍLOGO.....	49
7.7.6.	INTERCAMBIO UREA / URETANO	50
7.7.7.	INTERCAMBIO DE SILOXANO	52
7.7.8.	INTERCAMBIO DE ESTER BORÓNICO.....	53
7.8.	VITRÍMEROS EPOXI.....	55
7.8.1.	LOS VITRÍMEROS EPOXI BASADOS EN TRANSESTERIFICACIÓN.....	55
7.8.2.	VITRÍMEROS EPOXI DE BISFENOL A BASADOS EN TRANSESTERIFICACIÓN	55
7.8.3.	LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA.....	56
7.8.4.	SOSTENIBILIDAD Y LOS VITRÍMEROS EPOXI DE BASE BIOLÓGICA	56
7.9.	VITRÍMEROS EPOXI DE BASE BIOLÓGICA DERIVADOS DEL ÁCIDO PROCATÉQUICO.....	57
7.9.1.	EL ÁCIDO PROCATÉQUICO	57

7.9.2.	SÍNTESIS DE VITRÍMEROS EPOXI DE DERIVADO DE ÁCIDO PROTOCATÉQUICO.....	59
7.9.3.	ANÁLISIS DE VITRÍMEROS EPOXI DE DERIVADO DE ÁCIDO PROTOCATÉQUICO.....	60
7.9.3.1.	ANÁLISIS DSC PARA EL CURADO CON DIFERENTE CANTIDAD DE CATALIZADOR	60
7.9.3.2.	VALIDACIÓN DE FIN DE CURACIÓN: ANÁLISIS FT-IR.....	61
7.9.3.3.	RESISTENCIA A SOLVENTES.....	62
7.9.3.4.	ANÁLISIS DSC PARA EL CURADO CON DIFERENTE CANTIDAD DE EPOXI/ANHÍDRIDO	62
7.9.3.5.	ANÁLISIS DMA PARA DETERMINAR EL TG CON DIFERENTES CANTIDADES DE EPOXI/ANHÍDRIDO.....	64
7.9.3.6.	ANÁLISIS RESISTENCIA TÉRMICA CON DIFERENTES CANTIDADES DE EPOXI/ANHÍDRIDO	64
7.9.3.7.	ENSAYOS DE TRACCIÓN.....	66
7.9.3.8.	RELAJACIÓN AL ESFUERZO Y LA RECICLABILIDAD	66
7.9.3.9.	DEGRADABILIDAD DE VITRÍMEROS EPOXI A BASE DE ÁCIDO PROTOCATECUICO.....	69
7.10.	VITRÍMEROS EPOXI DE BASE BIOLÓGICA DERIVADOS DE LA VAINILLINA	70
7.10.1.	LA VAINILLINA	70
7.10.2.	LA UTILIDAD DE LA VAINILLINA PARA LOS VITRÍMEROS	70
7.10.3.	SÍNTESIS DE VITRÍMEROS EPOXI DE DERIVADO DE LA VINILLINA	71
7.10.4.	ANÁLISIS DE VITRÍMEROS EPOXI DE DERIVADO DE VAINILLINA.....	72
7.10.4.1.	CONFIRMACIÓN DEL MONOMERO VAN-Ep: ANÁLISIS FT-IR Y NMR 72	
7.10.4.2.	CARACTERIZACIÓN DE CURADO DE VITRÍMERO VAN-Ep/IPDA.....	72
7.10.4.3.	ANÁLISIS DE PROPIEDADES TÉRMICAS POR EL MÉTODO DSC/DMA Y TGA DE VITRIMEROS CURADOS	74
7.10.4.4.	ANÁLISIS DE PROPIEDADES DINÁMICO MECÁNICAS DE VITRIMEROS CURADOS	75
7.10.4.5.	RELAJACIÓN AL ESFUERZO TÉRMICO DE VAN-EP / IPDA	76
7.10.4.6.	CAPACIDAD DE REPROCESAMIENTO DE VAN-EP / IPDA	77
7.10.4.7.	DEGRADACIÓN QUÍMICA DE VITRÍMEROS VAN-EP / IPAD	79
8.	CONCLUSIONES	80
9.	BIBLIOGRAFÍA.....	82

10. GLOSARIO.....97

1. INTRODUCCIÓN

La industria de recubrimientos interiores de latas de envases para alimentos actualmente encuentra grandes retos. Entre estos se encuentran:

- ✓ Sustituir el componente de bisfenol A de los recubrimientos epoxi para evitar su toxicidad [6-25].
- ✓ Lograr un recubrimiento que tenga las propiedades iguales o mejores a las que proporciona el bisfenol A [13, 205, 209, 224].
- ✓ Lograr recubrimientos sin bisfenol A de alto rendimiento y alta capacidad de reprocesamiento [13, 209, 225-229].
- ✓ Lograr que los recubrimientos que sean reciclables [13, 29, 30, 209].
- ✓ Lograr obtener recubrimientos que sean sustentables [4, 13, 139, 174, 181, 204, 209] e integración a la economía circular [26-28].

Dado estos grandes retos, los vitrímeros son uno de los campos más investigados en los últimos años, dado que brindan propiedades de estabilidad mecánica y térmica similares a los polímeros termoestables y pueden reciclarse mediante prensas físicas en caliente y termo-formarse como sucede con los termoplásticos.

Dentro de los vitrímeros, los epoxis son los más prometedores porque son fáciles de sintetizar y son muy duraderos, en su mayoría se basan en bisfenol A, por lo cual no son renovables y son relativamente tóxicos para los seres humanos.

En años recientes se ha descubierto que la biomasa aromática puede reemplazar al bisfenol A comercial como materia prima de los vitrímeros epoxi, sin embargo, normalmente es difícil lograr un alto rendimiento y capacidad de reprocesamiento al mismo tiempo [13].

A partir materias primas de base biológica se ha logrado obtener avances en productos de alto rendimiento que ofrecen artículos reprocesables con propiedades térmicas y mecánicas superiores a las resinas epoxis comerciales a base de bisfenol A [13].

Algunos de estos vitrímeros epoxi de base biológica también pueden reprocesarse con una eficiencia extremadamente alta, superiores al 90% en contenido de gel [13, 148, 209] y degradarse en soluciones básicas, con lo cual pueden utilizarse como alternativas renovables y fáciles de eliminar.

En esta revisión se hablará de un vitrímero epóxico de base biológica con publicación en el 2020 con resultados de análisis y características muy prometedoras de resistencia térmica, mecánica, rendimiento, reprocesado y degradación, obtenido a partir del Ácido Proto-catéquico, el cual se puede obtener a partir de la fermentación de macromoléculas como la lignina [13]. También se hablará de otro vitrímero derivado de la vainillina cuyo análisis fue publicado en el año 2019, el cual se puede obtener de la lignina [209].

Los vitrímeros epoxi de base biológica derivados del Ácido Proto-catéquico muestran propiedades mecánicas y térmicas mucho mejores a las de bisfenol A sin importar las proporciones de epoxi / anhídrido. Además, a diferencia de otros vitrímeros epoxi de base biológica que no pueden cumplir con los requisitos de rigidez y reciclaje al mismo tiempo, los vitrímeros epoxi derivados del Ácido Proto-catéquico exhiben una resistencia térmica y una resistencia mecánica aún mejores, permiten reprocesar las resinas epóxicas recicladas mediante prensado mecánico en caliente y degradarse en soluciones básicas [13]. También se analiza el vitrímero derivado de la vainillina donde se aprovecha la formación de grupos imina para facilitar su reprocesamiento, degradación y muy buena resistencia mecánica [209].

Los resultados indican que los vitrímeros epoxi renovables pueden reemplazar las resinas epóxicas de bisfenol A comerciales y lograr su aplicación práctica en la industria de los recubrimientos interiores para envases de alimentos, pero también para muchos plásticos y recubrimientos con base en monómeros de estructuras epóxicas con bisfenol A.

2. OBJETIVO

Hace 10 años apareció el concepto de vitrímeros y desde entonces se ha generado una explosión literaria y muchas expectativas por sus posibles propiedades termoestables pero con capacidad de reprocesamiento y reciclado. En estos años también se suma el requerimiento de sustituir el bisfenol A como materia prima de las resinas epoxi por compuestos que permitan lograr su sostenibilidad y evitar su toxicidad. Pero lograr un vitrímero con estas características iguales o superiores a las actuales resinas epoxi representa un gran reto para lograr un buen rendimiento y que sea aplicable industrialmente. En los años 2019 y 2020 se han publicado artículos científicos donde se logran resultados sorprendentes que darán pie al impulso de esta tecnología de resinas de vitrímeros de base biológica. El presente trabajo tiene como objetivo realizar una revisión de las resinas epoxi comerciales actuales, procesos de curado, usos, ventajas y desventajas, problemáticas que enfrentan, soluciones a estas problemáticas, la definición de vitrímeros y como brindan solución a las problemáticas actuales, la importancia de las reacciones de esterificación, clasificación de vitrímeros y los resultados obtenidos con los vitrímeros epoxi de base biológica como el ácido proto-catéquico y la vainillina.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. LAS RESINAS EPOXI

Las resinas epoxi son resinas termo-endurecibles que contienen dos o más grupos epóxido (oxirano) por molécula. Se obtuvieron comercialmente por primera vez hace más de 40 años por condensación de epiclorhidrina (n.o CAS 106-89-8) y bisfenol A (n.o CAS 80-05-7), que produce éteres diglicídicos de bisfenol A (BADGE) de diversos

grados de condensación, dependiendo de las condiciones de reacción y la relación molar de los reactivos [1].

Los tres principales productores comerciales de resinas epoxi son Dow Chemical, Shell y CibaGeigy, que juntas representan aproximadamente el 70% de la capacidad de producción mundial [1].

La resina epoxi fueron desarrolladas en 1938 por el químico Pierre Castan en Suiza. Ya en el año 1989, se habían producido 137.000 toneladas de resinas epoxi en Japón, y estas se han utilizado en una amplia gama de campos, como pinturas, electricidad, ingeniería civil, y uniones como adhesivos y recubrimientos. Esto se debe a que la resina epoxi tiene una excelente propiedad de unión y después del curado tiene excelentes propiedades de resistencia mecánica, resistencia química y aislamiento eléctrico. Además, la resina epóxica puede tener varias propiedades diferentes dado es combinado y curado con varios agentes de curado [2].

Las resinas epóxicas son compuestos sintéticos con diferentes grados de polimerización; su peso molecular varía desde productos prácticamente monoméricos en estado líquido hasta polímeros sólidos de varios miles de unidades de masa.

Se caracterizan por poseer en su estructura, además de otros grupos funcionales, la función epóxido (oxirano); el anillo epoxídico puede estar presente como grupo glicidilo o como anillo intramolecular en algunas resinas especiales [3]. Los grupos se pueden observar en la Figura 1.

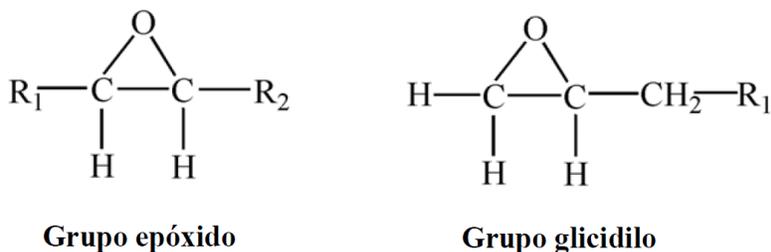
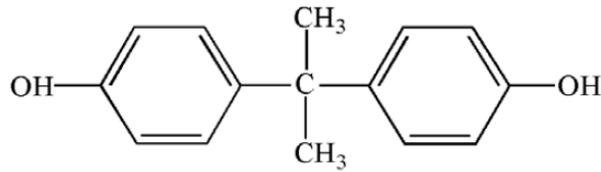
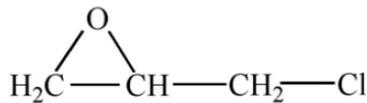


Figura 1: Grupos funcionales de resinas Epoxis [3].

La mayor producción de las resinas epóxicas se obtienen a partir del bisfenol A (difenilol propano) por reacción con la epiclorhidrina; logrando que se obtenga una molécula con grupos funcionales óxido de etileno generalmente en los extremos y eventualmente grupos hidroxilo que confieren polaridad y capacidad para el entrecruzamiento en la cadena [3]. En la Figura 2 se pueden observar las materias primas de las resinas epóxicas:



Bisfenol A



Epiclorhidrina

Figura 2: Materias primas empleadas en la elaboración de las resinas epóxicas [3].

Las resinas epóxicas más comunes se producen a partir del bisfenol A y también del bisfenol F; sin embargo, también pueden emplearse poli-alcoholes alifáticos como la glicerina en reemplazo del aromático bisfenol. En todos los casos, la reacción involucra la epichlorhidrina en la síntesis de la resina epóxica [3]. En la Figura 3 se puede observar la reacción de síntesis del diepoxi.

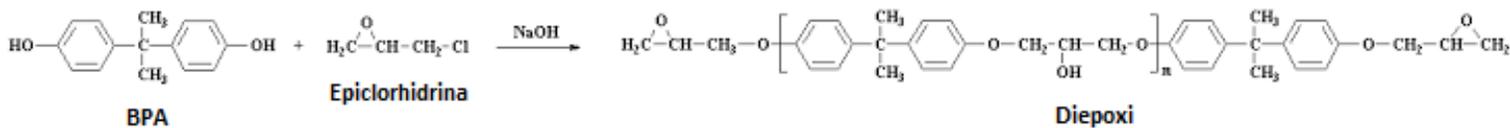


Figura 3: Síntesis de resina epóxica (diepoxi) a partir de bisfenol A y epichlorhidrina. En esta reacción se pueden formar resinas epóxicas o pre-polímeros con n de hasta 25 unidades [4].

El grado de polimerización determina el tipo de resina. Las resinas líquidas y semisólidas presentan bajo peso molecular, reducido punto de fusión y alta solubilidad en aromáticos; por su parte, y las resinas sólidas exhiben muy alto peso molecular, elevado punto de fusión y baja solubilidad en productos oxigenados muy activos [3].

La resina líquida solo tiene funcionalidad epoxi, donde su empleo es fundamentalmente para pisos y espacios confinados como por ejemplo interiores de tanques, ya que no requieren solvente para su aplicación. Una resina epóxica avanzada tiene dos grupos reactivos, los epóxidos (dos por molécula) y los hidroxilo, en cantidad creciente a medida que aumenta el peso molecular [3].

Las propiedades de una resina epóxicas están definidas por el peso epóxido y por el peso hidroxilo, es decir en el caso del peso epóxido los gramos de resina por grupo funcional epóxido. Esta propiedad habitualmente se indica en la bibliografía con WPE (weight per epoxide) o EEW (epoxide equivalent weight); y en el caso del peso por hidroxilo representado por WPH (weight per hydroxyl) o HEW (hydroxyl equivalent weight) [3,7].

3.2. BISFENOLES PARA LA ELABORACIÓN DE RESINAS EPOXI

El bisfenol A es utilizado en la mayoría de las resinas epóxicas, pero también existen otros bisfenoles de mucho menor uso. Los bisfenoles BPA, BPF y BPS son un grupo de compuestos químicos que tienen una estructura similar [6,8]. Las estructuras químicas de BPA, BPF y BPS se muestran en la Figura 4.

El bisfenol A o bis (4-hidroxifenilo) es uno de los productos químicos más utilizados con casi 2 millones de toneladas que se utilizan en la industria cada año. Actualmente existen dos análogos conocidos de bisfenol A, y estos son BPF también llamado bis (4-hidroxifenil) metano y BPS llamado bis (4-hidroxifenil) sulfona [6,8].

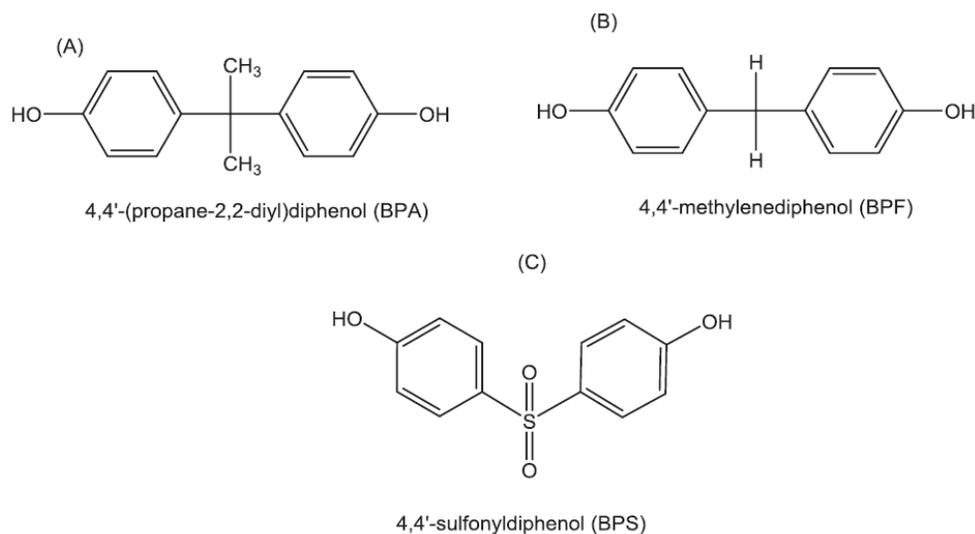


Figura 4: Estructuras químicas de BPA (a), BPF (b) y BPS (c) [6].

Donde el bisfenol F a diferencia del bisfenol A muestra en su estructura la ausencia de los dos voluminosos grupos metilo en el carbono central, lo cual genera una estructura más flexible y menos viscosa que las resinas basadas en el bisfenol A. En consecuencia, el bisfenol F conduce a un elevado grado de empaquetamiento que genera una mayor resistencia a los ácidos concentrados [3].

Otras variantes al bisfenol son el tetra-bromo bisfenol A y el tetra-bromo bisfenol F, a través del halógeno en su estructura, aporta resistencia a la llama y capacidad dieléctrica, es decir baja conductividad al paso de la corriente eléctrica de alta tensión [3]. En la Figura 5 se puede observar la estructura química del Tetra-bromo de bisfenol A.

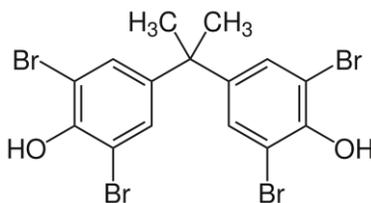


Figura 5: Tetra-bromo bisfenol A.

Los retardantes halogenados (contienen átomos de cloro o bromo), donde actúan removiendo los radicales H⁺ y OH⁻ en la fase gaseosa de la llama. Esto disminuye la velocidad e incluso previene el proceso de quemado. Así, se reduce la generación de calor y la producción de gases inflamables [9].

3.3. SOLVENTES USUALMENTE UTILIZADOS EN RESINAS EPOXI

Los hidrocarburos alifáticos se pueden utilizar solamente en una cantidad muy limitada; por su parte los hidrocarburos aromáticos como el tolueno y el xileno son buenos disolventes de resinas epóxicas de bajo peso molecular. Las mezclas de hidrocarburos aromáticos conformadas por cetonas, ésteres y éteres de glicol son convenientes para resinas de pesos moleculares intermedios. Las cetonas, ésteres y éteres de glicol, su empleo está usualmente especificado para productos con elevado grado de polimerización, donde el acetato de cellosolve (acetato del monoetiléter del etilén glicol) se selecciona con frecuencia como solvente de resinas epoxis de elevado grado de polimerización debido a su gran capacidad disolvente; además, el acetato de cellosolve mejora sensiblemente la eficiencia de la dispersión de los pigmentos ya que permite una satisfactoria humectación de las partículas [3].

3.4. PIGMENTOS DE RESINAS EPOXI

La resina epoxi pura tiene un reducido índice de acidez y en consecuencia presenta una baja reactividad con los pigmentos normalmente empleados, incluyendo el óxido de zinc y otros pigmentos fuertemente básicos.

Sin embargo, resulta oportuno mencionar que en general la dispersión de los pigmentos en vehículos de naturaleza epoxi presenta dificultades debido a que no humectan en forma adecuada la superficie de las partículas [3].

3.5. SÍNTESIS DE BISFENOL A

El bisfenol A (BPA), un importante material de partida para la producción de resinas epoxi y policarbonatos, se fabrica mediante condensación catalizada por ácido de los reactivos de acetona y fenol [5]. En la Figura 6 se puede observar la reacción.

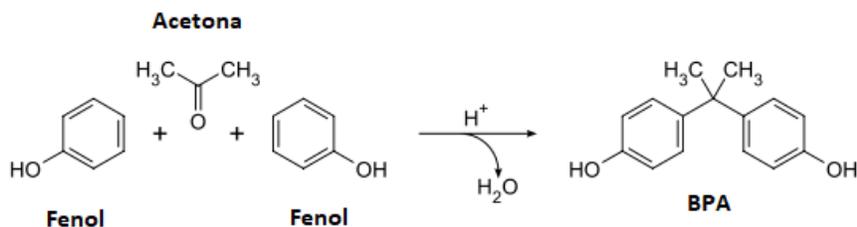


Figura 6: Reacción de síntesis de bisfenol A [5].

Se tiene el siguiente mecanismo de reacción en la síntesis de bisfenol A catalizado por ácido, según la Figura 7:

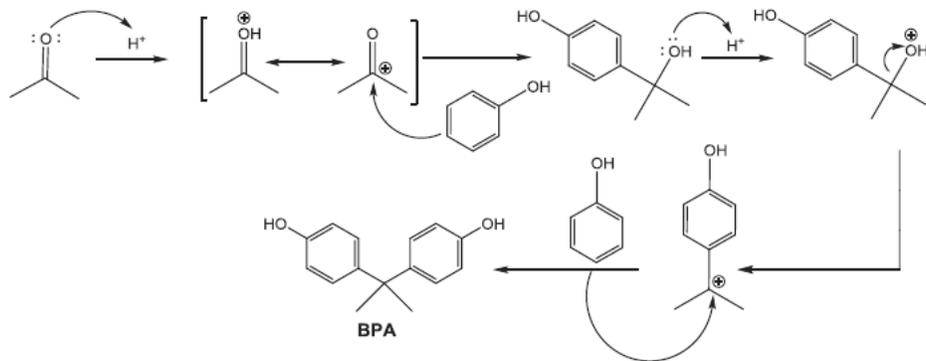


Figura 7: Mecanismo de reacción en síntesis de bisfenol A. Hidroxil-alkilación de Friedel-Crafts para producción de BPA [6].

3.6. SINTESIS DE RESINA EPOXI

Se presenta el siguiente mecanismo de reacción para la síntesis del diepoxi:

Formación de la Sal Sódica de Bisfenol A: Lo primero que sucede, es que el NaOH hace un pequeño canje con el bisfenol A, para dar la sal sódica de bisfenol A [4]. En la Figura 8 se puede observar la formación de la sal sódica de bisfenol A.

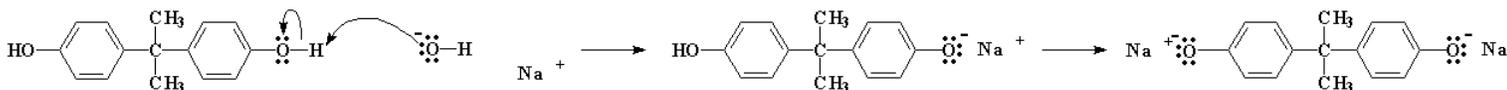


Figura 8: Formación de sal sódica de bisfenol A [4].

Reacción con Epiclorhidrina: La sal sódica de bisfenol A tiene un oxígeno con tres pares de electrones sin compartir. Por lo tanto, este oxígeno es generoso y quiere compartir sus electrones con otros átomos menos afortunados. De modo que en la epiclorhidrina más cercana, encuentra un átomo de carbono que podría usar algunos electrones. Ese átomo es el carbono vecino al cloro. Se supone que debería ser el cloro el que compartiera un par de electrones con ese carbono, pero siendo tan electronegativo como es, el cloro tiende a acaparar ese par [4]. En la Figura 9 se puede observar la reacción.

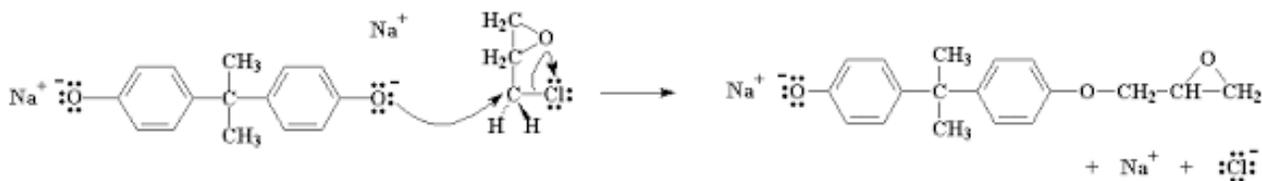


Figura 9: Reacción de sal sódica de bisfenol A con epiclorhidrina. Obtenemos una molécula similar al bisfenol A, sólo que posee un único grupo epoxi. También obtenemos NaCl [4].

Formación de Pre-polímero: En esta fase pueden suceder distintas cosas, dado que estos pre-polímeros existen en distintos pesos moleculares, donde el grado de polimerización puede llegar hasta 25 y en otros casos puede ser tan pequeño como el de la Figura 10 [4].

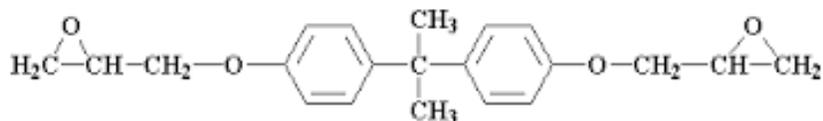


Figura 10: Las resinas epoxis pueden ser pre-polímeros tan pequeños como como este o tan grandes como 25 unidades [4].

El tamaño del pre-polímero depende de la relación epiclorhidrina - bisfenol A en la mezcla de reacción. Supongamos que fijamos dicha relación en dos moléculas de epiclorhidrina por cada molécula de bisfenol A. Podemos ver lo que sucede en ese caso en la Figura 11.

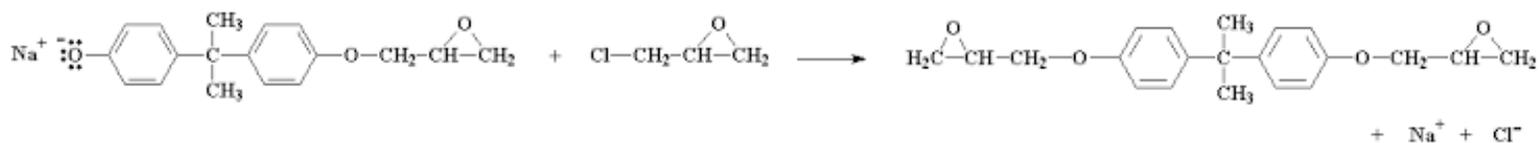


Figura 11: Pre-polímeros más pequeño. Obtenemos un grupo epoxi en el otro extremo. La reacción entonces se detiene, dado que no queda más sal sódica de bisfenol A para reaccionar [4].

Si hay menos de dos moléculas de epiclorhidrina por cada molécula de bisfenol A no toda la sal sódica de bisfenol A podrá reaccionar con la epiclorhidrina. Supongamos que nuestra relación es ahora tres moléculas de epiclorhidrina por cada dos moléculas de bisfenol A. Cuando todas las moléculas de epiclorhidrina hayan reaccionado, tendremos una mezcla 50:50 de estas dos moléculas [4]. En la Figura 12 se puede observar la reacción de 2 moléculas de bisfenol A y 3 moléculas de epiclorhidrina.

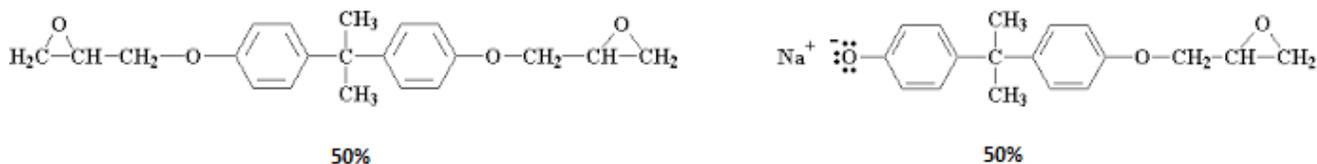


Figura 12: Relación 50:50 de reacción de 2 moléculas de bisfenol A y 3 moléculas de epiclorhidrina [4].

Estas dos moléculas pueden reaccionar entre sí para dar lugar a esta otra como se puede observar en la Figura 13:

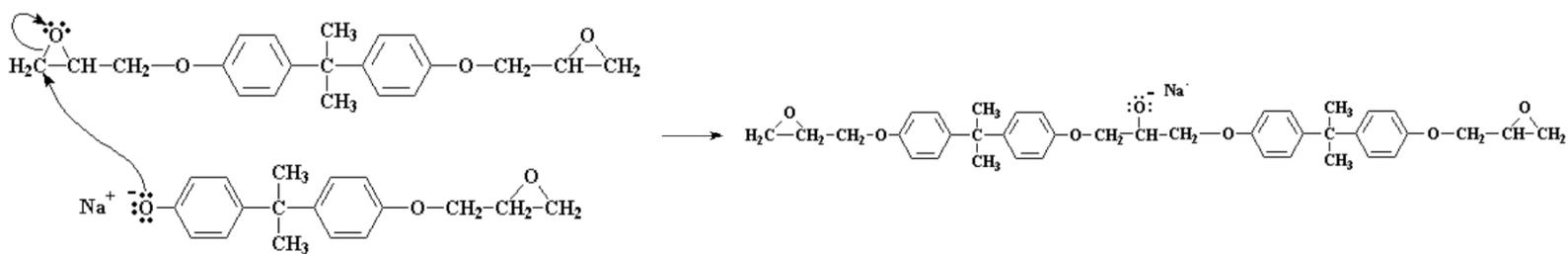


Figura 13: La sal sódica ataca al óxido de etileno dando la formación de un dímero. El dímero formado es una sal sódica [4].

Ahora tenemos un dímero, que es una sal sódica. La carga negativa sobre el átomo de oxígeno actúa cuando aparece una molécula de agua (de las muchas moléculas de agua se han formado cuando hicimos la sal sódica de bisfenol A), por lo cual un par electrónico del oxígeno atacará uno de los hidrógenos del agua, robándolo de ésta [4]. En la Figura 14 se puede observar la reacción que permite la aparición del grupo hidroxilo.

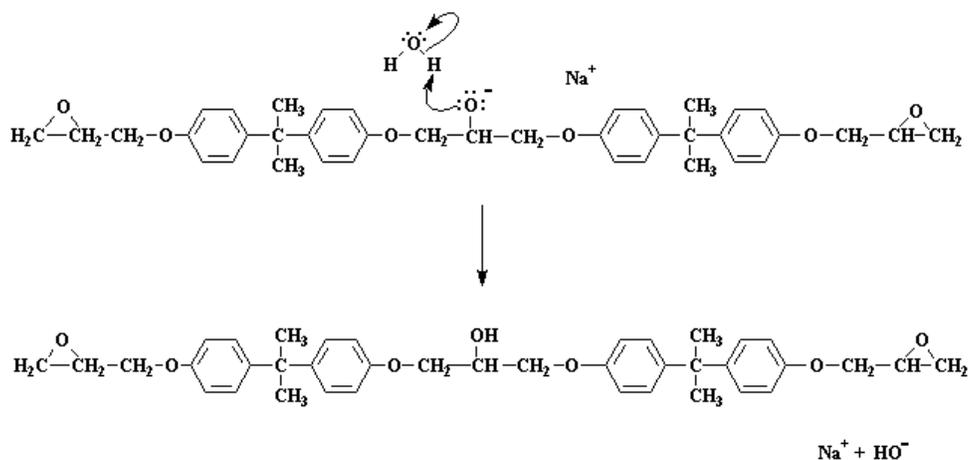


Figura 14: Reacción de oxígeno cargado negativamente con el agua dando como resultado el dímero y NaOH, donde el oxígeno forma un grupo alcohol y otra vez obtenemos nuestro NaOH [4].

Cuanta más epiclorhidrina tengamos con respecto a la sal de bisfenol A, mayor será el oligómero que obtendremos. Por lo cual podemos deducir la siguiente tabla:

Tabla 1: Relación de bisfenol A / epiclorhidrina con tamaño de cadena.

Relación de Reactivos		Producto
Bisfenol A	Epiclorhidrina	Tamaño de cadena
1	2	Monómero
2	3	Dímero
3	4	Trímero
4	5	Tetrámero
5	6	Pentámero
...

Es importante mencionar que, si bien el bisfenol A es el más utilizado comercialmente para la elaboración de monómeros epoxi, también se usa en menor cantidad el bisfenol F y muchísimo menor cantidad el epoxi novolac [10]. En la siguiente Figura 15 se pueden observar los principales monómeros epoxis comerciales:

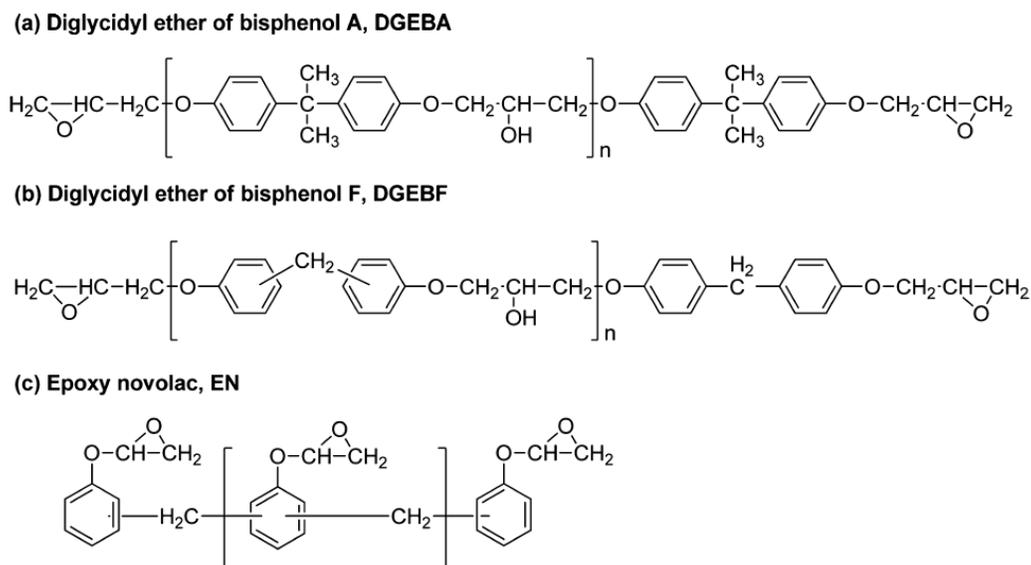


Figura 15: Principales monómeros epoxi comerciales. (a) diglicidil éter de bisfenol A, (b) diglicidil éter de bisfenol F, (c) epoxi novolac [10].

3.7. CURADO DE RESINAS EPOXI

Las resinas epoxi necesitan reaccionar con otros productos llamados agentes de curado, endurecedores o agentes reticulantes, para obtener una estructura reticulada. Tal estructura está directamente relacionada con las propiedades químicas y mecánicas. Existen muchos compuestos adecuados como agentes de curado: aminas y sus derivados, ácidos orgánicos poli-funcionales y sus anhídridos, poli-mercaptanos, poli-glicoles, poli-fenoles y varios agentes catalíticos como ácidos y bases de Lewis [1].

El curado se define como el conjunto de cambios físicos y químicos que transforman el material de su estado termoplástico original (líquido o sólido, soluble y de peso molecular finito) a una condición final termoestable (sólido, insoluble, infusible y de peso molecular infinito) [3].

Por lo cual, durante el curado térmico de la resina epoxi, la muestra cambia de una mezcla líquida de bajo peso molecular a una red altamente reticulada, donde la movilidad molecular en el sistema disminuye a medida que avanza la reacción de curado. Estas transformaciones irreversibles de sol a gel y a vidrio pueden ser analizadas por una variedad de técnicas, tales como viscosimetría, calorimetría, relajaciones dieléctricas y mecánicas, dilatometría, conductividad eléctrica y térmica, mediciones ultrasónicas y varios métodos espectroscópicos como son la espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear, resonancia paramagnética electrónica, fluorescencia, dispersión de

Brillouin y espectroscopía de correlación de fotones. Se ha demostrado que es útil combinar diferentes métodos para obtener una visión más profunda del comportamiento de reticulación. De particular interés son las técnicas in situ para monitorear los cambios en las propiedades físicas que ocurren durante todo el período de curado [11].

Las resinas epoxis son superiores en resistencia al calor, adhesión, resistencia a la corrosión y también propiedades mecánicas entre las resinas termoendurecibles y se utilizan ampliamente para revestimientos, adhesivos, materiales aislantes eléctricos y matrices para FRP (polímero reforzado con fibra de vidrio) en áreas como aeronaves, electrónica, energía eléctrica y construcción. Sin embargo, las resinas epoxis no tienen las mismas estructuras que las resinas termoplásticas. Los factores que determinan la estructura de las resinas curadas y afectan las propiedades físicas y mecánicas son los siguientes [10]:

- ✓ Mecanismo de curado: tipo de grupos funcionales de endurecedores.
- ✓ Número de grupos funcionales en resinas y endurecedores: densidad de reticulación.
- ✓ Estructura molecular de puentes entre grupos funcionales en resinas y endurecedores.
- ✓ Relación molar de resina y endurecedor: densidad de reticulación.
- ✓ Grado de curado o condiciones de curado.

Para el desarrollo de una reacción de hetero-polimerización se emplean agentes de curado o endurecedores, en diferentes condiciones de temperatura; donde pueden intervenir catalizadores o acelerantes de la reacción [3].

Para el curado en una reacción de homo-polimerización se requiere un aporte de energía externa ya sea en forma de calor, radiación UV, entre otras y además ser promovida por agentes catalizadores [3].

Los reactivos de curado o agentes de curado frecuentemente presentan tres o más grupos funcionales por molécula, este debe tener muchos grupos funcionales dado que favorecen el entrecruzamiento de las cadenas; esto último debe ser considerado como una necesidad ya que el epóxico base es lineal. Cabe mencionar que en general estos procesos se aceleran sensiblemente con el ascenso de la temperatura. Previo a la aplicación de la pintura, los dos componentes (base y agente de curado) se deben mezclar en las relaciones indicadas por el fabricante [3].

En las reacciones de curado intervienen los dos grupos funcionales característicos de estas resinas: el epóxido y el hidroxilo. El grupo epóxido está presente en todas las resinas y reacciona con compuestos que contienen hidrógeno activo, incluyendo el proveniente de las trazas de humedad. Los agentes de curado más frecuentes son poliaminas alifáticas lineales y cíclicas, amido-aminas y poliamidas [3].

La relación base epoxi/agente de curado la determina el fabricante por cálculo y también considerando los resultados de ensayos de laboratorio; sin embargo, se puede modificar ligeramente dicha relación para mejorar alguna propiedad en particular, seguramente en detrimento de otra u otras características [3].

En general, el agente de curado debe tener más de tres átomos de hidrógeno activo y dos grupos amino en una molécula para que la resina curada se convierta en polímero reticulado, según la reacción de la ecuación anterior. La carga del agente de curado en la resina epoxi se vuelve óptima cuando el número de moles en los grupos epoxi es igual al del hidrógeno activo. La velocidad de curado de las aminas individuales depende del tipo y la carga de amina, y del tipo de resina epoxi. Las resinas de tipo glicidil-éter más comúnmente utilizadas curan fácilmente a temperatura ambiente, pero las de tipo epoxi interno, como el óxido de ciclohexeno y el polibutadieno epoxidado apenas se curan. El tipo glicidil-éster cura bastante más rápido que el tipo glicidil-éter. El diglicidil-éter de bisfenol A (BADGE), que es un producto de condensación de bisfenol A y epíclorhidrina, se puede curar con aminas alifáticas a temperatura ambiente, pero se cura lentamente con aminas aromáticas y requiere curado térmico [2]. En la Figura 17 se puede observar la reacción de curado.

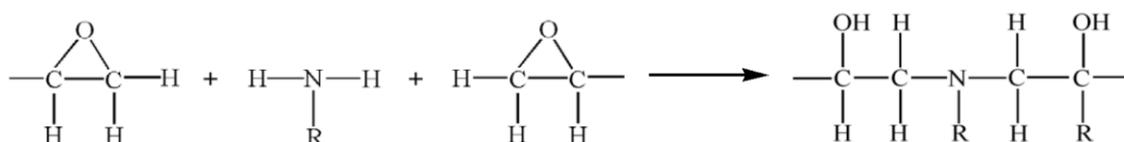


Figura 17: Curado de resina epoxi con amina [3].

El cálculo de la cantidad de amina para curar una resina epoxi involucra, en una primera etapa, la determinación del peso equivalente, el cual está dado por el peso molecular del agente de curado dividido el número de hidrógenos activos. Posteriormente, se debe definir la cantidad de amina necesaria para polimerizar una unidad de masa de resina epoxi; para ello, se debe establecer la relación entre el peso equivalente anteriormente calculado y el WPE o EEW de la resina [3].

Las resinas epoxis curados con aminas se emplean en estructuras con grandes exigencias mecánicas; en lo referente a la resistencia química, esta es en general inferior a la alcanzada con las epoxi-fenólicas y epoxi-poliámidas [3].

3.8.2. AMIDAS

La resina de poliamida que se ha utilizado ampliamente como agente de curado para las resinas epoxis se forma mediante la reacción de condensación entre el ácido dimérico y la poliamina, y contiene aminas primarias y secundarias reactivas en sus moléculas. La amina de poliamida reacciona con la resina epoxi de tipo bisfenol-A para curar a temperatura ambiente o por debajo de ella con una generación de calor moderada. Cura tan lentamente que tiene una vida útil prolongada. Como la poliamida tiene un alto contenido de hidrocarburos en sus moléculas, cura la resina epoxi en un polímero altamente plastificado, rígido y termo-endurecible. La resina curada presenta una alta resistencia a la tracción, compresión y flexión, mientras que es rígida, fuerte y excelente en resistencia a los golpes [1]. En resinas epoxis de bajo peso molecular pueden incorporarse hasta un 50% de poliamida y en aquéllas de alto peso molecular hasta un 15% [3]. En la Figura 18 se puede observar la reacción de formación del agente de curado.

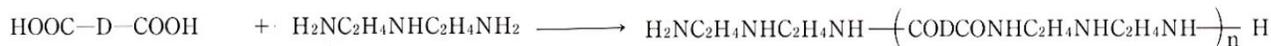


Figura 18: Reacción de ácido dimérico y poliamina para la formación de agente de curado poliamida [3].

Las pinturas epoxi-poliamidas presentan en general, con respecto a las epoxi-poliaminas, películas con un mejor balance de dureza/flexibilidad y mayor resistencia al agua, incluyendo fondos para uso marino. El cálculo para estimar la cantidad de poliamida necesaria para curar una base epoxi, requiere también en una primera etapa, evaluar el peso equivalente de la misma; éste, surge de dividir el peso molecular expresado en gramos del hidróxido de potasio y el índice de acidez de la poliamida. Posteriormente, se debe relacionar el peso equivalente anteriormente calculado y el WPE de la base epoxi [3]. En la Figura 19 se puede observar la reacción de curado amida.

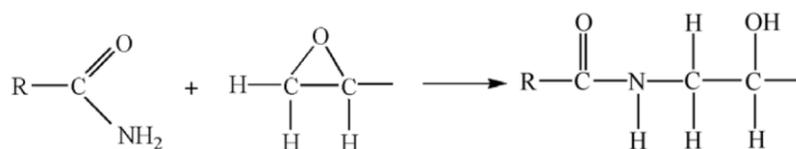
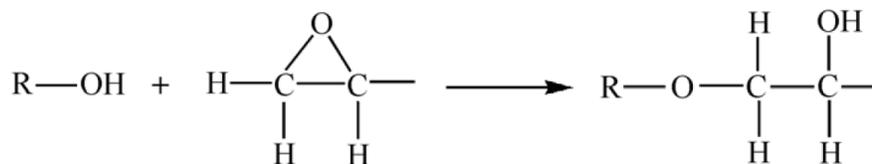


Figura 19: Reacción de curado de resina epoxi con amida [3].

3.8.3. FENOLES

Los curados de resinas fenólicas con resinas epoxi puras generan recubrimientos que combinan la dureza y la resistencia a los disolventes y a los agentes químicos son características de las resinas fenólicas con la tenacidad, la adhesión y la resistencia a los álcalis, al impacto y a la corrosión de las resinas epoxis; sin embargo y debido a las características intrínsecas de las moléculas fenólicas las películas de estas resinas son pobres en color y exhiben baja retención del mismo. Las pinturas epoxi-fenólicas son bastante estables en el envase a temperatura ambiente y pueden formularse como productos de un solo componente; deben secarse por horneado para obtener películas con satisfactorias propiedades en servicio [3]. En la Figura 20 se puede observar la reacción de curado para formación de la resina fenólica.



**Hidroxilo
fenólico** **Grupo
epoxídico**

Figura 20: Reacción de curado de resina epoxi con resinas fenólicas [3].

3.8.4. POLIURETANOS

La reacción de los grupos hidroxilo de la base epoxi con la función isocianato proveniente del agente de curado transcurre a temperatura ambiente, formando productos

sólidos de alto peso molecular y películas de elevada dureza y excelentes características de acabado. Las pinturas epoxi-poliuretanos se comercializan en dos envases; el comportamiento relativo de las bases epoxis curadas con isocianatos es superior al de los sistemas que emplean otros agentes de curado. En general, presentan una excelente calidad en servicio y una prolongada vida útil [3]. En la Figura 21 se puede observar la reacción del isocianato con el hidroxilo epoxi para la formación del uretano.

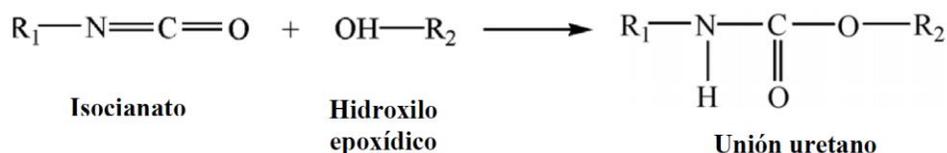


Figura 21: Reacción de curado de resina epoxi con isocianato [3].

3.8.5. ÉSTERES

Los grupos epóxido de las resinas puras reaccionan con los ácidos grasos de aceites secantes formando ésteres; los grupos hidroxilo de estos últimos también se esterifican con los ácidos grasos remanentes conformando así la estructura final de la resina esterificada [3]. En la Figura 22 se puede observar la reacción del ácido graso con el grupo epoxi para la formación del éster.

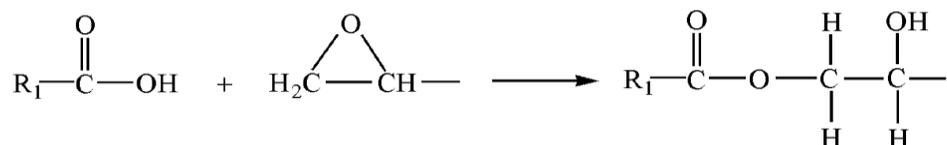


Figura 22: Esterificación del grupo epóxido

Usualmente como fuente de los ácidos grasos se emplean los aceites de lino, de soja y de ricino deshidratado. Los ésteres epoxídicos se comercializan en un solo envase, en una solución de hidrocarburos aromáticos y alifáticos con 50/60% de sólidos en peso.

El contenido de ácidos grasos en los ésteres epoxídicos está confinado entre el 30 y 60% en peso. Cantidades mayores afectan las propiedades de la película ya que permanecen ácidos libres en la composición final mientras que niveles inferiores no son suficientes para mejorar el poder de disolución y completar la esterificación de los grupos hidroxilo.

Los ésteres epoxídicos secan al aire con la adición de secantes metálicos empleados para la polimerización oxidativa, con un mecanismo similar al de las resinas alquídicas.

Aquellos ricos en aceite se aplican con pincel o con pistola sobre madera, metal y mampostería, originando películas duras y brillantes, con excelente adhesión y mejor resistencia a la abrasión, humedad y agentes químicos que las alquídicas puras; por su parte, los de bajo a medio contenido de aceite son los más adecuados para emplear en recubrimientos industriales sometidos a grandes tracciones [3]. En la Figura 23 se puede observar la reacción del ácido graso con el grupo hidroxilo de un éster para la formación del éster.

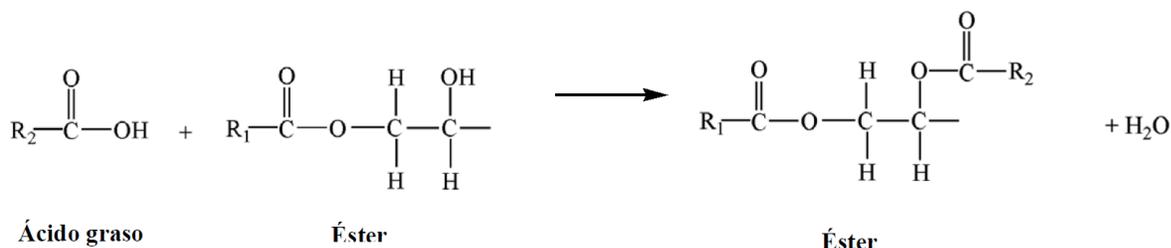


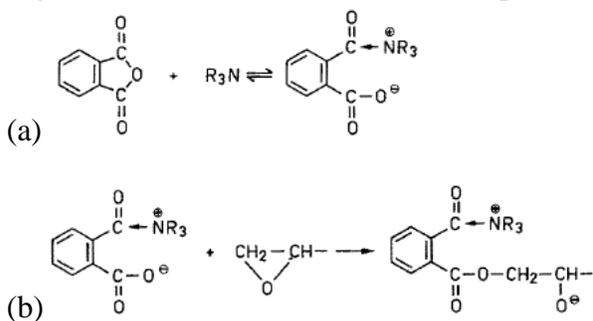
Figura 23: Esterificación de la función hidroxilo del éster epoxi [3].

3.8.6. ANHIDRIDOS

Los anhídridos utilizados como agentes de curado de resina epoxi se han utilizado como agentes de curado para materiales aislantes eléctricos. Los anhídridos requieren condiciones de curado más severas que los agentes de curado a base de aminas, pero son adecuados para hacer molduras grandes, ya que tienen una vida útil prolongada y forman resinas curadas que tienen propiedades eléctricas, químicas y mecánicas relativamente bien equilibradas mientras generan una pequeña cantidad de calor [2].

- Anhídridos aromáticos: Los anhídridos aromáticos son generalmente sólidos. Se han utilizado en pinturas en polvo para moldeo en polvo, y sus barnices y soluciones en anhídridos líquidos se han utilizado en revestimientos aislantes para condensadores y colada [2].
- Anhídridos alicíclicos: Los anhídridos alicíclicos son los agentes de curado más comunes para la resina epoxi. La mayoría de los anhídridos usados generalmente entran en esta categoría. De estos, los principales agentes de curado son anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metil nádico, anhídrido hexahidroftálico y anhídrido metilhexahidroftálico [2].
- Anhídridos alifáticos: Los anhídridos poli-carboxílicos, que se forman por la reacción de condensación por deshidratación entre moléculas de ácido dibásico alifático, exhiben una excelente flexibilidad y resistencia al choque térmico, y se han usado solos o en combinación con otros anhídridos en pinturas en polvo y agentes de curado de resina de colada [2].

Cuando se usan anhídridos como agentes de curado, normalmente se usan aceleradores de curado. Se han estudiado muchos tipos de aceleradores, como amina terciaria, éster de ácido bórico, ácido de Lewis, compuestos de metales orgánicos, sales de metales orgánicos e imidazol [2]. En la Figura 24 se puede observar el mecanismo de curado sugerido con un catalizador amina es aproximadamente como sigue [12]:



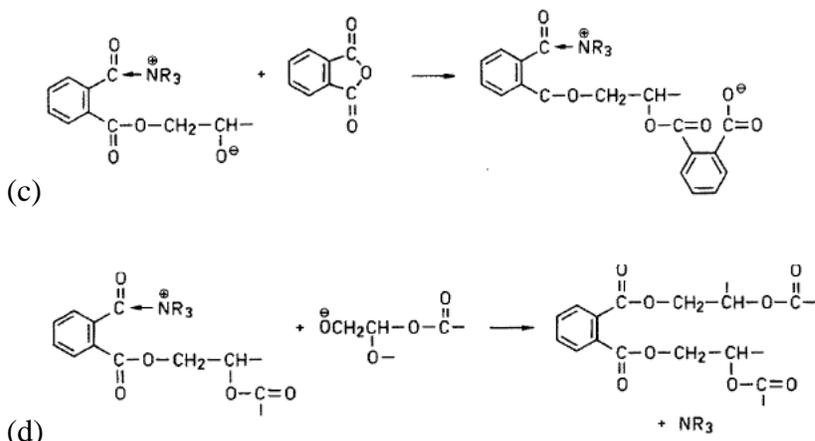


Figura 24: Reacción de curado, (a) iniciación con catalizador de amina, (b) reacción de oxígeno cargado del anhídrido con grupo epoxídico de resina, (c) co-polimerización de grupos epoxídicos con el anhídrido, (d) formación de reticulado con grupo amino como catalizador [12].

3.8.7. LA RESINA EPOXI

Es importante destacar que otra opción de polimerización se da agregando un catalizador a la resina epoxi. La reacción de curado es iniciada por un catalizador de polimerización para la apertura del anillo epoxi, donde se utilizan catalizadores aniónicos tales como aminas terciarias e imidazoles y catalizadores catiónicos tales como complejos de amina de ácidos de Lewis. Entre estos agentes de curado, muchos muestran un comportamiento de curado particular; por ejemplo, el complejo de BF₃-amina es un excelente agente de curado latente, y las sales de diariliodonio se conocen como agentes para iniciar el curado con UV. En general, los poliéteres se producen a través de la polimerización por apertura de anillo de grupos epoxi como se muestra en la Figura 25 [12]:

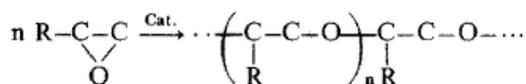


Figura 25: Curado de resina epoxi con catalizador.

3.9. PESO MOLECULAR DE LAS RESINAS EPOXI

Los recubrimientos epoxi líquidos fundamentalmente son di-epóxidos con mínima cantidad de grupos hidroxilo libres (bajo peso molecular); estas pinturas se emplean sin solvente y especialmente se aplican en espacios cerrados con espátula logrando altos espesores de película seca. Por su parte los recubrimientos epoxi sólidos presentan diversa longitud de cadena (alto peso molecular), con grupos hidroxilo libres para las reacciones de entrecruzamiento. Por ejemplo, las resinas con peso molecular (g/mol) entre 540-600 se curan con poliaminas/poliamidas, entre 950-1000 se emplean para la elaboración de ésteres epoxídicos y entre 2000-4000 para el curado por acción térmica (horneables) [3].

3.10. USO DE RESINAS EPOXI

Los tipos de productos epoxi que habitualmente se formulan y que son de uso muy difundido son:

- Imprimaciones [3].
- Imprimaciones enriquecidas en zinc [3].
- Pinturas de fondo y de terminación [3].
- Sistemas anti-ruido o anecoicas y revestimientos antideslizantes [3].
- Recubrimiento interior y exterior de envases de alimentos y bebidas [6].
- Recubrimiento para lociones, juguetes, pisos de plástico PVC y tuberías de agua [6].
- Adhesivos para uso general [4].
- Materiales aislantes para aparatos pesados y materiales dieléctricos [4].
- Pinturas y revestimientos industriales [4].
- Plásticos reforzados con fibra [4].
- Solidificación de superficies arenosas en perforaciones petroleras [4].
- Fabricación de espumas rígidas y aglutinantes en cementos y morteros [4].

En lo referente a la compatibilidad de las resinas epoxi, estas se pueden emplear con urea-formaldehído, melamina-formaldehído, fenólicas, vinílicas, coaltar (alquitrán de hulla), bitumen (corte de petróleo), siliconas, entre otras [3].

3.10.1. LATAS DE ALIMENTOS

En las latas de alimentos pueden usarse de forma interior como exterior. Las formulaciones curadas a alta temperatura de recubrimientos epoxi para latas se suministran comercialmente como recubrimientos en aerosol a base de agua, que satisfacen las regulaciones ambientales más importantes y se pueden usar con equipos tradicionales de producción de latas o como formulaciones en polvo, que son esencialmente libres de contaminación pero tienen el inconveniente que requieren alguna modificación del equipo tradicional de fabricación de latas. Se trata de formulaciones en polvo de epoxis de alto peso molecular que se utilizan principalmente para recubrir las superficies internas de latas de dos piezas para estirar y volver a dibujar, mientras que los recubrimientos curables por UV basados en resinas epoxi aromáticas, alifáticas y cicloalifáticas de baja viscosidad son se utiliza cada vez más para revestir el exterior y los extremos de las latas [1].

Las resinas epoxi a base de diglicidil éter de bisfenol A utilizadas para el recubrimiento de latas tienen un alto peso molecular ($M_n \approx 3000$ a 4000 g/mol, $n \approx 9$ a 11) en comparación con el diglicídicos de bisfenol A (BADGE) puro ($M_n = 340$ g/mol, $n = 0$) [1].

Las resinas epoxi se aplican a las latas de alimentos cuando se requiere resistencia química, por ejemplo: a las superficies internas de las latas para productos agresivos como atún, espárragos, espinacas, chucrut y pasta de tomate, en estas aplicaciones se utilizan resinas epoxis principalmente en combinación con resinas fenólicas. También se

aplican a las latas de cerveza y refrescos, tanto a las superficies internas como externas, como único vehículo en los cuerpos de latas de aluminio de dos piezas, mientras que en las latas de hojalata de dos piezas pueden utilizarse solas o en combinación con vinilos. En latas de hojalata de tres piezas o de acero sin estaño, se utilizan en recubrimientos de dos capas como capa base debajo de una capa superior de polivinilo. Las resinas epoxi también se utilizan para revestir el interior de tapones de rosca para varios tipos de recipientes para alimentos [1].

El éxito de los epoxis como revestimientos para latas de alimentos se debe a sus deseables características de retención del sabor, al hecho de que están aprobados para el contacto con alimentos por la Administración Estadounidense de Alimentos y Medicamentos (FDA), su excelente resistencia química y sus excelentes propiedades mecánicas. Los recubrimientos con los que compiten son principalmente resinas vinílicas y acrílicas, aunque estas últimas representan solo una pequeña parte del mercado de recubrimientos para interiores, y las resinas epoxi han desplazado a las resinas vinílicas debido al mayor uso de líneas de latas de dos piezas a expensas de tres piezas. En algunos casos, las resinas epoxi se utilizan en formulaciones con resinas vinílicas y acrílicas, y también con resinas fenólicas [1].

3.11. EVOLUCIÓN DE LAS RESINAS EPOXIS

Actualmente, existen productos epoxi de altos sólidos (80% o más) que resultan posibles por la disponibilidad de nuevas resinas epoxis y agentes de curado de baja viscosidad. Otra aproximación a la reducción de solventes son los sistemas en base acuosa o reducibles con agua; se distinguen dos tipos diferentes para la obtención de fórmulas eficientes: A y B [3].

Los sistemas acuosos tipo A se caracterizan por emplear resinas epoxis líquidas de baja viscosidad o modificadas con diluyentes reactivos (butil glicidel éter, trimetilol propano, triglicidil éter, etc.) y agentes de curado en solución acuosa con capacidad de emulsificar la resina epoxi; cada partícula de la dispersión contiene la resina epoxi líquida y el agente de curado solubilizado. Las partículas de la emulsión coalescen por evaporación del agua; el curado se manifiesta en forma similar al de un sistema epóxico tradicional en los que la resina epoxi y el endurecedor están en íntimo contacto produciendo una película uniforme.

Por su parte, los sistemas acuosos tipo B están formulados con una resina epoxi de alto peso molecular especialmente modificada, la cual se pre-dispersa en agua y en el co-solvente empleando un surfactante no iónico; generalmente se alcanza un tamaño de partícula entre 0,5 y 2,0 μm . El agente de curado en solución acuosa se mezcla con la resina epoxi pre-dispersa, obteniéndose un sistema de partículas sólidas resinosas distribuidas en la fase acuosa continua que tiene disuelto el agente de curado; este proceso involucra la difusión del agente de curado hacia el interior de la partícula de la resina y penetra en la partícula hasta que la capa superficial curada impide el acceso hacia el centro de la misma.

Si bien el co-solvente (coalescente) ablanda la partícula y facilita el ingreso del agente de curado, el compuesto final presenta en general un núcleo de resina epoxi sin curar; a pesar de esta particular composición del sistema, se generan películas de muy buena

resistencia al agua. Los sistemas epoxi acuosos no presentan hasta el momento la misma eficiencia que los que emplean solventes orgánicos [3].

3.12. VENTAJAS DE LAS RESINAS EPOXI

Las pinturas epoxi presentan como ventajas significativas:

- Su fácil aplicación [3].
- Su excelente adhesión [3].
- Su elevada resistencia al impacto, al agua, a los reactivos químicos y a los disolventes [3].
- Se formulan y elaboran productos con buena resistencia a la intemperie (radiación UV) [3].
- Contracción mínima durante el proceso de curado [4].
- Relativamente más económico y disponibilidad abundantemente [4].
- No se reportan compuestos orgánicos volátiles [4].
- Es tolerante a daños y anticorrosivo [4].

3.13. DESVENTAJAS DE LAS RESINAS EPOXI

Las principales desventajas son:

- La necesidad de preparar previamente la mezcla de pintura [3].
- Lo dificultoso repintado por problemas de adhesión [3].
- La resina base no se puede utilizar directamente para la aplicación final y debe procesarse y modificarse [4].
- La resina epoxi sintética no es ecológica [4].
- La resina epoxi sintética tiene problemas de eliminación de desechos [4].

4. PROBLEMÁTICAS QUE ENFRENTAN ACTUALMENTE LAS RESINAS EPÓXI

4.1. EL PROBLEMA DEL RECICLADO DE LAS RESINAS EPOXIS

Es propio de las resinas termoestables poseer una estructura reticulada permanente, lo cual las previene de ser recicladas, siendo esta una diferencia importante con respecto a los termoplásticos. Por este motivo los termoestables solo pueden ser despedidos o depositados en vertederos una vez que ya no son útiles o dejan de cumplir su función, lo que se traduce en desperdicio de recursos y contaminación ambiental [13].

El problema del reciclado de la resina epoxi se ve acrecentado por su volumen de producción, dado que entre todos los termoestables las resinas epoxis representan alrededor del 70% y son uno de los plásticos más comúnmente utilizados en nuestra vida diaria, incluyendo resinas encapsulantes, adhesivos, materiales de empaque y materiales compuestos de alto desempeño. Se informa que la producción anual de resinas epoxis ya ha alcanzado los 3 millones de toneladas con un mercado de más de 25 mil millones de dólares en 2017 [13].

4.2. LA TOXICIDAD DEL BISFENOL A EN LAS RESINAS EPOXIS

Los bisfenoles como el bisfenol A, bisfenol S y bisfenol F son disruptores endocrinos y en los primeros años de vida pueden contribuir a la obesidad. Los bisfenoles son productos químicos artificiales que se encuentran en muchos productos domésticos y la exposición humana a estos productos químicos se ha relacionado con resultados de salud adversos graves, que incluyen enfermedades cardiovasculares, morfología anormal de los espermatozoides / daño en el ADN del esperma, aborto espontáneo, pubertad temprana, diabetes y obesidad [6].

Los seres humanos estamos expuestos al bisfenol A en gran medida a través de alimentos contaminados con resina epoxi, y esto proviene de latas de policarbonato para alimentos o bebidas, en menor medida a través de otras vías como la absorción dérmica y la inhalación de aire contaminado con bisfenol A [14]. Una vez en el cuerpo, el metabolismo del bisfenol A se realiza por glucuronidación bajo la acción catalítica de dos enzimas. Mientras que la uridina 5-difosfo-glucuronosiltransferasa (UGT) cataliza la conversión de bisfenol A en glucurónido de bisfenol A, la sulfotransferasa cataliza la conversión de bisfenol A en sulfato de bisfenol A. Ambos metabolitos son solubles y se eliminan del cuerpo humano en la orina [15-17]. La biotransformación de bisfenol F y bisfenol S aún no está clara, pero las reacciones llevadas a cabo en organismos in vivo e in vitro indican que el metabolismo de bisfenol F es similar al bisfenol A, mientras que los estudios publicados sobre la biodegradación de bisfenol S son extremadamente escasos [18-20].

La Figura 26 muestra cómo se metaboliza el bisfenol A en el cuerpo humano.

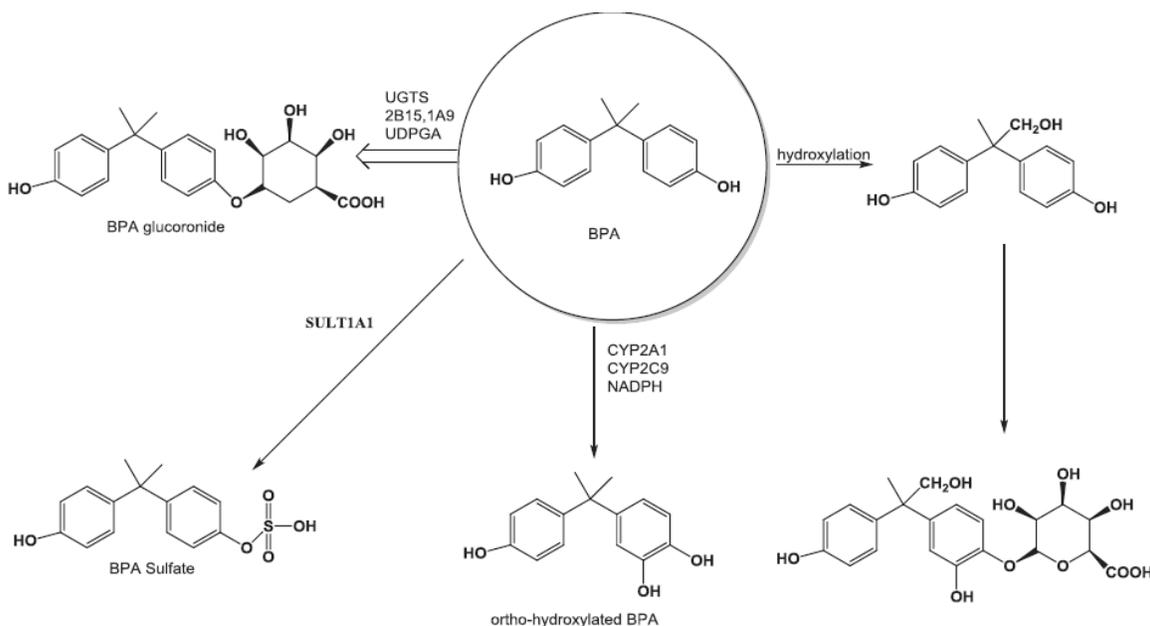


Figura 26: Metabolismos de bisfenol A [6].

Existe información limitada sobre los efectos adversos de los bisfenoles que no son bisfenol A; sin embargo, se cree que tienen efectos similares al bisfenol A [21]. Se ha determinado la concentración de bisfenol A en líquidos o tejidos humanos, incluidos suero, plasma fetal, tejido placentario y leche materna, donde varios de estos estudios se centraron en niños y mujeres embarazadas en los que los niveles elevados de bisfenol A estaban relacionados con anomalías cromosómicas [22] y abortos espontáneos [22,23]. Los altos niveles de bisfenol A también se han relacionado con la infertilidad en mujeres [22] y cariotipos anormales en fetos [22, 24]. Los niveles altos de bisfenol A también han causado un aumento de las bolsas ováricas unilaterales o bilaterales llenas de sangre en las mujeres [25].

Considerando que aproximadamente el 90% de las resinas epoxis se producen a partir de bisfenol A (BPA) y este último se ha encontrado es dañino para la salud humana, especialmente para los bebés, muchos países han establecido leyes estrictas para prohibir el uso de bisfenol A en biberones, envases de alimentos y dispositivos médicos [13].

4.3. LA PRODUCCIÓN DE BISFENOL A NO ES RENOVABLE.

Se están realizando varios esfuerzos para reemplazar las resinas epoxi en base a bisfenol A tradicional por epoxi de base biológica con materiales que presenten igualmente un alto rendimiento pero que provengan de fuentes renovables. La resina epoxi deriva de Bisfenol A y epíclorhidrina, donde se puede producir epíclorhidrina de glicerol de base biológica, que es un fenol abundante y económico. La epíclorhidrina de base biológica está ahora disponible comercialmente en el mercado [4]. El bisfenol A se prepara a partir de recursos fósiles no renovables, los cuales están disminuyendo a un ritmo alarmante y deben agotarse completamente en menos de 100 años. En especial el aceite de petróleo, solo podrá soportar la industria petrolera actual durante 40 años. Por ello, es muy necesario y urgente encontrar soluciones eficientes para lograr un desarrollo sostenible de las resinas epóxicas [13].

4.4. LA TENDENCIA HACIA UNA ECONOMÍA CIRCULAR.

Ahora vivimos en la era de los polímeros, en un momento en el que los esfuerzos y el enfoque de la sociedad están fuertemente impulsados por un aumento de la conciencia ambiental. Si el objetivo es preservar nuestro mundo para las generaciones futuras, la sociedad y la industria deben comenzar la transición de una economía lineal a una circular [26, 27].

La química tiene un papel crucial en el suministro de herramientas y materiales que permitan esta transición disruptiva. Los polímeros, los materiales que definen nuestra época, serán aliados y no enemigos en esta transición. Su bajo costo, peso ligero, alto rendimiento, fácil producción y durabilidad y adaptabilidad generales los convierten en materiales ideales para aplicaciones modernas con una huella ecológica baja, en especial las resinas termoestables como son las resinas epoxis están innovando para lograr este objetivo que permita la integración de sus procesos productivo en una economía circular [28].

4.5. LA DEGRADACIÓN DE LAS RESINAS EPOXIS.

Es importante obtener resinas que incorporen grupos térmica y químicamente lábiles que puedan descomponer controladamente cuando se calientan a una cierta temperatura o cuando se hidrolizan [13, 209]. Las resinas epoxi son difíciles de degradar por lo cual se estudian muchas alternativas de sus componentes para hacerlo más degradable ya sea por métodos térmicos o de hidrólisis, lo que contribuye a reducir la cantidad de residuos generados de estas resinas e incluso su incorporación al medio ambiente como materia prima de origen biológico.

5. SOLUCIONES A LAS PROBLEMÁTICAS DE LAS RESINAS EPOXI

5.1. ENFOQUE PARA DEGRADAR LAS RESINAS EPOXIS.

Un enfoque para lograr el reciclado o degradación de la resina epoxi es introducir enlaces o estructuras lábiles, tales como enlaces éster, estructuras que contienen azufre (enlaces disulfuro, enlaces éster sulfonato y enlaces sulfito), base de Schiff, enlaces carbamato, enlaces carbonato, enlaces acetal, enlaces hemiacetal / hemi etal éster, enlaces olefínicos, estructuras de adición Diels-Alder y estructuras que contienen fósforo. Bajo los estímulos como el calor, la luz o el pH, los enlaces lábiles pueden ser o atacados por otros compuestos [29]. Los mecanismos se muestran en la tabla 2.

Tabla 2: Enlaces o estructuras degradables utilizadas en la resina epoxi y su mecanismo de escisión [29].

Estructuras o enlaces degradables	Estructuras y mecanismos de ruptura
Enlaces ester	
Enlaces disulfuro	
Enlaces ester sulfonato	
Enlaces sulfito	
Base de schiff	
Enlaces carbamato	
Enlaces carbonato	
Enlaces acetal	
Enlaces hemiacetal /hemiceta	
Enlaces olefinico	
Estructuras de adición de diels-alder	
Estructuras conteniendo fósforo	

5.2. TERMOPLÁSTICOS Y TERMOESTABLES

Los materiales poliméricos derivan sus propiedades de sus enlaces covalentes, principalmente basados en átomos de carbono dentro de macromoléculas. A diferencia de las sustancias orgánicas de bajo peso molecular que solo se mantienen unidas por fuerzas intermoleculares débiles y pierden fácilmente la integridad estructural, los materiales poliméricos poseen propiedades viscoelásticas derivadas de los entrelazamientos de sus

cadenas, lo que proporciona resistencia y durabilidad a los objetos. Los termoplásticos a diferencia de otros como polímeros presentan la ventaja de que con calentamiento moderado a menudo puede ser suficiente para que las cadenas del polímero fluyan y reorganicen su posición, lo que permite el procesamiento típico del plástico y en principio, un fácil reciclaje. La desventaja radica en la disminución de la longitud de la cadena del polímero tras el reciclaje, especialmente con respecto al rendimiento mecánico, la fluencia y la resistencia química. Este comportamiento intrínseco es una de las razones por las que los plásticos reciclados a menudo solo se pueden utilizar como materiales degradados para aplicaciones de gama baja. Los termoestables son una forma atractiva de aumentar la robustez y la resistencia contra el esfuerzo mecánico o los productos químicos, al aumentar el grado de conectividad a una situación en la que todas las cadenas estén integradas en una red covalente. Por lo tanto, los termoestables deberían ser plásticos idealmente reciclables, con una larga vida útil, pero de hecho no son reciclables hoy en día, e incluso una preocupación importante para el reciclaje y el tratamiento de plásticos en general. Esto se debe a que su red covalente permanente también los vuelve bastante rígidos y los enlaces cruzados covalentes evitan la movilidad relativa de las cadenas. Una vez sintetizado, un termoestable mantendrá su forma inicial y se volverá intratable como materia prima [28].

Los termoestables son los materiales de elección para numerosas aplicaciones debido a su estabilidad dimensional, propiedades mecánicas y resistencia a la fluencia / química. Sin embargo, como resultado de su arquitectura molecular permanente, los termoestables no se pueden remodelar, procesar ni reciclar [30].

Normalmente, la reactividad química dentro de los polímeros se considera una molestia que debe evitarse o controlarse con estabilizadores, pero esta situación ha cambiado en las últimas décadas por un creciente interés en el área de los sistemas de polímeros dinámicos, diseñados para lograr características funcionales como la auto-curación, la memoria de forma, la reparación, la capacidad de respuesta a los estímulos y la adaptabilidad [31-38].

Mientras que estas dinámicas poliméricas deseables pueden verse influidas de muchas formas y en diferentes contextos, como en los sistemas supramoleculares, una estrategia emergente particular en esta área ha sido incorporar deliberadamente algún grado de reactividad química en las cadenas de polímero. Por lo tanto, muchos estudios recientes se han centrado en el diseño de matrices macromoleculares con enlaces covalentes intercambiables, reversibles o adaptables [31, 32, 37-39]. A la luz de estos desarrollos, las consideraciones de reactividad química ya no pueden ignorarse al considerar las propiedades físicas de tales materiales poliméricos, y a menudo incluso asumen un papel dominante [40].

Los materiales poliméricos covalentes dinámicos pueden sufrir un proceso neto correspondiente a una re-disposición de redes moleculares (MNR). En un contexto más amplio con especial atención a las aplicaciones de polímeros, dichos sistemas de polímeros también se han definido como redes adaptables covalentes (CAN) [37, 38, 41] ya que dichos materiales pueden 'adaptar' su arquitectura macromolecular en respuesta a un estímulo o desencadenante externo a pesar de su naturaleza reticulada. La respuesta o

el comportamiento desencadenado de tales materiales poliméricos no solo dependerán de las características estructurales de la matriz polimérica sino que también dependerá en gran medida de la velocidad y naturaleza de los intercambios de enlaces químicos dentro de la matriz polimérica. Por lo tanto, los mecanismos moleculares de estas reacciones de reordenamiento macromolecular requieren mucha atención dentro del estudio de dichos materiales, ya que pueden afectar las propiedades mecánicas del material [40].

5.2.1. EVOLUCIÓN DE LOS TERMOESTABLES.

En los últimos años, la atención en la comunidad científica de los polímeros se ha dirigido cada vez más hacia la clase de materiales poliméricos termoestables no reciclables, no solo como un problema, sino también como una oportunidad. El claro desafío científico ahora consiste en desarrollar redes de polímeros robustas, con un alto grado de reticulación, que proporcionen propiedades duraderas del material, que también pueden superar la no reciclabilidad inherente debido a la falta total de movilidad relativa de la cadena.

La estrategia química más sencilla para transformar una red de polímero reticulado en un material más reciclable es mediante la introducción de enlaces covalentes dinámicos en ella. Si se introducen suficientes enlaces químicamente reactivos, se llega al concepto de una red adaptable covalente (CAN), introducida en el campo de los polímeros por Bowman y otros [37, 38, 40, 42-46]. Tales redes que cambian de forma pueden reorganizar su conectividad en respuesta a un estímulo externo, con reacciones individuales de intercambio de enlaces químicos dinámicos y reversibles que median un proceso de reordenamiento de la red molecular. Como resultado de los desarrollos mencionados anteriormente, las distinciones clásicas entre materiales poliméricos termoplásticos y termoendurecibles o termoestables se volvieron borrosas. Inspirados por la situación ideal de conectividad constante con enlaces que se encuentra en los vidrios inorgánicos (redes iónicas), Leibler y sus colaboradores tomaron las ideas que se encuentran en las redes clásicas de polímeros reversibles (como los sistemas supramoleculares) [47-50] y en las redes adaptables covalentes. Diseñaron redes poliméricas con un grado permanente de conectividad, pero capaces de sufrir un reordenamiento macromolecular de la red [51]. Para lograrlo, fue necesario introducir un tipo específico de enlaces covalentes dinámicos, que sufrirían un intercambio, sin pasar por un estado intermedio de desconexión. En términos mecánicos, el intercambio de enlaces debería ocurrir primero formando un nuevo enlace de red (adicional) y luego liberando el enlace original de la red (intercambio de enlaces asociativos). Al implementar esta idea simple pero elegante, crearon redes de polímeros que parecían desafiar las distinciones clásicas dentro de los materiales poliméricos.

Mientras que las redes de polímeros reversibles (o supramoleculares) se pueden considerar como polímeros intercambiables que se comportan como redes en determinadas condiciones, pero que también pueden desencadenarse para comportarse como termoplásticos (mediante des-reticulación), las redes de Leibler no muestran comportamiento termoplástico y no pierden la conectividad química. Sin embargo, son intrínsecamente maleables, como la sílice inorgánica. Pero el flujo macroscópico no está mediado por el reordenamiento de una red iónica, sino por el reordenamiento de una red molecular. Esto le da una maleabilidad térmica, pero a diferencia de los termoplásticos

normales no hay una pérdida repentina de la integridad general. Para que las características únicas que se encuentran en esta nueva clase de polímeros sean claras, distintas de las dos clases de polímeros originales, Leibler y sus colaboradores acuñaron el nombre de vitrimeros. Cook y sus colaboradores introdujeron las primeras redes permanentes adaptables covalentes que pueden experimentar un intercambio reversible (no desunión reversible) [52]. Estos podrían experimentar una relajación al esfuerzo a través de una reacción desencadenada de intercambio de tiol mediado por radicales libres. Mientras que el concepto de vitrimeros y las primeras redes poliméricas asociativas activadas térmicamente que lo acompañan, fueron introducidos en el campo por Leibler y sus colaboradores en 2011 [51].

5.2.2. LAS REDES ADAPTABLES COVALENTES (CAN)

Una estrategia química atractiva para introducir plasticidad en redes de polímeros reticulados es la que ofrece la introducción de enlaces químicos intercambiables, que conducen a enlaces cruzados dinámicos. Si los enlaces cruzados químicos se pueden intercambiar de manera eficiente y confiable entre diferentes posiciones de las cadenas de polímeros orgánicos, se puede lograr un flujo macroscópico sin riesgo de daño estructural o pérdida permanente de las propiedades del material. Las redes de polímeros que contienen tales enlaces intercambiables también se conocen como redes adaptables covalentes o CAN y han sido revisadas recientemente por Bowman y Kloxin [37,38,40]. Las CAN pueden clasificarse además en dos grupos según su mecanismo de intercambio. El primer grupo de CAN hace uso de un mecanismo de intercambio de enlaces cruzados disociativos. En este intercambio, los enlaces químicos se rompen primero y luego se forman nuevamente en otro lugar según se puede observar en la Figura 27 (a). El segundo grupo de CAN hace uso de intercambios de enlaces asociativos entre cadenas de polímeros, en los que el enlace cruzado original solo se rompe cuando se forma un nuevo enlace covalente a otra posición según se puede observar en la Figura 27 (b).

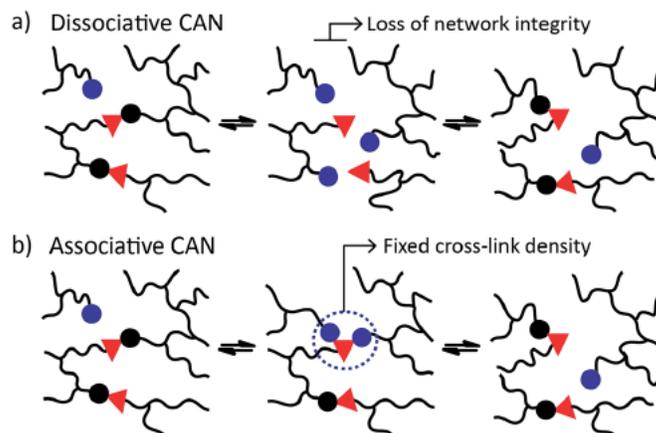


Figura 27: CANs se dividen en 2 grupos: (a) Disociativos y (b) Asociativos, basado en la reacción de intercambio que procede respectivamente con o sin pérdida de densidad de red por enlaces cruzados. Los vitrimeros pertenecen al grupo de los CAN asociativos [30].

Un sistema químico bien explorado para el diseño y síntesis de CAN disociativas es la reacción reversible de Diels Alder entre furanos y maleimidias en redes de polímeros orgánicos. Al calentarse, esta reacción de reticulación de Diels-Alder es solo levemente exotérmica ($5-10 \text{ kcal mol}^{-1}$), lo que lleva a una mayor tasa de ruptura / reformado de enlaces y también a una disociación neta del enlace. Por lo tanto, dichos materiales pueden lograr reordenamientos de topología muy rápidos (relajación de tensiones y flujo) debido a una disminución de la conectividad. Esta pérdida temporal de enlaces cruzados normalmente da como resultado una caída repentina de la viscosidad, como se observa normalmente en los materiales termoplásticos. Después de enfriar, las reticulaciones se forman de nuevo, normalmente en la misma extensión que en el material de partida, conservando o reinstalando así las propiedades termoendurecibles deseables tales como rigidez e insolubilidad. De esta manera, estos enlaces cruzados dinámicos permiten el (re) procesamiento térmico de redes poliméricas [30].

El segundo grupo de CAN, las redes de polímeros que se basan en mecanismos de intercambio asociativo, no se despolimerizan al calentarse, pero se caracterizan por una densidad de reticulación fija. Los enlaces covalentes solo se rompen cuando se forman otros nuevos, lo que hace que estas redes sean permanentes y dinámicas. Las primeras CAN asociativas informadas en el año 2005 se basaron en reacciones de transferencia en cadena de fragmentación de adición de mediante el uso de restos como sulfuros de alilo foto-mediadas por radicales libres [53,54]. Más tarde, se introdujo un mecanismo de intercambio similar en las CAN mediante el uso de generadores de radicales alternativos con tri-tiocarbonatos [55-57]. A pesar de mostrar un flujo interesante y una relajación de tensiones, la adaptabilidad final o la vida dinámica de estos sistemas es limitada debido a la naturaleza radical de las reacciones involucradas, lo que da lugar a reacciones de terminación inevitables que limitan la reversibilidad de las redes [30, 51].

5.2.3. LA APARICIÓN DE LOS VITRÍMEROS

En 2011, Leibler y sus colaboradores ampliaron el ámbito de las CAN asociativas mediante la adición de un catalizador de trans-esterificación adecuado a redes basadas en poliéster epoxi/ácido o epoxi/anhídrido [51]. Esta reacción de trans-esterificación catalítica activada térmicamente dio como resultado redes permanentes de poliéster/poliol que muestran una disminución gradual de la viscosidad con el calentamiento, una característica distintiva de la sílice vítrea [58] que nunca se había observado en materiales poliméricos orgánicos. Por lo tanto, los autores introdujeron el nombre de vitrímeros para esos materiales. Desde entonces, se han explorado varias variaciones y químicas alternativas que pueden inducir este notable comportamiento térmico [30].

5.2.4. CATEGORÍAS DE POLÍMEROS SEGÚN SU RESPUESTA A LA TEMPERATURA O AL DISOLVENTE.

A bajas temperaturas, los materiales poliméricos son vidriosos o parcialmente cristalizados y se comportan como sólidos duros. Según su respuesta a la temperatura o al disolvente, se pueden distinguir tres categorías de materiales poliméricos:

- Los polímeros termoplásticos consisten en cadenas poliméricas lineales o ramificadas. Cuando se proporciona suficiente energía térmica, los polímeros termoplásticos se funden y las cadenas podrán difundirse. Así, cuando se calientan por encima de un cierto nivel de temperatura, los polímeros termoplásticos se comportan como un líquido viscoelástico y fluyen. Cuando se enfría, el material se solidifica nuevamente. Este hecho permite las típicas opciones de procesamiento continuo de "plástico" que han convertido a los (termo) plásticos en los materiales más populares para la producción rápida de bienes de consumo de diversas formas y dimensiones. Cuando se exponen a buenos solventes (y calor), los polímeros termoplásticos se disolverán por completo. Debido a su carácter macromolecular, los termoplásticos fundidos se comportan como líquidos viscoelásticos, especialmente cuando las cadenas son largas y enredadas [40].
- Los polímeros termoendurecibles o termofijos o termoestables, [59] por otro lado, cuando se calientan por encima de su temperatura de vidrio o de fusión se vuelven más blandos, pero no fluyen. Los polímeros termoendurecibles obtienen su duradera y amplia resistencia a la deformación de su estructura macromolecular (densamente) reticulada, que abarca una red covalente macroscópica que se extiende por todo el volumen del material. Los movimientos segmentarios se ven obstaculizados por la conectividad y los segmentos de la cadena no pueden difundirse. Por lo tanto, muy por encima de su temperatura de transición vítrea, los termoestables exhiben una elasticidad similar al caucho y se comportan como sólidos viscoelásticos. Cuando la red no contiene muchos defectos, como extremos colgantes o cadenas sueltas, exhibe respuestas principalmente elásticas a deformaciones con pocas pérdidas viscosas. Convencionalmente, los cauchos (o elastómeros) se definen como termoestables con una temperatura de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente. Incluso a altas temperaturas, cuando se sumerge en un buen disolvente, un material polimérico termoendurecible solo puede hincharse y solo se puede disolver una fracción limitada del material, correspondiente a las cadenas sueltas de la red. Los termoestables tienen una estabilidad dimensional mejorada, ya que muestran resistencia a los procesos de desgaste de los polímeros, como la disolución, la fluencia o el agrietamiento por tensión del disolvente. Por necesidad, los materiales termoendurecibles deben sintetizarse químicamente (reticularse) en su forma final. Este proceso denominado de "curado" impone limitaciones a la facilidad con la que se pueden dar diversas formas y dimensiones a dichos materiales. Una vez que esta forma final se fija químicamente, el material deja de ser procesable en su forma final. Este llamado proceso de "curado" impone limitaciones a la facilidad con la que se pueden dar diversas formas y dimensiones a dichos materiales. Una vez que esta forma final se fija químicamente, el material no se puede procesar [40].
- Los polímeros de vitrímero son la tercera categoría de materiales poliméricos orgánicos, introducidos por Leibler y colaboradores en 2011 [30, 51, 60]. Cuando se calientan, los vitrimeros se comportan como un líquido viscoelástico, pero cuando se exponen al solvente solo mostrarán una fracción soluble limitada, relacionada con defectos y cadenas sueltas. Los vitrimeros derivan estas propiedades de una red molecular covalente que puede cambiar su topología a través de reordenamientos moleculares, al tiempo que conserva el número total de enlaces en la red, es decir, la conectividad de la red. Cuando un vitrímero se calienta por encima de su temperatura de vidrio (o de fusión), pueden tener lugar reordenamientos moleculares y la

topología de la red fluctúa. Por lo tanto, los segmentos de la red pueden difundirse incluso si la red conserva su conectividad mientras abarca el volumen de toda la muestra. En cuanto a las propiedades del material, la naturaleza permanente de la red mejora la resistencia a los procesos de desgaste del polímero, como la disolución, la fluencia o el agrietamiento por tensión del disolvente. La naturaleza dinámica de la red facilita el procesamiento y reprocesamiento; y brinda posibilidades de reciclaje a pesar de la presencia de enlaces cruzados covalentes permanentes [40].

6. REVISIÓN CRTÍTICA DE VITRÍMEROS

7.1. DEFINICIÓN DE LOS VITRÍMEROS

Los vitrímeros son un término relativamente nuevo para una clase de polímeros que ha existido durante décadas. Esta clase de polímeros son especiales ya que tienen propiedades tanto de termoestables como de termoplásticos. Tradicionalmente, los termoplásticos se pueden reciclar y reelaborar. En general, se sabe que los termoestables no experimentan más reacciones ni cambios químicos una vez que se forman y reticulan [30]. Los vitrímeros tienen una estructura reticulada como los termoestables, pero pueden reciclarse como los termoplásticos. Esto es posible gracias a las reacciones de intercambio de enlaces. Estas reacciones de intercambio de enlaces ocurren incluso en estado sólido, por lo que el polímero termoestable tiene un mecanismo de plasticidad y unión adhesiva incluso en estado sólido [28]. Estos polímeros reticulados covalentemente que se comportan como termoestables convencionales por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) pero pueden fluir por encima de una temperatura particular ($T_v > T_g$), mediante reacciones de intercambio de enlaces. [31].

Basado en el trabajo pionero de Leibler [8,60-62], esta nueva clase de materiales puede definirse mediante algunos criterios:

- Los vitrímeros están hechos de cadenas unidas covalentemente que forman una red orgánica.
- Esta red es capaz de cambiar su topología a través de reacciones de intercambio que son de naturaleza asociativa y activadas térmicamente, lo que da como resultado la maleabilidad térmica de la red.
- A temperaturas más altas, la viscosidad de los vitrímeros está esencialmente controlada por reacciones de intercambio químico, dando una disminución de la viscosidad térmica que sigue la ley de Arrhenius, como se observa en los materiales de sílice inorgánicos típicos. Esta última propiedad distingue a los vitrímeros de los CAN disociativos y los materiales termoplásticos porque estos materiales evolucionan de un estado sólido a un líquido de una manera mucho más abrupta, siguiendo el modelo de Williams-Landel Ferry (WLF) para polímeros termoplásticos fundidos como se puede observar la Figura 28.

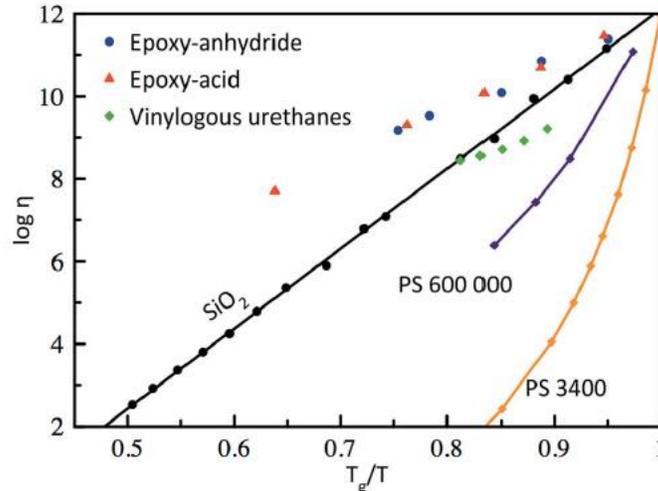


Figura 28: Gráfico de fragilidad de Angell, que muestra la viscosidad en función de la temperatura inversa, escalada con T_g (o T_v para vitrimeros cuando $T_v > T_g$). Los termoplásticos como el poliestireno (PS) [64] se caracterizan por una temperatura de transición vítrea estrecha y por lo tanto, una disminución muy rápida de la viscosidad cerca de T_g . Por el contrario, los vitrimeros (a base de anhídrido epoxi, a base de ácido epoxi [59] y uretanos vinílogos [65] muestran una dependencia de la viscosidad similar a Arrhenius, lo que da como resultado una disminución gradual de la viscosidad similar a la sílice vítrea [66].

Como los vitrimeros son redes permanentes con una conectividad permanente a todas las temperaturas (excluida la degradación), estos materiales se hinchan, pero no se disuelven en disolventes químicamente inertes, incluso cuando se calientan. En contraste con las redes de polímeros clásicas, se puede esperar que las relaciones de hinchamiento sean más altas ya que las fuerzas de retracción elástica, opuesta al aumento de entropía y el calor de mezcla asociado con el hinchamiento del polímero, se pueden relajar debido a reordenamientos de topología.

El comportamiento viscoelástico de los vitrimeros se puede describir utilizando dos temperaturas de transición. La primera es la temperatura habitual de transición vítrea T_g , entre el estado vítreo y elástico de las redes de polímeros, correlacionada con el inicio del movimiento molecular coordinado de largo alcance. La segunda temperatura de transición se deriva de las reacciones de intercambio de enlaces cruzados de la red. Cuando la escala de tiempo de las reacciones de intercambio de enlaces se vuelve más corta que la escala de tiempo de la deformación del material, la red puede reorganizar su topología, dando como resultado un flujo. Por tanto, se produce una transición de sólido viscoelástico a líquido viscoelástico a una temperatura indicada como temperatura de transición de congelación de la topología, T_v por Leibler. Esta transición se elige convencionalmente en el punto en el que se alcanza una viscosidad de 10^{12} Pa x s [51,64].

La T_v también se puede observar experimentalmente mediante dilatometría, ya que la red organizada tiene un coeficiente de expansión más alto que una red estática.

Las dos temperaturas de transición, características de los materiales vitrimeros, y su relevancia se pueden aclarar mejor utilizando dos ejemplos distintos. En el primer ejemplo, el sistema vitrimerico tiene una T_g menor que la T_v (Figura 29a). Al calentar desde una temperatura por debajo de T_g a una temperatura entre T_g y T_v , el sólido vítreo primero experimentará una transición al estado gomoso y se comportará como un elastómero ya que la reacción de intercambio es tan lenta que la estructura de la red es esencialmente fija. Solo con un calentamiento adicional, la reacción de intercambio se acelera y se vuelve relevante a temperaturas superiores a T_v , transformando el elastómero en un líquido viscoelástico cuyo flujo está controlado principalmente por la cinética de intercambio entrecruzado, dando la típica disminución de la viscosidad de Arrhenius. En el segundo ejemplo, una reacción de intercambio intrínsecamente rápida está incrustada en una matriz de polímero rígido con una T_g que es más alta que la T_v esperada (Figura 29b). En tales casos, donde T_v se puede calcular mediante la extrapolación de experimentos de relajación de tensión o fluencia, esta transición es hipotética ya que la red no se congela en última instancia por la cinética de reacción, sino por la falta de movimientos segmentarios asociados con T_g . A temperaturas inferiores a T_g no se produce ningún movimiento segmentario, por lo que no pueden producirse reacciones de intercambio y la red es fija (cf. límite de difusión). Al calentar por encima de la región de transición vítrea del material, el movimiento segmentario se inicia gradualmente mientras las reacciones de intercambio ya son rápidas. En esta situación inicial, la cinética del reordenamiento de la red está controlada por difusión y los reordenamientos de la topología de la red están dominados por movimientos segmentarios, que dan como resultado un comportamiento de viscosidad WLF. Cuando se sigue calentando, la cinética de intercambio cambia en un cierto punto de un régimen controlado por difusión a un régimen controlado por reacción de intercambio, que sigue la ley de Arrhenius [30].

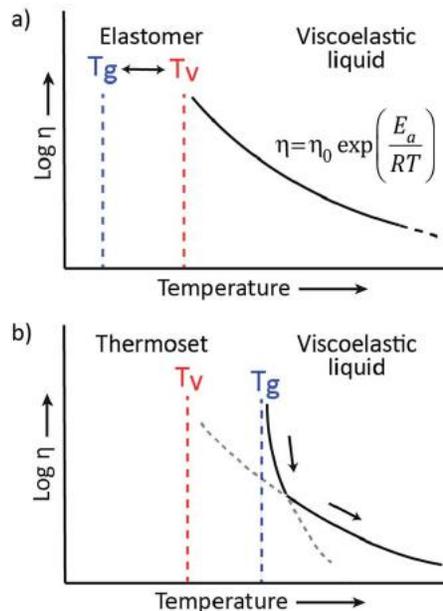


Figura 29: Representación del comportamiento viscoelástico de vitrimeros con (a) una transición vítrea, T_g , inferior a la temperatura de transición de congelación de la topología, T_v . Tras el calentamiento, el vitrímico evoluciona de un sólido vítreo ($T < T_g$) a un elastómero ($T_g < T < T_v$) a un líquido viscoelástico ($T > T_v$) que sigue la ley de

Arrhenius. (b) Un T_v hipotético está situado muy por debajo de T_g . Al calentarse, el vitrímico evoluciona de un sólido vítreo a un líquido viscoelástico con una viscosidad que se controla primero mediante difusión (WLF) y luego mediante la cinética de intercambio (Arrhenius) [30].

Para el diseño de materiales vitriméricos, es importante considerar las dos transiciones y sus temperaturas correspondientes T_g y T_v , que pueden controlarse mediante parámetros como la densidad de enlace cruzado, la rigidez intrínseca de los monómeros, la cinética de la reacción de intercambio (por ejemplo, catalizador carga), y la densidad de enlaces y grupos intercambiables. Para la mayoría de las aplicaciones, los vitrímicos deben comportarse como redes clásicas de polímeros termoendurecibles en una ventana de temperatura útil, es decir, sin fluencia significativa. Solo cuando se calienta, la reorganización de la red debe ser significativa, lo que da como resultado un flujo macroscópico controlado sin riesgo de daño estructural. El procesamiento térmico puede incluso reparar defectos de manera efectiva, lo que recuerda cómo se pueden procesar materiales clásicos como metales o vidrio [30].

7.2. EL CONTROL CATALÍTICO DE LA TRANSICIÓN VÍTREA DE VITRÍMICO

Cuando una masa fundida de polímero amorfo se enfría, sufre la transición vítrea. En la vecindad de la temperatura de transición vítrea, T_g , el polímero se endurece abruptamente a medida que su viscosidad aumenta en varios órdenes de magnitud donde no se sigue la ley de Arrhenius, sino la ley de Williams-Landel Ferry (WLF) según la Figura 30 (a) [63, 67-69]. La fragilidad describe cuán abrupta es el cambio de la viscosidad con variación de temperatura cerca de la transición vítrea es [70]. Los polímeros, como todos los demás compuestos orgánicos, son frágiles formadores de vidrio [60].

En sorprendente contraste, la sílice, el arquetipo del vidrio, y algunos otros compuestos inorgánicos experimentan un cambio de viscosidad muy gradual similar al comportamiento de la viscosidad de Arrhenius cerca de T_g [58, 66, 71, 72]. A estos se les llama fuertes formadores de vidrio, y el término fuerte se acuñó para subrayar su comportamiento único. De hecho, es posible el fácil soplado de vidrio o el modelado mediante el calentamiento local sin necesidad de un control preciso de la temperatura o un molde porque la sílice es un fuerte formador de vidrio [60].

Los vitrímicos son fuertes formadores de vidrio orgánicos [7, 8]. Los vitrímicos están hechos de átomos que están unidos covalentemente para formar una red y el principio de diseño se basa en la topología de red reversible en congelación. Cuando la red puede cambiar su topología a través de reacciones de intercambio de enlaces el material relaja las tensiones y fluye [73-78], aunque el número total de enlaces permanece constante en el tiempo y no fluctúa. El material se comporta como una masa fundida viscoelástica. En un vitrímico, las reacciones de intercambio se activan térmicamente. Como resultado, al enfriarse, el tiempo de relajación y la viscosidad son controlados por la velocidad de las reacciones de intercambio que disminuyen lentamente y sigue una ley de Arrhenius según la Figura 30 (b). A cierta temperatura T_v , el tiempo de relajación mecánico controlado por la velocidad de la reacción de intercambio se vuelve más largo que la escala de

tiempo experimental y en esta escala de tiempo, la topología de la red se congela. El material parece ser un sólido elástico con un módulo de elasticidad entre 1 MPa y 100 MPa, dependiendo de la densidad de reticulación. Al igual que para una transición vítrea clásica [79] el valor de la temperatura de transición de congelación de la topología T_v depende de la velocidad de enfriamiento. Las mediciones de expansión térmica en vitrimeros confirman la naturaleza vítrea y la dependencia de la velocidad de la transición en T_v [7].

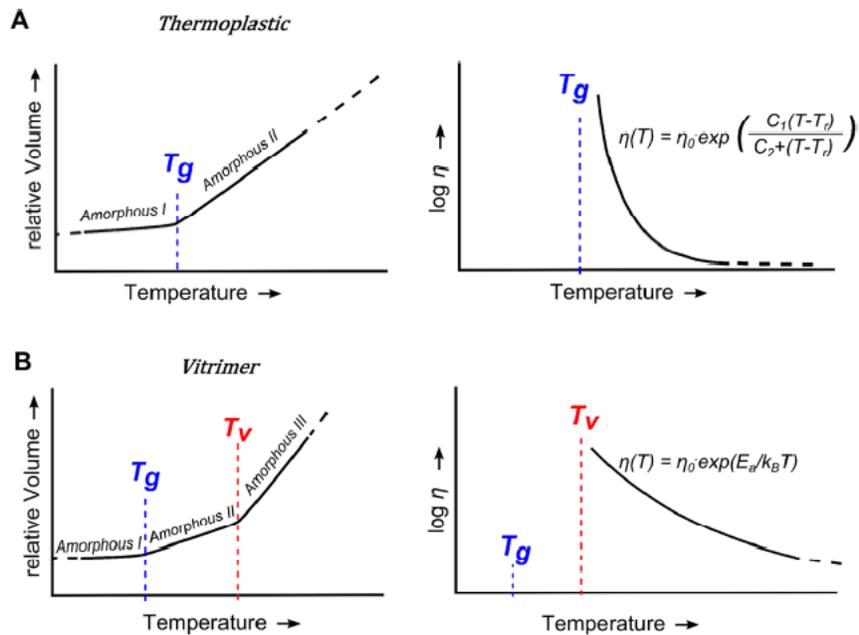


Figura 30: (a) Izquierda: características viscosidad-temperatura de un polímero termoplástico. En $T < T_g$ (Amorfo I) el estado físico se denomina convencionalmente vidrio, en $T > T_g$ (Amorfo II) como líquido. Derecha: Por encima de T_g , la viscosidad de un polímero termoplástico sigue una ley de potencia WLF con la temperatura. (b) Izquierda: características viscosidad-temperatura de un vitrímero, por lo tanto, representa dos transiciones vítreas: la clásica T_g y T_v , una transición vítrea que refleja la topología de congelación al enfriarse. Derecha: la viscosidad sigue una ley de Arrhenius en las proximidades de T_v [60].

Al acercarse a la transición de gelificación, el número de enlaces y la conectividad de las moléculas aumentan [80-82] En el punto de gel, el sistema está compuesto por una amplia distribución de grupos enlazados [83] uno de ellos es "infinito" y se filtra a través de la muestra: el sistema se vuelve elástico. En vitrimeros, la conectividad no cambia y la red es siempre "infinita", es decir, más allá del umbral de percolación (punto de gel). Sorprendentemente, aunque la red fluye por encima de T_v , el material es insoluble a todas las temperaturas, ya que el número de enlaces permanece constante. Al enfriarse más, por debajo de T_v , los vitrimeros experimentan otra transición mucho más abrupta de un sólido elástico a un sólido duro, un vidrio con un módulo de aproximadamente 1 GPa. Esta transición de un sólido elástico a un vidrio duro es análoga a la T_g observada en los termoestables y elastómeros clásicos.

Depende de la activación térmica limita considerablemente la importancia práctica de los sistemas vitriméricos. La catálisis ofrece una forma eficaz de controlar la velocidad de la reacción de intercambio y como consecuencia, la amplitud de la transición de congelación de la topología [60].

7.3. LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN PARA FORMACIÓN DE RESINAS EPOXI

Los ácidos grasos se han empleado en formulaciones epoxis para barnices y revestimientos desde mediados del siglo pasado por medio de la reacción de esterificación entre el ácido graso y el grupo epoxi. Los ésteres generados proporcionan excelentes propiedades a los materiales resultantes, incluyendo adhesión, flexibilidad, resistencia al agua y facilidad de cepillado y esmerilado. Los ácidos grasos insaturados se utilizan para revestimientos secados al aire, mientras que los ácidos grasos saturados se utilizan en proporciones sub-estequiométricas y la reacción del exceso de epoxi se realiza añadiendo endurecedores convencionales como las poliaminas. Los revestimientos modernos de alto rendimiento se basan en el uso de ácidos policarboxílicos como endurecedores de monómeros de acrilato-epoxi [84].

La reacción de adición de un grupo epoxi con un ácido carboxílico sin catalizar o empleando una variedad de catalizadores diferentes, tales como aminas terciarias o trifetilfosfina, genera un hidroxiéster como se muestra en la Figura 31.

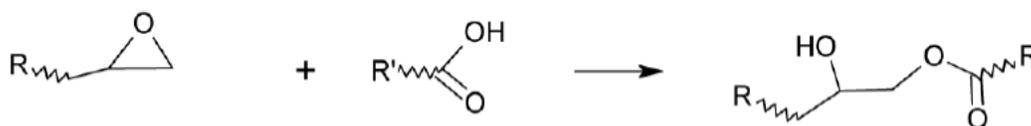


Figura 31: reacción de adición de un ácido carboxílico y un grupo epóxico [85].

7.4. LAS REACCIONES SECUNDARIAS Y LA TRANSESTERIFICACIÓN PARA FORMACIÓN DE RESINAS EPOXI

Pueden tener lugar reacciones secundarias, como la epoxi-homopolimerización iniciada por los mismos catalizadores o la esterificación de los grupos OH con el ácido carboxílico que conduce a un nuevo grupo éster y agua como producto de reacción. A su vez, los grupos epoxi se pueden hidrolizar con el agua generada. La secuencia de estas reacciones fue claramente establecida por Dušek y colaboradores [86]. Los cuales estudiaron la reacción de un monoepóxido (fenil glicidil éter) con un ácido monocarboxílico (ácido hexanoico), catalizado por trietilamina. Para cada relación estequiométrica investigada, encontraron que la reacción del ácido epoxi-carboxílico tuvo lugar primero hasta una conversión casi completa. Una vez completada esta reacción, se observó homopolimerización en formulaciones con exceso de epoxi y esterificación por condensación en presencia de un exceso de ácido carboxílico. Sin embargo, observaron que la concentración del monoéster (ME) producido por la reacción epoxi-ácido no permaneció constante sino que disminuyó hasta un valor constante final después de mantener el sistema durante varias horas a la temperatura de reacción seleccionada. La razón fue la conversión parcial del monoéster en un glicol (G) y un diéster (DE) mediante

una reacción de transesterificación hasta que se alcanzó el equilibrio [85], la reacción se puede observar en la Figura 32.

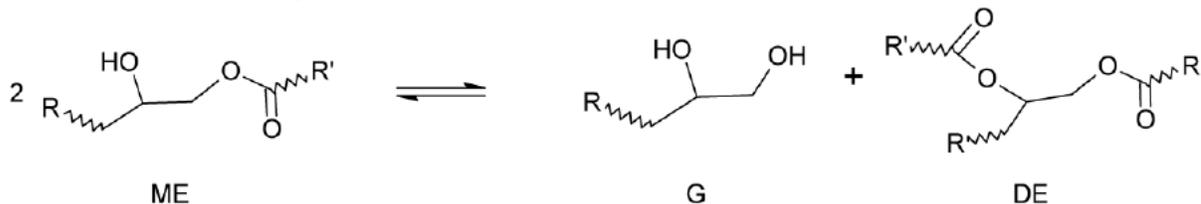


Figura 32: conversión de 2 Monoester (ME) en 1 Glicol (G) y en 1 Diester [85].

Las reacciones de transesterificación eran bien conocidas en química orgánica, pero su presencia en la química de epoxi-ácidos no había sido previamente enfatizada. Una conclusión de este estudio fue que en un sistema polifuncional esta reacción puede afectar significativamente la estructura de la red al romper las cadenas y dar lugar a nuevos enlaces cruzados [85].

Los termoestables tradicionales están reticulados por enlaces covalentes irreversibles, los vitrimeros [51] a diferencia están reticulados por enlaces covalentes dinámicos reversibles, que pueden reorganizarse a altas temperaturas [30]. En la Figura 33 se puede observar el mecanismo de reacción de la reacción de trans-esterificación.

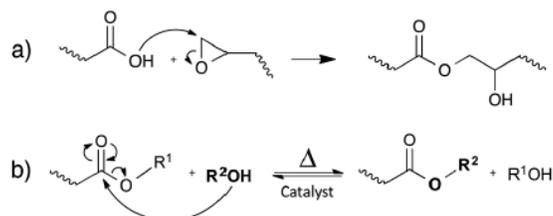


Figura 33: a) La reacción entre grupo epóxico y ácido carboxílico tiene como resultado una unidad que contiene el grupo ester y hidroxilo. b) La reacción de trans-esterificación catalizada que puede ocurrir a elevadas temperaturas. [30]

Como resultado, los vitrimeros no solo tienen las mismas buenas estabilidades térmicas y mecánicas que los termoestables, sino que también exhiben una capacidad de reprocesamiento deseable como termoplásticos, prolongando así su vida útil de manera eficaz [87, 88]. En la Figura 34 se puede observar el re-arreglo topológico que sucede durante la trans-esterificación.

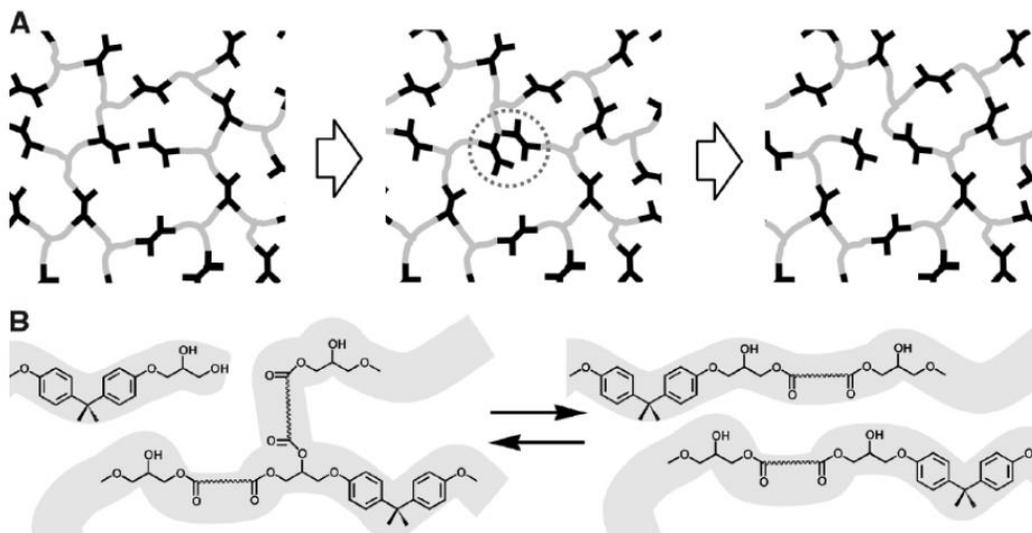


Figura 34: a) Re-arreglo topológico. b) Intercambios en transesterificación. [87]

7.5. LA IMPORTANCIA DE LAS REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN EN LOS VITRÍMEROS EPOXI

La importancia de los hallazgos experimentales de Dušek y sus colaboradores permaneció latente durante casi tres décadas hasta que el grupo de Leibler en París descubrió que las reacciones de transesterificación daban propiedades inusuales a las redes de ácido epoxi-carboxílico dando lugar a una nueva clase de materiales llamados vitrímeros epoxi. [51, 60, 89]. Se dieron cuenta de que, en el rango de temperatura donde tienen lugar las reacciones de transesterificación, el epoxi reticulado es capaz de intercambiar fragmentos de la estructura de la red. Esto tiene lugar mediante la producción y recombinación de fragmentos de glicol y diéster que permiten el intercambio de fragmentos de monoéster ubicados en diferentes posiciones de la red. La posibilidad de intercambiar fragmentos de la estructura de la red permite el flujo, el termoformado, el reciclaje, la autocuración y la relajación de tensiones, entre otras propiedades deseables. Este descubrimiento condujo rápidamente al diseño de un conjunto de nuevos materiales para aplicaciones tecnológicas avanzadas [85]. Las reacciones de transesterificación se activan de hecho en $T > T_g$ donde los segmentos de β -hidroxiéster adquieren suficiente movilidad. Sin embargo, la observación del flujo depende de la escala de tiempo del experimento. La temperatura arbitraria T_v se define en un nivel de viscosidad de 10^{12} Pa.s, característico de una transición de sólido a líquido. En la Figura 35 se puede observar el monoéster formado.

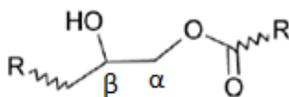


Figura 35: segmento β -hidroxiéster de Monoéster [85].

En $T > T_v$, el flujo se rige por la cinética de las reacciones de transesterificación que siguen una ecuación de Arrhenius. Esto mantiene la viscosidad en valores altos en un amplio rango de temperatura. Este comportamiento permite el termoformado en formas complejas y es característico de vidrios fuertes como el vidrio de sílice inorgánico. Este es el origen de la identificación de estos materiales como vitrimeros epoxi [85].

7.6. LA EXPLOSIÓN LITERARIA DE LOS ÚLTIMOS 10 AÑOS SOBRE VITRÍMEROS EPOXI

Siguiendo los artículos de Leibler y colaboradores [51, 60, 89], se produjo una explosión en la literatura de vitrimeros epoxi basados en la química epoxi-ácida, particularmente enfocada en:

- Formulaciones de base biológica [90]
- Acción de catalizadores de transesterificación [91]
- Caracterización y modelado teórico de propiedades viscoelásticas y mecánicas, y comportamiento de soldadura [92-98]
- Autocuración, reprocesamiento y reciclaje [99-102]
- Activación remota y de múltiples estímulos [103-108]
- Reforzado con sílice [109] y otros materiales avanzados [110-116]

Se ha analizado el comportamiento de los vitrimeros epoxi basados en la química del epoxi-anhídrido de ácido [51, 89, 117, 118]. La reacción epoxi-anhídrido produce grupos éster, lo que hace necesario generar los grupos OH necesarios para promover la transesterificación mediante otro conjunto de reacciones (homo-polimerización de un exceso de epoxi [119] o adición de alcohol o agua a la formulación inicial), por este motivo muchas investigaciones inicialmente se orientaron a las formulaciones de ácido epoxi-carboxílico. Donde las formulaciones de epoxi-ácidos que emplean un alto exceso de epoxi también se emplean para fabricar compuestos paramagnéticos [120,121].

El foco de la literatura reciente en el campo se enfoca en las propiedades relevantes de los materiales generados y sus posibles aplicaciones tecnológicas. La aparición de reacciones de transesterificación siempre se indica como la base del comportamiento de estos materiales, donde el efecto de estas reacciones sobre la estructura de la red, mencionado en el estudio pionero de Dušek y colaboradores [86].

7.7. CLASIFICACIÓN DE VITRÍMEROS

Durante la última década, se han reportado diversos vitrimeros basados en diferentes reacciones reversibles, que incluyen transesterificación, intercambio de iminas, química de azufre radical, metátesis de olefinas, intercambio de uretano vinílico e intercambio de borato [121,123]. Podemos clasificar los vitrimeros en base a la reacción química involucrada con/sin catalizador según indica la Figura 36:

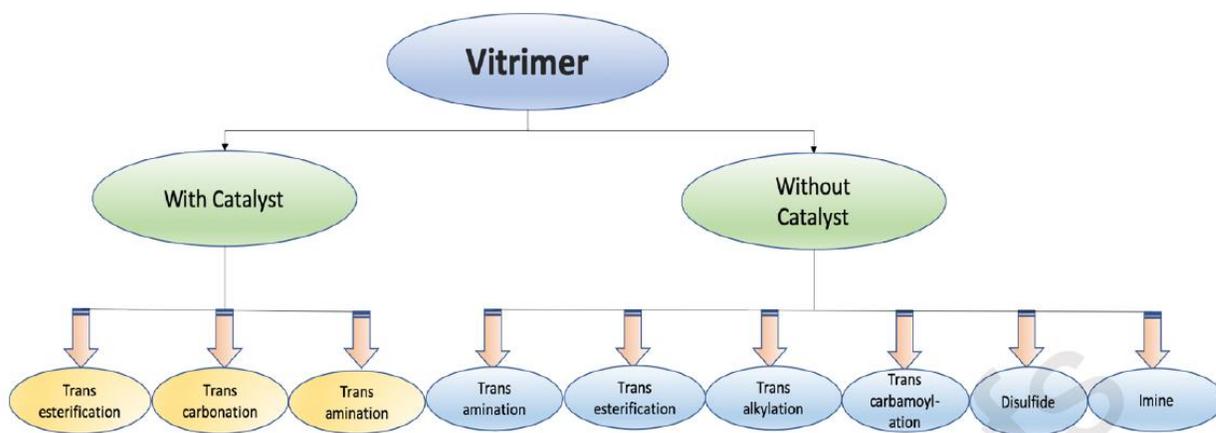


Figura 36: Descripción general de la química involucrada en los vitrímeros [122]

Las reacciones químicas más prometedoras desarrolladas para el reprocesamiento directo de materiales reticulados y su sostenibilidad se describen a continuación:

7.7.1. TRANSESTERIFICACIÓN

La transesterificación de ésteres en presencia de alcoholes libres, se realiza generalmente en presencia de un catalizador orgánico o ácido de Lewis, es una reacción prototípica de intercambio en los vitrímeros (Figura 37) [124]. En 2011, Montarnal sintetizó redes epoxi en base de poliéster con un catalizador de transesterificación Zn (II) [51]. Estas redes poseen propiedades mecánicas competitivas con las resinas epoxi tradicionales, pero pueden moldearse por inyección después del curado y reprocesarse para producir materiales con propiedades similares a las resinas sintetizadas. Las redes muestran cambios graduales de viscosidad relacionados con las reacciones de intercambio asociativo activadas térmicamente. Esta capacidad única permite soldar y procesar estos polímeros mediante métodos similares al vidrio de sílice [89] que es poco probable para la despolimerización de redes. Capelot demostró además que cambiar la estructura y la carga del catalizador permite el control de los cambios de viscosidad y las tasas de reprocesamiento en estas redes [60]. Debido a la robustez de la reacción de transesterificación y la facilidad con la que las redes basadas en ésteres pueden sintetizarse utilizando materias primas comunes, los vitrímeros La transesterificación se ha estudiado ampliamente. Los precursores de resina epoxi / anhídrido disponibles comercialmente han permitido estudios fundamentales sobre la reología de los vitrímeros con diferentes densidades de reticulación y temperaturas de transición vítrea [98, 125, 126] y este conocimiento se ha utilizado para ajustar sus propiedades desde materiales rígidos similares a los termoestables a elastómeros de poliéster reticulados [111]. Otras aplicaciones emergentes que incorporan esta química incluyen resinas y recubrimientos foto-curables [127], compuestos de fibra de carbono [117] y sílice-epoxi [128] con propiedades mecánicas mejoradas, así como materiales con memoria de forma [105, 106, 110] que responden a diversos estímulos externos.

La transesterificación también representa una química ideal para la implementación a gran escala de materiales sostenibles con alto rendimiento y reciclabilidad. Los primeros vitrímeros de poliéster eran parcialmente de base biológica, y contenían ácidos grasos

oligoméricos derivados de aceite vegetal como componente principal [83]. Más tarde, Altuna reportó vitrimeros de poliéster de base biológica completa a través de la reacción de aceite de soja epoxidado y ácido cítrico [90]. Estas redes mostraron suficiente capacidad de reprocesamiento utilizando grupos de ácido carboxílico en exceso para catalizar la transesterificación en lugar de metales de transición. Estas investigaciones avanzan camino hacia sistemas de vitrimerización de poliéster totalmente sostenibles. Muchos polímeros bioderivados / sostenibles son poliésteres derivados de materias primas de azúcar [129] que proporcionan una plétora de diversos monómeros a través de los cuales las propiedades de las redes de base biológica pueden ajustarse para aplicaciones apropiadas. Además, importantes investigaciones se han centrado en el desarrollo de redes de epoxi totalmente sostenibles [70], muchas de las cuales podrían volver a procesarse mediante la incorporación de catalizadores de transesterificación a la red.

El mejorar la capacidad de renovación de estas redes, una mayor investigación sobre la solidez de esta química de intercambio y su aplicación a técnicas de fabricación escalables permitirá un uso generalizado de estas redes. Esto incluye explorar la capacidad de reprocesar estos materiales varias veces con demostraciones claras de la reproducibilidad de los procesos de remodelación y relajación al esfuerzo. Aún se tiene que aclarar si la estabilidad ambiental a largo plazo de las resinas que contienen ácido de Lewis u órgano-catalizadores a la lixiviación o hidrólisis del catalizador. También es de importancia el desarrollo de catalizadores más activos, ya que muchos de estos materiales no muestran una dinámica lo suficientemente rápida como para permitir el reprocesamiento por extrusión directa o moldeo por inyección; sin embargo, observamos que las aplicaciones recientes de polimerización en estado sólido [130] y extrusión reactiva [67] para producir estos materiales deberán permitir la escalabilidad potencial de las redes de poliéster reprocesable.

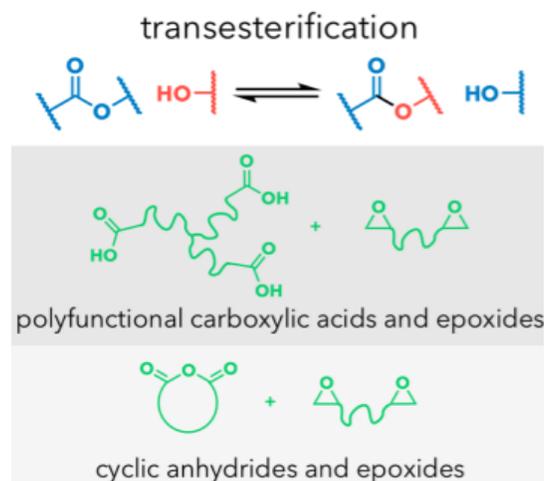


Figura 37: Reacción de Vitrímico por Transesterificación [123], se observa la reacción de transesterificación por la presencia de un grupo hidroxilo. La formación del vitrímico puede tener como materia prima ácidos carboxílicos o anhídridos cíclicos que reaccionan con el grupo epoxi.

7.7.2. QUÍMICA DEL AZUFRE

La química dinámica basada en azufre se emplea comúnmente en redes reticuladas reprocesables y tienen el potencial de afectar significativamente el reciclaje de muchos productos de consumo. El método más común de producción de elastómeros reticulados es la vulcanización de poli-isopreno y poli-butadieno, ambos de los cuales pueden derivarse de forma renovable con azufre elemental, usado predominantemente en la producción de neumáticos. Se sabe que la vulcanización ocurre a través de un proceso radical, pero el número promedio de átomos de azufre en cada reticulación es difícil de dilucidar y sigue siendo una pregunta abierta. En 1946, Stern y Tobolsky demostraron que varios cauchos de poliolefina insaturados vulcanizados exhiben relajación de la tensión y fluencia a temperaturas ligeramente elevadas (≥ 60 °C), lo que representa el primer ejemplo de reprocesamiento potencial en redes que contienen azufre [105]. Aunque se sugirió que un tipo de mecanismo de metátesis era responsable de la relajación, Tobolsky demostró más tarde que estos cauchos vulcanizados se relajaron mediante escisión homolítica y recombinación rápida de enlaces S-S, según la Figura 38 [106]. Este trabajo fue finalmente confirmado por Nevajans a través de estudios de compuestos modelo, que también mostraron que la presencia de una base mejora la tasa de intercambio y puede permitir el intercambio a través de un mecanismo mediado por anión de tiolato [107].

Los enlaces disulfuro se utilizaron por primera vez para reciclar polímeros reticulados en 1990 cuando Tesoro recicló resinas epoxi que contenían disulfuro reduciendo los enlaces disulfuro en tioles y posteriormente reoxidando los tioles en disulfuros [108,109]. Desde estos informes, se ha investigado el reciclaje de cauchos vulcanizados [110 –112], con estudios recientes centrados en el desarrollo de sistemas de intercambio de disulfuro sin catalizador de un solo paso [113, 114]. En particular, el uso de disulfuros de arilo en lugar de disulfuros de alquilo aumenta significativamente la tasa de intercambio, lo que permite elastómeros que curan a temperatura ambiente y polímeros de alta Tg que muestran una excelente capacidad de reprocesamiento [14,116]. La biblioteca de monómeros a base de azufre es bastante grande, lo que permite un alto trabajos sobre las condiciones de reciclaje y propiedades mecánicas de los materiales. Un estudio reciente incorporó enlaces disulfuro en resinas epoxi renovables, lo que indica que la capacidad de reprocesamiento de materiales a base de azufre puede extenderse a materiales bioderivados [117]. Aunque la mayoría de las metodologías dinámicas basadas en azufre presentan enlaces cruzados disociativos, un estudio demostró la capacidad de reprocesamiento mediante la reacción de tioles con disulfuros [118]. A diferencia de los ejemplos antes mencionados, estos materiales se reprocesan únicamente a través del intercambio asociativo de enlaces cruzados, que tiene beneficios potenciales sobre los procesos disociativos; sin embargo, los tioles son propensos a oxidarse en el aire, lo que puede limitar su aplicabilidad. Independientemente, el medio ambiente se beneficiaría enormemente de las instalaciones de reciclaje de materiales a base de azufre debido al gran volumen de materiales comerciales reticulados con azufre. Observamos que si bien las fuentes de azufre bioderivado a escala industrial son raras, el azufre elemental se produce actualmente como un producto de desecho a escala industrial en la refinación de petróleo y, por lo tanto, actualmente es una materia prima deseable desde una perspectiva de sostenibilidad [119].

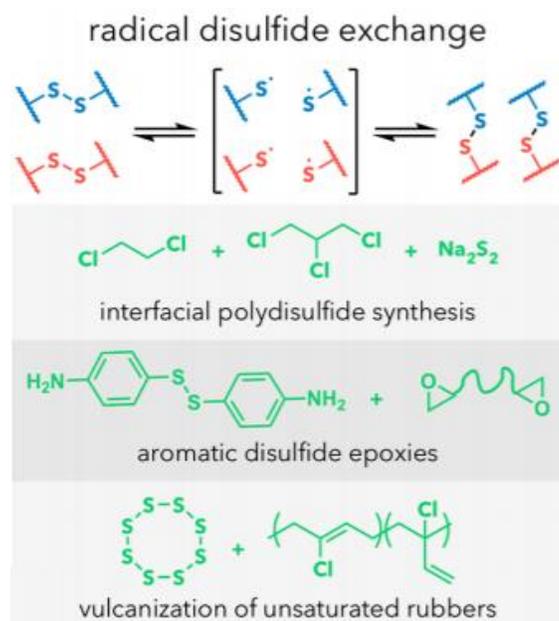


Figura 38: Vitrímero por Intercambio Radical de Disulfuro [123]

7.7.3. METATEISIS DE OLEFINAS

Además de la vulcanización a base de azufre, los cauchos poliolefinicos insaturados también pueden reticularse mediante métodos basados en radicales sin utilizar azufre [131,132]. Como estos materiales carecen de enlaces S-S que permiten el reprocesamiento de cauchos vulcanizados, no se pueden reprocesar a través de los métodos discutidos anteriormente. Sin embargo, estas redes a menudo contienen restos de alquenos residuales que permiten el reprocesamiento mediante metátesis de alquenos catalizados por metales. En 2012, Lu publicó dos estudios sobre la metátesis de alquenos dentro de polibutadieno radicalmente reticulado utilizando el catalizador de alquilideno de rutenio de Grubbs de segunda generación, según la Figura 39 [77, 133]. Estos materiales relajan rápidamente el esfuerzo y pueden reprocesarse a temperatura ambiente. Además, se observó una recuperación completa de las propiedades de tracción después de reprocesar materiales que contenían tan solo 0,005% en moles de catalizador. Neal mejoró el rendimiento mecánico de estos materiales incorporando grupos amida en la red [134] que aumentaron su tenacidad a través de enlaces de hidrógeno. Estos sistemas prometedores se beneficiarían además de protocolos de incorporación de catalizadores más eficientes, como la inclusión del catalizador antes de la reticulación o mediante métodos mecánicos justo antes del reprocesamiento, seguido de la recuperación posterior del catalizador. Otros desarrollos podrían incluir: aumentar la vida útil del catalizador evitando la degradación [135]; usando un catalizador de metátesis latente [136-138] de manera que la reacción pueda ser (des) activada por estímulos externos, dando como resultado un material más robusto; desarrollo de esta tecnología para materias primas bio-renovables como el poli-isopreno (que es capaz de realizar una síntesis cruzada) [139]; y

exploración del potencial de metátesis libre de metales [140] para abordar las preocupaciones de costos asociadas con los catalizadores de metales preciosos utilizados.

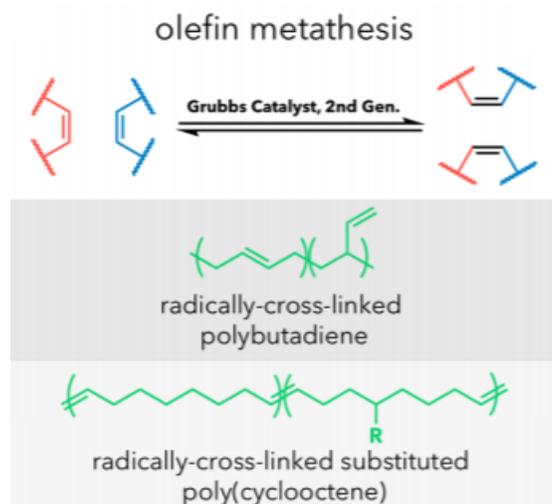


Figura 39: Vitrímero por Metátesis de Alquenos [123]

7.7.4. ALCOXIAMINAS

Las alcoxiaminas experimentan una escisión reversible del enlace homolítico a temperaturas suaves (aproximadamente 100 °C) para producir radicales nitroxilo / aminoxilo y centrados en carbono estables, según la Figura 40. Esta unión reversible se ha utilizado para desarrollar polimerizaciones de radicales mediadas por nitróxido [141], por lo que el crecimiento de polímeros que se propagan por radicales se modula mediante una activación-desactivación en equilibrio. Varios sistemas reticulados utilizan estos radicales nitroxilo estables para lograr la capacidad de reprocesamiento. En las primeras aplicaciones de polímeros reticulados reparables, se incorporaron restos 2,2,6,6 tetrametil-1piperidiniloxi (TEMPO) mediante múltiples etapas sintéticas reticulantes para poliestireno [142,143] poli (metacrilato de metilo) [144], o redes de poliuretano [145]. En todos los casos, estos polímeros muestran un comportamiento dinámico a temperaturas elevadas y pueden reprocesarse para recuperar aprox. 75% de propiedades de tracción. Jin y col. utilizaron metacrilato sustituido TEMPO disponible comercialmente para reticular caucho de estireno-butadieno en un proceso de curado controlado en un solo paso [146]; estos cauchos muestran eficiencias de reprocesamiento casi cuantitativas en múltiples ciclos de moldeo por compresión. Este enfoque tiene un potencial significativo porque se puede aplicar directamente a cualquier red basada en la polimerización controlada de radicales y se puede modificar a polímeros tradicionales basados en monómeros acrílicos, estirénicos y otros monómeros olefínicos.

Esta estrategia también debería ser compatible con el de las materias primas renovables, especialmente a medida que la síntesis de petroquímicos tradicionales a partir de recursos renovables se haga más eficiente. Mientras que las redes reportadas hasta la fecha no tienen propiedades mecánicas comparables a los materiales tradicionales (quizás debido a la reticulación por el enlace alcoxiamina relativamente débil) y tienden a mostrar limitaciones en la eficiencia del reprocesamiento (baja recuperación de las propiedades

mecánicas después del reprocesamiento) a mayor reticulación. densidades, el endurecimiento de estos materiales usando aditivos y los desarrollos posteriores en la química de los radicales controlados podrían superar estos desafíos actuales [123].

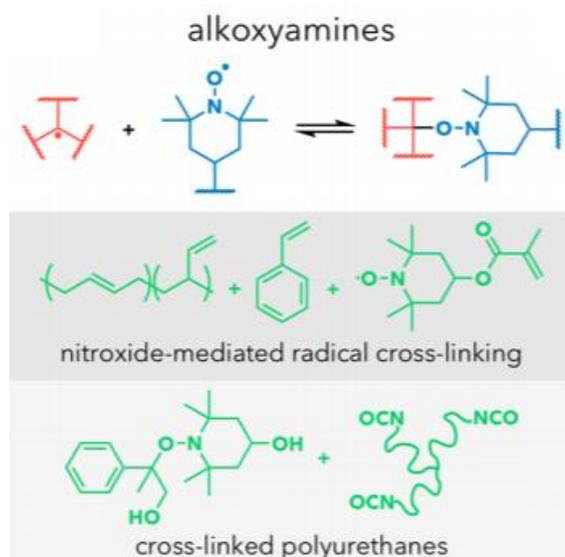


Figura 40: Vitrímero por Equilibrio de Alcoxiamina [123]

7.7.5. INTERCAMBIO IMINA Y URETANO VINÍLOGO

Las iminas, o bases de Schiff, según la Figura 41 (a), se utilizan comúnmente para desarrollar sistemas moleculares covalentes dinámicos [147]. El intercambio de enlaces imina se produce en condiciones relativamente suaves y la capacidad de controlar la dinámica mediante estímulos como el calor, el contenido de agua y los cambios de pH, los cuales ofrecen numerosas posibilidades para diseñar sistemas tipo vitrímero. Taynton demostró la síntesis de redes de poli-iminas mediante la condensación directa de aminas polifuncionales y aldehídos [148]. Estas redes demuestran una relajación de la tensión muy rápida en comparación con la mayoría de los vitrímeros (tiempos de relajación característicos inferiores a 1 min a 130 °C, que pueden acelerarse con la presencia de agua) y mantener altas eficiencias de reprocesamiento. Estudios adicionales demostraron el reprocesamiento de compuestos de poli-imina-fibra de carbono [149], el ajuste mecánico de las redes de poli-imina a través de la selección de aldehídos y aminas [150] y su degradación final en condiciones apropiadas [151]. Dada la dinámica rápida en comparación con la mayoría de los otros vitrímeros, la investigación adicional debe centrarse en comprender la estabilidad hidrolítica a largo plazo de estas redes en condiciones ambientales. Otra química prometedora que explota la nucleofilia de las aminas es la adición conjugada reversible de aminas a uretanos vinílogos. Denissen sintetizó vitrímeros de uretano vinílico mediante la condensación de aminas polifuncionales (se requiere un exceso de univalencia de amina) y ésteres de acetoacetato según la Figura 41(b) [69]. Estos vitrímeros demuestran velocidades de relajación rápidas (tiempos de relajación característicos de aproximadamente 100 s a 170 °C) catalizadores y reprocesamiento casi cuantitativo durante cinco ciclos de reprocesamiento. Se utilizaron aditivos ácidos o básicos capaces de catalizar o inhibir esta

reacción de intercambio para ajustar la tasa de intercambio en más de un orden de magnitud a una temperatura dada [152]. Cambiar la estructura de uretanos vinílogos a ureas vinílogas mejora aún más las tasas de relajación en presencia de catalizadores ácidos y permite el reprocesamiento de compuestos reforzados con fibra [153]. La practicidad de la eliminación de agua, así como la estabilidad a largo plazo de las aminas libres en estos sistemas a la oxidación, exposición al dióxido de carbono y otras condiciones que inducen la degradación ambiental, son oportunidades para mayor estudio en estos sistemas eficientes. Los materiales de uretano de imina o vinílogos podrían ser bastante prometedores como materiales reticulados sostenibles, especialmente si la reciclabilidad indefinida es práctica en condiciones de servicio típicas [123].

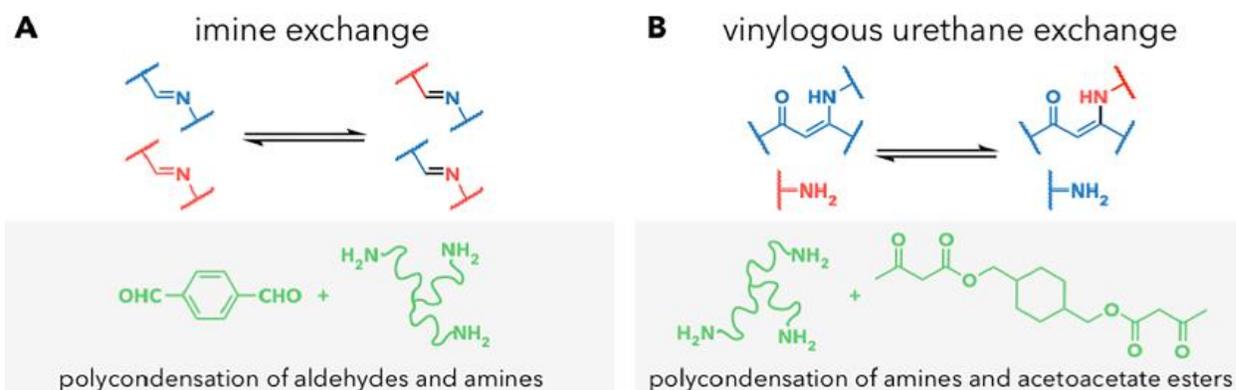


Figura 41: Vitrímero por: a) Intercambio Imina, b) Intercambio Uretano Vinílogo [123]

7.7.6. INTERCAMBIO UREA / URETANO

Los poliuretanos (PU) son polímeros básicos que generalmente se derivan de la poliadición de isocianatos y alcoholes para producir espumas, elastómeros, selladores, recubrimientos y adhesivos [154, 91]. En sexto lugar en términos de producción mundial [155] PU se encuentran entre los polímeros más utilizados en arquitecturas de polímeros reticulados y, por lo tanto, son un objetivo principal para el reciclaje de polímeros reticulados. Si bien se han desarrollado enfoques de despolimerización asistida por solventes para el reciclaje químico de oligómeros y moléculas pequeñas, estos enfoques tienen muchas limitaciones [156, 157]. Gran parte del trabajo se ha enfocado en incorporar enlaces dinámicos en redes de PU; sin embargo, nos centraremos en explotar directamente la dinámica de los enlaces uretano o urea para permitir el reprocesamiento. Un enfoque prometedor aprovecha el hecho de que la reacción de un alcohol y un isocianato es un proceso de equilibrio, y los enlaces uretano se disocian a temperaturas elevadas en su alcohol e isocianato constituyentes, según la Figura 42 (a). La disociación de uretano se conoce desde hace mucho tiempo como una fuente de relajación al esfuerzo en materiales de PU reticulados [157, 159] pero esta propiedad se ha aprovechado sólo recientemente para el reprocesamiento y remodelación de PU reticulados. Zheng y col. informaron que los elastómeros de PU que contienen dilaurato de dibutilestaño catalítico muestran un comportamiento rápido de relajación al esfuerzo tipo Arrhenius y plasticidad a temperaturas elevadas [160]. Este comportamiento ocurre incluso en ausencia de alcohol libre, lo que sugiere que la disociación de uretanos catalizada por estaño es el mecanismo de relajación dominante. Investigaciones adicionales sobre la dinámica y el

reprocesamiento de PLA y PEG reticulados con uretano han demostrado que, en presencia de estaño (II), el intercambio de poliuretano se produce de forma más apreciable que la transesterificación [161-163]. Aunque esta metodología probablemente proceda a través de un mecanismo disociativo, estas PU muestran un comportamiento similar al vitrímico porque solo una pequeña cantidad de carbamatos se disocian en condiciones típicas de reprocesamiento. Estos hallazgos demuestran que cualquier PU reticulado tradicional debería mostrar un comportamiento similar al vitrímico en presencia de un catalizador apropiado. Por lo tanto, los PU sintetizados a partir de policarbonato [164] sostenible y polioles basados en poliéster [165, 166, 167] e isocianatos bioderivados pueden explorarse por su reciclabilidad directa. Las investigaciones adicionales también deben centrarse en el desarrollo de catalizadores metálicos u organocatalizadores no tóxicos para el reprocesamiento [168]. Si bien se han demostrado la relajación de la tensión y la plasticidad para muchos de estos sistemas de PU, se ha demostrado la capacidad de reprocesamiento [161], pero no se ha investigado a fondo en la mayoría de los casos y, por lo tanto, sigue siendo un área que requiere más investigación.

Otro enfoque para permitir el comportamiento dinámico a temperaturas más suaves en las resinas de uretano es la incorporación de análogos de uretano más fácilmente disociativos en las redes de PU, que recuerdan a los isocianatos bloqueados comúnmente utilizados para el curado de un componente de adhesivos y recubrimientos de uretano [169]. Las aminas reaccionan con isocianatos para generar enlaces de urea impedidos, según la Figura 42 (b) [170-171]. La sustitución de amina más voluminosa produjo una dinámica más rápida [170] de modo que cuando se usa una amina sustituida con terc-butilo, estos enlaces de urea impedidos se intercambian a temperatura ambiente. Desde entonces se ha incorporado en elastómeros autorreparables [169] y redes rígidas [170] que son reprocesables a temperaturas superiores a su T_g . Estas redes se sintetizan incorporando aminoalcoholes sustituidos en las formulaciones tradicionales de PU, que pueden acoplarse directamente con polioles e isocianatos de origen renovable para desarrollar variantes más sostenibles. Ampliar el alcance de este enfoque de aminas impedidas a agentes bloqueadores de oximas indica la generalidad y sintonía de este enfoque [174]. Actualmente, ninguna de las metodologías mencionadas anteriormente se ha aplicado al reciclaje de espumas de poliuretano, que constituyen un gran porcentaje de los compuestos reticulados. Por lo tanto; postulamos que demostrar la fácil reciclabilidad de la espuma podría ser la siguiente etapa hacia la comercialización de este proceso de reciclaje de PU.

Debido a los peligros del uso de isocianatos, los organismos reguladores tanto en los Estados Unidos como en Europa se están moviendo para reducir o eliminar su uso en la síntesis de PU [175]. Como tal, es imperativo desarrollar químicas alternativas para sintetizar resinas de PU reticuladas. Hemos estudiado la capacidad de reprocesamiento de las PU reticuladas sintetizadas a partir de bis (carbonatos cíclicos) y aminas para producir polihidroxuretanos (PHU) [176]. Estas redes muestran una relajación al esfuerzo de tipo Arrhenius mediante transcarbamoilación asociativa, según la Figura 42 (c), probablemente debido a la N-alkil-O-alkiluretanos y equivalencia estequiométrica de restos hidroxilo. Las excelentes propiedades mecánicas, junto con una capacidad de reprocesamiento prometedora, hacen de esta una estrategia prometedora para producir PU reprocesables sin isocianato. Aunque prometedoras, las PHU generalmente tienen tasas de curado más lentas que las PU basadas en isocianato y actualmente no son adecuadas

para producir espumas. El reprocesamiento cuantitativo se ha logrado en PHU a base de carbonato cíclico de cinco miembros en presencia de catalizadores [177], pero el reprocesamiento se ha limitado a materiales elastoméricos debido a la estabilidad térmica limitada del β -hidroxiuretano [178]. Por lo tanto, la síntesis eficiente de carbonatos cíclicos de seis miembros sigue siendo un objetivo importante. Los avances en la síntesis de carbonato cíclico de seis miembros a partir de materias primas como el CO_2 [179] y la urea [180], así como el desarrollo de aminas renovables [181], tendrán un impacto profundo en la sostenibilidad de estos materiales. Además, la catálisis mejorada de las reacciones de reticulación y transcarbamoilación permitirá un re-procesamiento más rápido y eficiente de estos materiales.

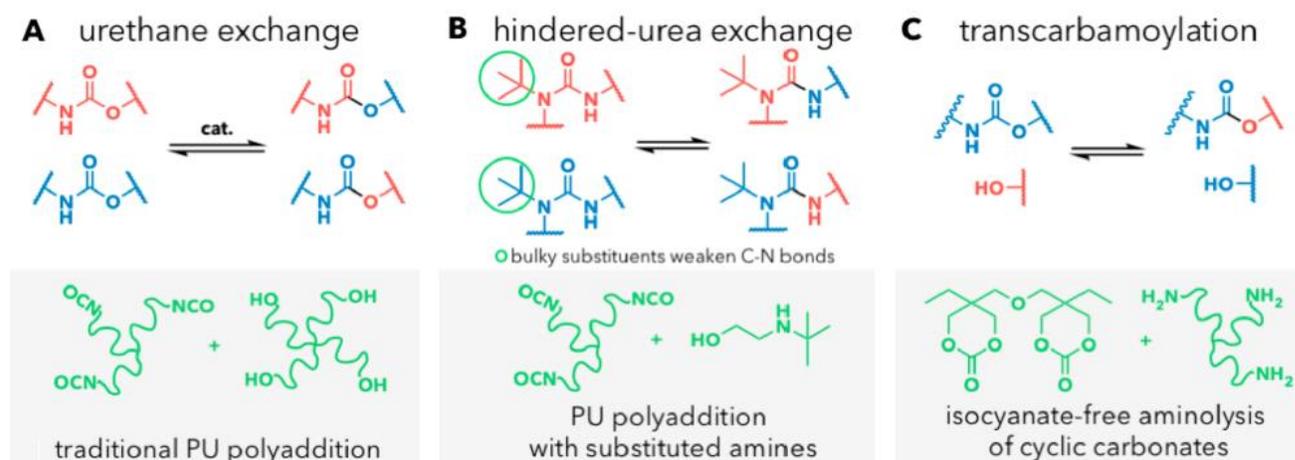


Figura 42: Vitrímero por: a) Intercambio Uretano-Uretano, b) Intercambio Urea estéricamente obstaculizada, c) Transcarbamoilación mediada por Hidroxilo [123]

7.7.7. INTERCAMBIO DE SILOXANO

Los polímeros de siloxano reticulados, más conocidos como polidimetilsiloxano (PDMS), se usan comúnmente como elastómeros cuando se requieren temperaturas de transición vítrea muy bajas [182] y los compuestos con cargas de sílice se usan comúnmente para dotar de propiedades mecánicas más robustas [183]. El enlace Si-O es generalmente estable al agua, aire y condiciones de acoplamiento de radicales, pero puede experimentar intercambio con nucleófilos, como los silonatos, según la Figura 43. Como resultado, las reacciones de intercambio de siloxano son prominentes en aplicaciones que requieren reacciones rápidas y eficientes, como los agentes curativos microencapsulados [184-186]. El intercambio de siloxano catalizado tanto por ácido como por base se estudió rigurosamente a mediados del siglo XX [187-189] y la reacción se cree que ocurre a través de un estado de transición asociativo similar a SN_2 . Estos estudios demostraron la relajación al esfuerzo de los elastómeros PDMS reticulados, lo que sugiere que podrían reprocesarse como materiales vitriméricos.

En 2012, Zheng describió elastómeros de PDMS reticulados y reprocesables [190]. Las redes reticuladas sintetizadas mediante la polimerización de anillo catalítico de octametilsiloxano produjeron elastómeros transparentes e incoloros que curaron completamente a $90\text{ }^\circ\text{C}$ en 24 h mediante el intercambio de silonatos de tetrametilamonio con Enlaces Si-O. Los autores mostraron varios experimentos de

remodelación de estas redes y encontraron que esta química permitía un reciclaje cuantitativo. Schmolke [191] amplió estos estudios iniciales al sondear los efectos tanto de la concentración de catalizador como de la densidad de entrecruzamiento en la dinámica de la red. Al aumentar la carga de catalizador a 3,25 %mol, las redes fueron capaces de una rápida relajación de la tensión a temperaturas tan bajas como 5 °C. Sin embargo, el aumento de la carga de catalizador también disminuyó la integridad mecánica de los polímeros, lo que se atribuyó a una reducción de la viscosidad debido al aumento de las velocidades de reacción. Estos sistemas dinámicos de siloxano son prometedores porque, según nuestro conocimiento, exhiben algunas de las tasas de relajación de tensión más rápidas de cualquier red dinámica covalentemente reticulada, al tiempo que mantienen las eficiencias de reprocesamiento cuantitativo. Además, los polisiloxanos no son tóxicos. Para expandir las aplicaciones de estos materiales, el intercambio de siloxano rápido y selectivo debe combinarse con estructuras poliméricas más robustas para evitar el flujo y la despolimerización a temperaturas de servicio. Un trabajo reciente de Nishimura demuestra que la incorporación de enlaces de éter de sililo en redes que contienen hidroxilo puede combinar los beneficios del intercambio robusto con propiedades mecánicas mejoradas, lo que permite una aplicación más amplia de esta química de intercambio [192].

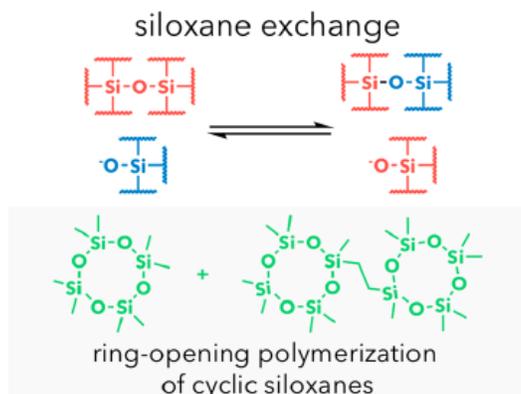


Figura 43: Vitrímico por Intercambio Siloxano-Siloxano [123]

7.7.8. INTERCAMBIO DE ÉSTER BORÓNICO

Los derivados del ácido bórico, como los ésteres de boronato y bórico cíclicos, se han implementado como enlaces covalentes dinámicos en redes de polímeros. Estos dos grupos funcionales evolucionan a partir de la reacción entre un ácido bórico y un 1,2- o 1,3-diol para formar un éster bórico cíclico en condiciones anhidras o un éster boronato cíclico en un medio acuoso básico. Hasta la fecha, la mayoría de los informes que incorporan enlaces dinámicos con boronatos aniónicos se centran en la autocuración mediada por agua de hidrogeles de baja toxicidad para aplicaciones biomédicas [193-197], pero también se han informado varios sistemas reticulados similares a vitrímicos con ésteres bóricos. En 2015, Cash describió redes sintetizadas a través de reacciones de tiol-eno entre un tiol tetrafuncional y un monómero vinílico difuncional que contiene un éster bórico [198]. Estas redes cicatrizaron en presencia de agua a temperatura ambiente durante 3 días. El uso de agua para una curación exitosa implica que el

mecanismo principal para el reprocesamiento es disociativo (es decir, hidrólisis y reesterificación) en lugar de asociativo. Aunque el agua ayuda a curar estos materiales, no los degrada fácilmente, probablemente debido al carácter hidrófobo de la red. Posteriormente, Zuo informó sobre un polisiloxano similar a base de éster borónico, lo que demuestra la compatibilidad de este enfoque con otros esqueletos poliméricos [199]. Posteriormente, Cromwell describió la síntesis de redes de poliolefinas reprocesables que contienen restos de 1,2 diol y reticulantes de ésteres borónicos difuncionales [200]. En las redes que contienen aminas terciarias, la curación se produce en ausencia de agua o alcohol; sin embargo, se observó una mala cicatrización en ausencia de aminas terciarias, lo que sugiere un mecanismo de metátesis de éster borónico catalizado por amina. Recientemente, Röttger demostró que los enlaces cruzados de ésteres borónicos se pueden instalar en plásticos básicos como el poliestireno, el polietileno de alta densidad y el poli-(metacrilato de metilo) mediante monómeros funcionalizados o modificación posterior a la polimerización [201]. Se demostró que los ésteres borónicos modelo se someten a metátesis activadas térmicamente, lo que permite para la síntesis de materiales con mayor estabilidad térmica y oxidativa, según la Figura 44. Estos vitrímeros relajan al esfuerzo, se pueden reprocesar mediante calentamiento (≥ 130 °C) y no requieren agua ni catalizador para inducir la curación. Los autores utilizaron técnicas de relevancia industrial como la extrusión y el moldeo por inyección para reprocesar estos materiales. Esta prometedora aplicación de la metátesis de ésteres borónicos a polímeros convencionales demuestra un gran potencial para la modificación de termoplásticos industrialmente ubicuos en vitrímeros reprocesables de alto rendimiento. Si bien los polímeros a base de boro generalmente no se consideran renovables, su producto de hidrólisis es el ácido bórico no tóxico, que es beneficioso desde el punto de vista de la sostenibilidad [202, 203]. Una mayor expansión de la química dinámica basada en el boro a las redes de boroxina [204] demuestra el potencial para ajustar la dinámica, las propiedades mecánicas y estabilidad hidrolítica de redes dinámicas basadas en boro.

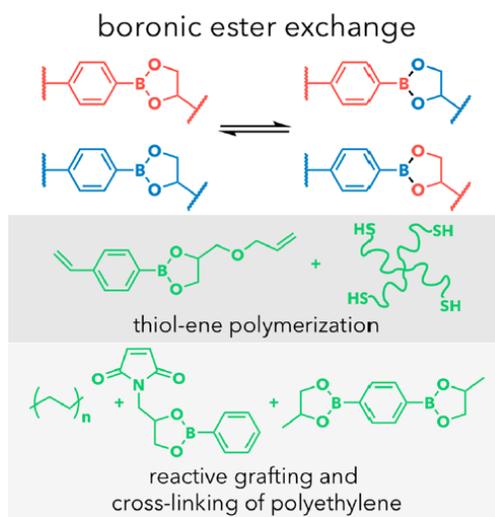


Figura 44: Metátesis de ésteres borónicos y su implementación en polímeros reticulados [123]

7.8. VITRÍMEROS EPOXI

7.8.1. LOS VITRÍMEROS EPOXI BASADOS EN TRANSESTERIFICACIÓN

Entre todos los tipos de vitrímeros, los que son basados en la trans-esterificación han atraído la atención más intensa de las investigaciones [13], porque:

- ✓ Son más fáciles de preparar
- ✓ Muestran una mejor estabilidad térmica en comparación con otros tipos de vitrímeros
- ✓ Estos son los más prometedores con respecto a su fabricación a escala comercial porque existen pequeñas diferencias entre las resinas epoxi comerciales curadas con anhídrido y los vitrímeros epoxi [205] por lo cual las instalaciones utilizadas para preparar resinas epoxi comerciales se pueden aplicar directamente a los vitrímeros epoxi.

7.8.2. VITRÍMEROS EPOXI DE BISFENOL A BASADOS EN TRANSESTERIFICACIÓN

Las resinas epoxi curadas son termoestables con redes estables de enlaces covalentes, altas propiedades mecánicas y resistencia química. Se utilizan ampliamente en los campos de compuestos, adhesivos, recubrimientos y materiales eléctricos. Con el agotamiento de los recursos de combustibles fósiles, las resinas epoxi de base biológica se han vuelto cada vez más importantes, se han preparado monómeros epoxi de base biológica parcial o total para reemplazar o complementar el tipo de monómeros epoxi de bisfenol A (BPA) [209].

Los vitrímeros epoxi de bisfenol A basados en la trans-esterificación han sido estudiados de manera sistemática y profunda, incluyendo:

- ✓ Su cálculo teórico de la dinámica de relajación [85, 91, 118].
- ✓ Los efectos de los catalizadores de transesterificación [206, 207, 208].
- ✓ Las relaciones estructura-función [44].

Además del mecanismo de transesterificación simple, también se han informado muchos sistemas de vitrímeros híbridos, incluidos:

- ✓ Vitrímeros imino-epoxi [29, 209-210].
- ✓ Resinas de intercambio de azufre-epoxi [211-214].
- ✓ Resinas siloxanopoxi [215, 216]

Estos vitrímeros híbridos a menudo muestran una mejor capacidad de reprocesamiento y maleabilidad. Además, recientemente se ha demostrado que han tenido éxito varios intentos industriales de producir compuestos vitrímeros de epoxi de bisfenol A, incluidas:

- ✓ Resinas epoxi de poliolefina [217, 218].
- ✓ Compuestos epoxi-PBT (tereftalato de polibutileno) [219].
- ✓ Materiales epoxi de PMMA (metacrilato de polimetilo) [220].

Los resultados de esta investigación indican que los requisitos de alto rendimiento y reciclaje se pueden cumplir al mismo tiempo. Por lo tanto, es muy probable que los vitrímeros epoxi de bisfenol A se fabriquen para materiales funcionales prácticos en un futuro próximo [13].

7.8.3. LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

La biomasa lignocelulósica es una materia prima potencial sostenible para reemplazar los combustibles fósiles. La compleja estructura de la biomasa ha dificultado su conversión en productos de alto valor, pero en los últimos años se han obtenido grandes logros en esta materia con el fin de poder aprovechar la celulosa, hemi-celulosa y lignina en esta biomasa [221], donde cada componente tiene sus propias características especiales. Por ejemplo, la celulosa y la hemicelulosa son los componentes de carbohidratos y son materias primas valiosas para la producción de bioenergía, mientras que la lignina es un polímero aromático que consta de unidades de propenil fenol y es prometedor para la obtención de polímeros aromáticos sintéticos. Se puede maximizar la utilización teniendo en cuenta las características de cada componente, se puede observar el detalle de su aprovechamiento en la Figura 45.

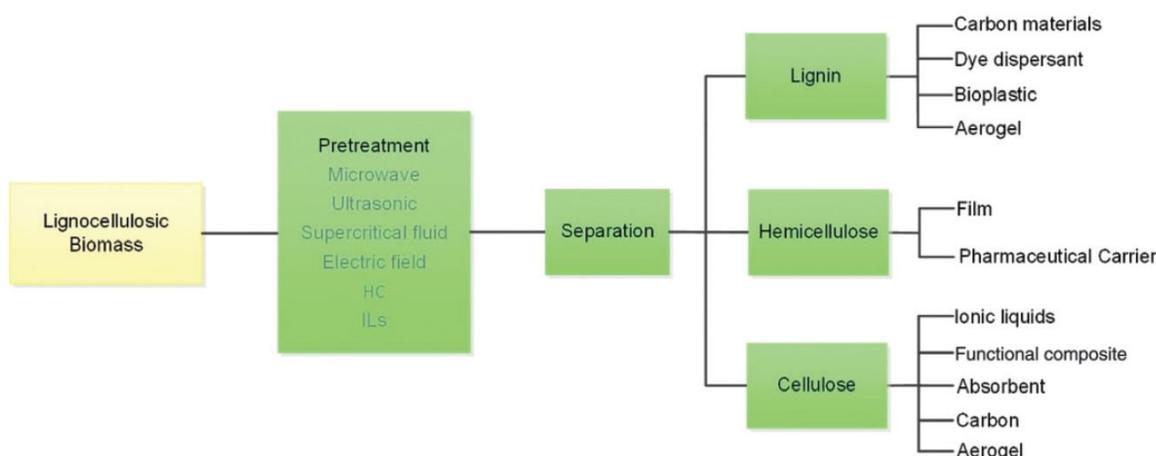


Figura 45: Cascada de utilización de la biomasa lignocelulósica [221].

7.8.4. SOSTENIBILIDAD Y LOS VITRÍMEROS EPOXI DE BASE BIOLÓGICA

La sostenibilidad de las resinas epoxi es una característica importante que en muchas investigaciones se ha encontrado que la abundante biomasa aromática en la naturaleza puede ser candidata confiable para el bisfenol A [10, 221-223].

Las principales características de esta biomasa aromática candidata a sustituir el bisfenol A son [13]:

- ✓ Tienen una estructura fenólica similar, lo que les permite ser tan rígidos y reactivos como el bisfenol A.
- ✓ Son abundantes y renovables, lo que los hace sostenibles para las resinas epoxi.
- ✓ El proceso de extracción de compuestos aromáticos útiles de macromoléculas naturales como la lignina es cada vez más conveniente y económico con el desarrollo de tecnologías de refinación química y biológica.

Existen muchos ejemplos de vitrímeros de base biológica, se han informado aceites vegetales [233], taninos [234], furano [235], monómeros fenólicos derivados tales como vainillina [236, 237], guayacol [224], eugenol [238] y ácido vanílico [239], entre otros, pero destacan como principales intentos de sustitutos de bisfenol A investigados durante los últimos años son [13],

- ✓ El Ácido protocatéquico: El 2020 se publicó un artículo con el uso de ácido protocatéquico para la producción del monómero epoxi, con un proceso de curado con anhídrido málico, obteniéndose resultados muy prometedores en sostenibilidad, reciclabilidad, resistencia térmica y mecánica, y alto rendimiento lo cual lo hace un candidato excelente a desarrollar. Este análisis se resume más adelante en esta revisión [13].
- ✓ La vainillina: EL 2019 se publicó un artículo con el uso de la vainillina para la producción del monómero epoxi, con un proceso de curado con IPDA, obteniéndose resultados muy prometedores en sostenibilidad, reciclabilidad, resistencia térmica y mecánica. Esta resina epoxi es otro candidato interesante a seguir investigando y se hace un análisis en esta revisión [209].
- ✓ El Eugenol: Zhang y su grupo reportaron vitrímeros epoxi de base biológica a partir de eugenol [205] donde estos materiales muestran buena memoria de forma, reparación y reciclabilidad, sin embargo, debido a la existencia de cadenas alifáticas flexibles en los vitrímeros, las Tgs son inferiores a 60 °C, lo que dista mucho de ser satisfactorio en comparación a las resinas epoxi de bisfenol A comerciales.
- ✓ Trifenol derivado de Vainillina/Guayacol: El 2018 se desarrolló un vitrímero epoxi de alto rendimiento (Tg = 187 °C) a base de un trifenol rígido derivado de la vainillina y el guayacol, sin embargo, no se pueden reprocesar como los vitrímeros típicos [224].
- ✓ Otros vitrímeros epoxi de base biológica: también se enfrentan al problema de la buena capacidad de reprocesamiento y el alto rendimiento no se pueden lograr simultáneamente [225-229].

El desarrollar vitrímeros epoxi sostenibles, de alto rendimiento y con buena reciclabilidad es difícil de lograr y su avance es significativo y valioso. En esta revisión se tocarán 2 investigaciones recientes como son el Ácido Protocatéquico y la Vainillina.

7.9. VITRÍMEROS EPOXI DE BASE BIOLÓGICA DERIVADOS DEL ÁCIDO PROTOCATÉQUICO

7.9.1. EL ÁCIDO PROTOCATÉQUICO

El ácido protocatéuico es un derivado soluble en agua del ácido benzoico (ácido 3,4-dihidroxibenzoico) y se puede clasificar como un miembro de los ácidos fenólicos, que además de flavonoides, alcoholes fenólicos, estilbenos y lignanos juntos constituyen el gran grupo de polifenoles. El PCA y otros ácidos hidroxibenzoicos se encuentran en plantas comestibles, pero su contenido es bastante bajo con algunas excepciones como son los frutos rojos como moras o frambuesas. Sin embargo, es importante considerar que la concentración de PCA in vivo no corresponde proporcionalmente a la cantidad consumida sino que es mayor, ya que el PCA es el principal metabolito de varios compuestos polifenólicos complejos [231]. Muchas antocianinas y procianidinas, incluida una de las cianidin-3-O-glucósido (C3G) de mayor distribución en frutas comestibles, después de la administración oral son metabolizadas a PCA por la microflora intestinal y pueden detectarse en sangre y orina [213]. Las antocianinas pueden estar presente en altas concentraciones en muchas frutas y verduras y son fácilmente absorbidos por humanos y animales. En consecuencia, el PCA podría ser responsable de los efectos beneficiosos asociados con el consumo de productos alimenticios ricos en polifenoles.

El PCA con sus propiedades prometedoras demostradas en estudios in vitro e in vivo, sigue siendo un fuerte candidato terapéutico para el tratamiento de enfermedades neurodegenerativas. Sin embargo, se necesitan más estudios para establecer completamente la actividad beneficiosa y la eficacia terapéutica de la PCA [213].

Actualmente el ácido protocatéuico es un compuesto tri-funcional natural extraído de la lignina (la segunda biomasa abundante en la naturaleza) mediante fermentación biológica [230]. En la Figura 46 se puede observar la estructura del ácido protocatéuico.

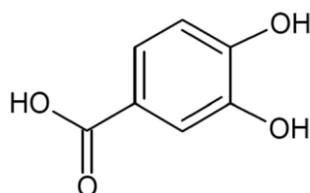


Figura 46: Ácido Protocatéuico (Acido 3,4-dihidroxibenzoico) [231]

En el año 2020 Tao y sus colaboradores [13] con la motivación de preparar vitrímeros epoxis reciclables de alto rendimiento a partir de recursos renovables descubrieron que los vitrímeros epoxi derivados del ácido protocatéuico pueden satisfacer completamente estas expectativas.

Durante las últimas décadas, se ha prestado mucha atención al ácido protocatéuico por sus actividades fisiológicas y farmacológicas [231]. Sin embargo, se han informado materiales poliméricos raros basados en ácido protocatéuico. En el trabajo de Tao y su grupo se prepararon una serie de vitrímeros epoxi a partir de ácido protocatéuico y se compararon sus propiedades con el vitrímero epoxi basados en bisfenol A comercial, donde los resultados obtenidos indican que estas resinas epoxi basadas en el ácidos protocatéuico no solo poseen propiedades mecánicas y térmicas mucho mejores que la contraparte bisfenol A, sino que también pueden ser fácilmente reciclado mediante prensa mecánica en caliente con excelente eficiencia de recuperación [13].

7.9.2. SÍNTESIS DE VITRÍMEROS EPOXI DE DERIVADO DE ÁCIDO PROTOCATÉQUICO

A partir del ácido protocatéquico, para la síntesis del vitrímico primero se probó el método tradicional de dos pasos, que consistía en introducir grupos epoxi para reaccionar con epiclorhidrina en presencia de un catalizador de transferencia de fase, sin embargo no importa cómo ajustamos los parámetros de la reacción, incluido el tiempo de reacción, la temperatura de reacción, las cantidades de alimentación de epiclorhidrina y base, los rendimientos del monómero epoxi PA-EP (triglicidilado de ácido protocatéquico) objetivo fueron muy bajos (<30%).

Hay dos razones que explican el bajo rendimiento, en primer lugar, existen muchos intermedios con diferentes números de grupos epoxi o sus productos hidrolizados se producen durante el proceso de funcionalización epoxi debido a la naturaleza multifuncional del ácido protocatéquico. En segundo lugar, la estructura de pirocatecol del ácido protocatéquico puede conducir a la producción de un subproducto de benzodioxano durante el proceso de funcionalización epoxi, lo que reduce adicionalmente el rendimiento del monómero epoxi de tres funciones objetivo PA-EP [232]. En la Figura 47 se puede observar la reacción de glicidilación para la formación del derivado de ácido protocatéquico llamado PA-EP.

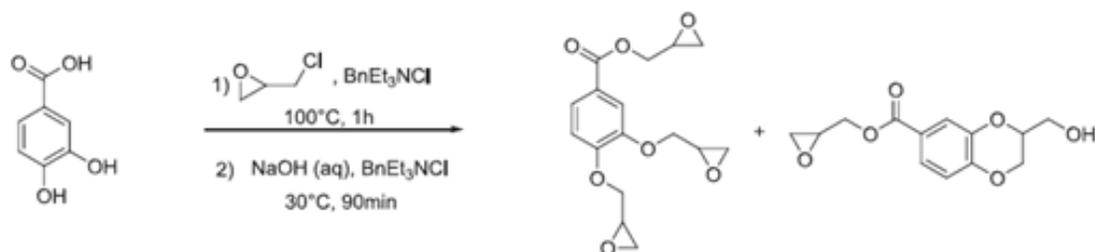


Figura 47: Glicidilación de Ácido Protocatéquico en presencia de catalizador de transferencia de fase (BnEt₃NCl), obteniendo como resultado el derivado Triglicidilado de Ácido Protocatéquico (PA-EP) y el Benzodioxano [232].

Dado el bajo rendimiento del método inicial, se aplicó otro método industrial común de funcionalización epoxi donde el ácido protocatéquico se convirtió primero en su derivado de éter alílico (PA-TE) y luego se epoxidaron los tres grupos alilo; los procesos de síntesis específicos se muestran en la Figura 48.

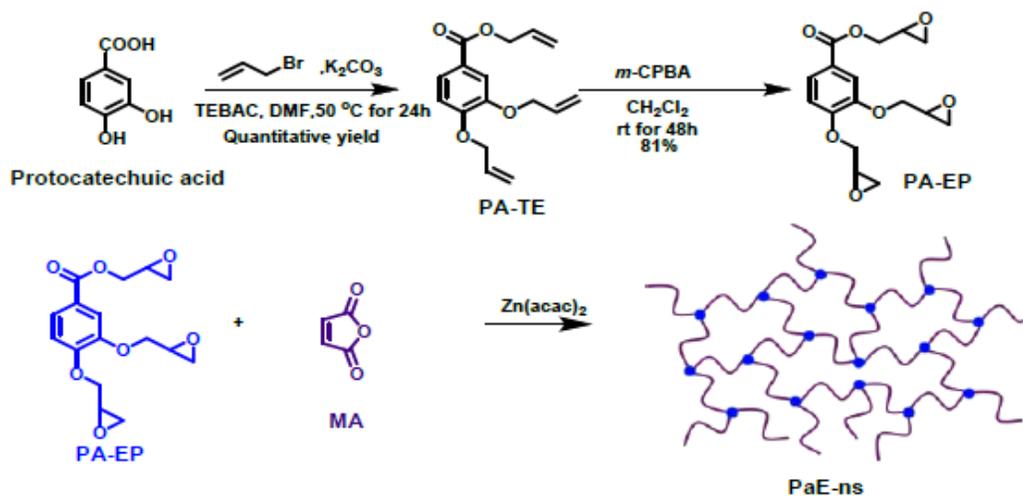


Figura 48: Síntesis de Vitrímero Epóxico derivado del Ácido Protocatéquico [13].

El monómero epoxi PA-EP derivado del ácido protocatéquico se puede obtener con un buen rendimiento del 81%, donde los espectros NMR de Hidrógeno y Carbono de este monómero han confirmado su estructura del PA-EP.

El monómero epoxi de PA-EP se intentó curar con anhídrido succínico de base biológica, pero no se pudieron preparar los vitrimeros epoxi según se esperaban. Esto se debió a que el punto de fusión del anhídrido succínico es tan alto (119 °C), por lo que antes de que los monómeros mezclados se conviertan en una fase uniforme, el proceso de curado ya ha comenzado lo que lleva a un curado incompleto y a una separación de fases. Sin embargo, al experimentar con el anhídrido maleico (MA) disponible comercialmente que tiene un punto de fusión tan bajo como 55 °C, lo que lo convierte en un agente de curado ideal para PA-EP. Esto permite que la ventana de procesamiento sea tan amplia como 60 °C. Para mezclar bien PA-EP con MA, se trituró la mezcla en un mortero de cuarzo y se obtuvo un líquido uniforme con baja viscosidad al que luego se añadió el catalizador de trans-esterificación $Zn(acac)_2$, después del cual se mezcló aún más. En particular, debido a la falta de grupos hidroxilo y carboxilo que pueden coordinarse con los iones de zinc en los monómeros mixtos, la compatibilidad entre los monómeros y el catalizador es pobre, lo que resulta en una masa de naranja. Sin embargo, este fenómeno de incompatibilidad mejorará después del curado, por lo que se pueden obtener resinas vitrimeras epoxi decentes. Por otro lado, cabe mencionar que la carga de catalizador metálico debería ser inferior al 20% o el curado será demasiado violento para ser controlado y el problema de la separación de fases seguirá existiendo.

7.9.3. ANÁLISIS DE VITRÍMEROS EPOXI DE DERIVADO DE ÁCIDO PROTOCATÉQUICO

7.9.3.1. ANÁLISIS DSC PARA EL CURADO CON DIFERENTE CANTIDAD DE CATALIZADOR

Los procesos de curado de vitrimeros epoxi con diferentes cantidades de cargas de catalizador fueron analizados por DSC (calorimetría diferencial de barrido), y los

resultados se muestran en la Figura 49, donde puede observarse que sin el catalizador de trans-esterificación, el curado ocurre en etapas y es más complejo que con catalizador, lo que indica que el catalizador puede simplificar y acelerar el proceso de curado, dado el catalizador de trans-esterificación $Zn(acac)_2$ actúa como acelerador en el proceso de curado entre epoxi y anhídrido debido a su característica de ácido de Lewis. También se puede observar que cuando se compara el polímero PaE-5% (con el 5% de catalizador) con PaE-10% (con el 10% de catalizador), la temperatura máxima de curado disminuye de 135 °C a 117 °C, lo que demuestra que los vitrímeros epoxi se pueden curar en condiciones más suaves [13].

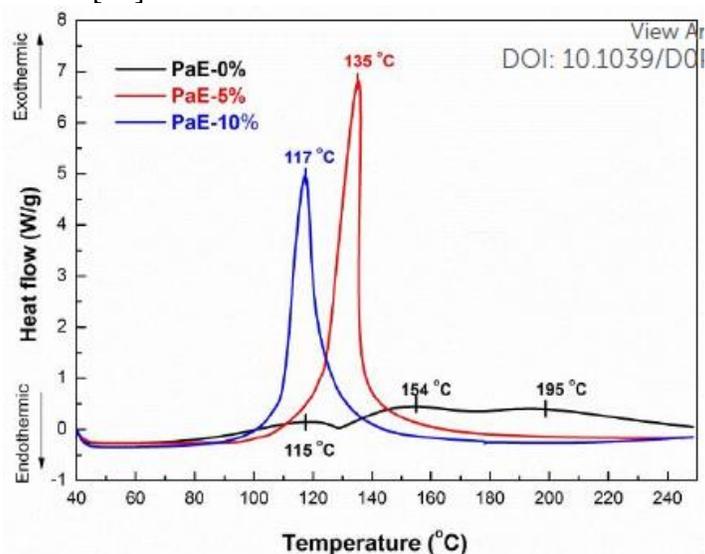


Figura 49: Curvas DSC de vitrímeros con diferente cantidad de catalizador (atmósfera N_2 , 10 °C/min) [13].

Con la motivación de preparar vitrímeros epoxi en condiciones suaves y lograr el reciclaje mediante prensado en caliente en un tiempo relativamente corto, las cargas de catalizador de los siguientes vitrímeros epoxi se establecieron así en un 10% [13].

7.9.3.2. VALIDACIÓN DE FIN DE CURACIÓN: ANÁLISIS FT-IR

Para determinar si el vitrímero epoxi con 10% de catalizador está completamente curado se llevaron a cabo y estudiaron en detalle caracterizaciones FT-IR (espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier) de PA-EP (monómero), MA (anhídrido maleico) y PaE-10% (polímero curado). Como se muestra en la Figura 50 en la resina curada PaE 10% se observa que los picos típicos de los grupos epoxi pertenecen a PA-EP a 910 y 1710 cm^{-1} desaparecieron por completo, de igual forma sucedió con los picos característicos de anhídrido maleico MA a 1056, 1780 y 1854 cm^{-1} . También se puede observar la presencia de nuevos picos de estructura de éster a 1737 cm^{-1} y grupo hidroxilo a 3480 cm^{-1} , lo cual demuestra que la resina epoxi PaE-10% se ha curado completamente [13].

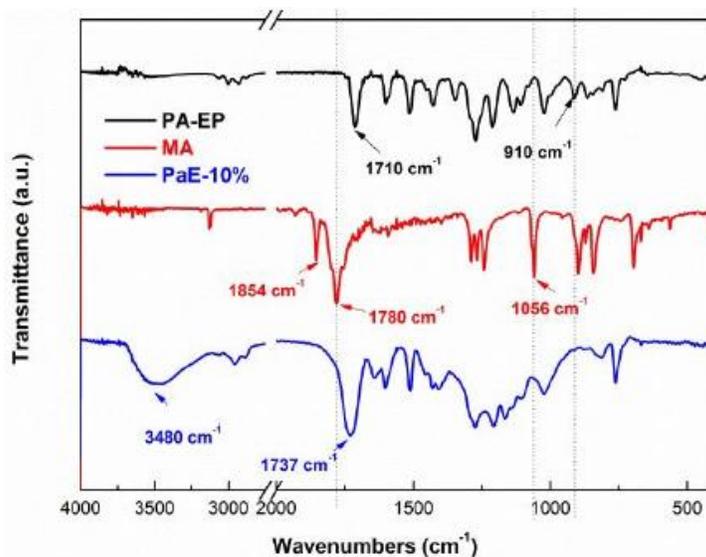


Figura 50: Comparación de espectro de FT-IR de monómeros (PA-EP y MA) y polímero curado con 10% de catalizador (PaE-10%) [13].

7.9.3.3. RESISTENCIA A SOLVENTES

La razón por la que las resinas epoxi se pueden aplicar a diversas industrias es que estas resinas suelen mostrar una buena resistencia a los disolventes. Por lo tanto, se investigó la estabilidad de PaE-10% en diversos solventes. Como resultado la resina epoxi PaE-10% parece ser un sólido transparente naranja, por lo que al ser sumergidas las muestras de resina en diferentes solventes durante 12h y se observaron sus cambios. La resina epoxi de base biológica exhibió buena estabilidad en solventes comunes como cloroformo, tolueno, acetato de etilo, entre otros, mientras que en otros solventes apróticos fuertemente polares como DMSO y DMF las muestras se hincharon hasta cierto punto y los disolventes incoloros se volvieron amarillos. Pero en general, la resina epoxi derivada del ácido protocatéquico muestra una resistencia a los solventes comparable a las resinas epoxi comerciales [13].

7.9.3.4. ANÁLISIS DSC PARA EL CURADO CON DIFERENTE CANTIDAD DE EPOXI/ANHÍDRIDO

Las proporciones de monómero epoxi y anhídrido también pueden influir en gran medida en el rendimiento de los vitrímeros epoxi. Debido a esto se prepararon una serie de vitrímeros epoxi de base biológica PaE-ns con diferentes proporciones de epoxi y anhídrido, y se compararon con el control de un vitrímero epoxi comercial BADGE a partir de bisfenol A (BPA) epoxi (E51). Las constituciones específicas se enumeraron en la tabla 3.

Tabla 3: Constitución de vitrímeros epoxi [13].

Name	PA-EP/E51 (eq.)	MA (eq.)	Zn(acac) ₂ (mol %)	n (epoxy)/n(anhydride)
PaE-0%	1.0 / 0	1.5	0	2/1
PaE-5%	1.0 / 0	1.5	5	2/1
PaE-10% or (PaE-2/1)	1.0 / 0	1.5	10	2/1
PaE-3/2	1.0 / 0	2.25	10	3/2
PaE-1/1	1.5 / 0	3.0	10	1/1
BADGE	0 / 1.0	1.0	10	2/1

Se utilizó un análisis DSC (calorimetría diferencial de barrido) para estudiar los procesos de curado de diferentes vitrímeros. Como se puede ver en la Figura 51, cuando se comparan los tres vitrímeros epoxi de base biológica PaE-ns con los epóxi de BADGE comerciales sus temperaturas máximas y de inicio de curado son siempre más bajas que las de BADGE, lo que indica que estos vitrímeros epoxi de base biológica se pueden curar en temperaturas más suaves. Dentro del sistema PaE-ns, la temperatura máxima de curado disminuye con el aumento de MA, PaE-1/1 muestra la temperatura máxima de curado más baja de 106 °C. Esto se debe a que más anhídrido maleico (MA) se proporciona más oportunidades para que se abra el epoxi, permitiendo que la resina epoxi se puede curar a una temperatura más baja por lo cual se obtiene una temperatura máxima de curado más baja. También se pudo observar que todos los picos de epoxi y anhídrido desaparecieron por completo en sus espectros FT-IR por lo cual podríamos sacar la conclusión de que todos los vitrímeros epoxi se han reticulado completamente.

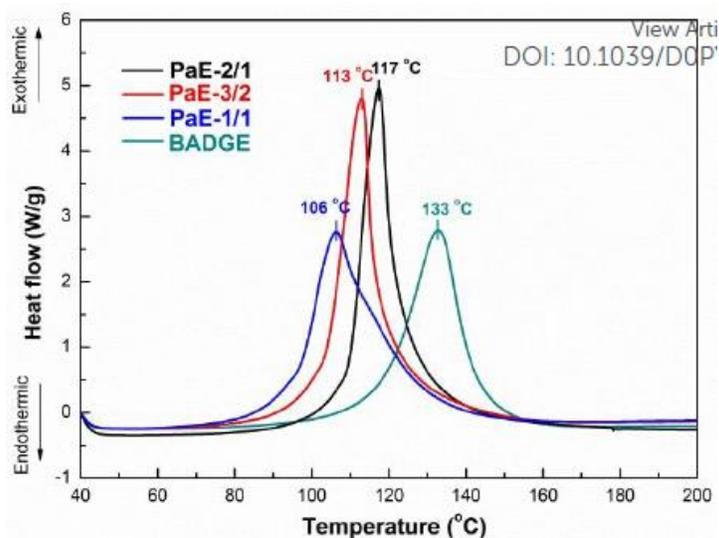


Figura 51: Curvas de DSC (flujo de calor vs temperatura) con vitrímeros con diferente proporción epoxi/anhídrido [13].

7.9.3.5. ANÁLISIS DMA PARA DETERMINAR EL Tg CON DIFERENTES CANTIDADES DE EPOXI/ANHÍDRIDO

La temperatura de transición vítrea (T_g) es uno de los parámetros clave de los materiales, ya que determina su temperatura superior de servicio. En general, la T_g se puede obtener a partir del análisis DSC o DMA (análisis mecánico dinámico). Sin embargo, la caracterización DSC no presentó las T_g s de los vitrímeros epoxi [13], por lo que se tomaron las pruebas DMA según la Figura 52 para obtener las T_g s, que se consideraron como las temperaturas picos de las curvas $\tan \delta$. Para todos los vitrímeros epoxi derivados del ácido protocatequico las T_g s son más altas que las de BADGE. Específicamente, para PaE-2/1, que tiene la misma proporción de epoxi y anhídrido, su T_g es tan alta como 157 °C, mientras que BADGE solo muestra una T_g de 93 °C, lo que indica que los vitrímeros epoxi de base biológica poseen mejores estabilidades térmicas que resinas epoxis comerciales. Cuando se comparan los PaE-ns, no se puede observar una gran diferencia en términos de sus T_g s al cambiar las proporciones de epoxi y anhídrido. Es bien sabido que la T_g de un termoestable está controlada tanto por la densidad de reticulación o entrelazado como por la rigidez de los monómeros. Al aumentar el MA a pesar de que la densidad de entrecruzamiento podría aumentar, el contenido de monómero epoxi rígido PA-EP disminuye, por lo que las T_g s de PaE-3/2 y PaE-1/1 son más bajas que PaE 2/1.

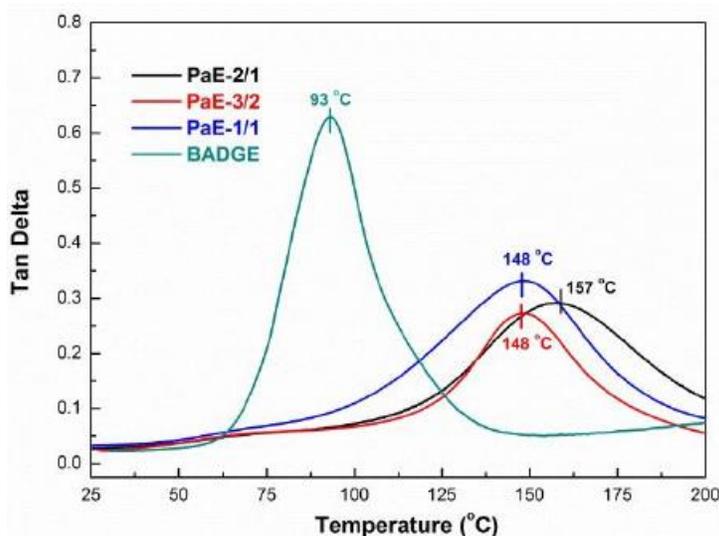


Figura 52: Curvas de DMA ($\tan \delta$ vs Temperatura) con vitrímeros con diferente proporción epoxi/anhídrido [13].

7.9.3.6. ANÁLISIS RESISTENCIA TÉRMICA CON DIFERENTES CANTIDADES DE EPOXI/ANHÍDRIDO

Para el análisis de la resistencia térmica de estos vitrímeros epoxi se investigó a través del análisis de TGA (análisis termogravimétrico) donde los resultados se muestran en la Figura 53, donde se muestra la temperatura para el 5% de pérdida de peso (T_{d5}) y carbón residual, y se logra observar que los vitrímeros epoxi derivados del ácido protocatequico

son mucho más resistentes que el epoxi comercial BADGE dado presentan un mayor T_{d5} . Dentro del sistema PaE-ns, el ajuste de la relación epoxi/anhídrido no tiene una influencia obvia en sus resistencias térmicas dado sus T_{d5} estuvieron alrededor de 290 °C con rendimientos de carbonizado del 33% [13].

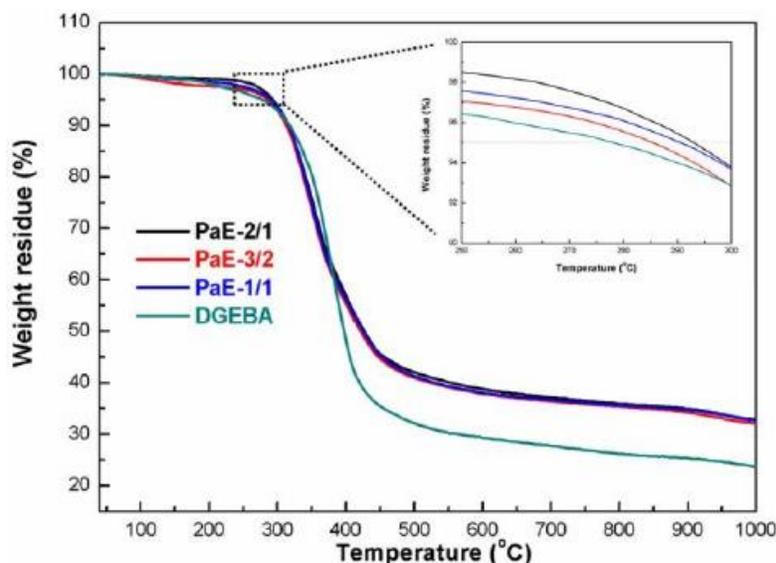


Figura 53: Curvas de TGA (Residuo de peso vs Temperatura) de diferentes vitrímeros en N_2 con una velocidad de calentamiento de 10 °C / min [13].

Los parámetros de rendimiento relevantes a los diferentes vitrímeros se enumeraron en la tabla 4.

Tabla 4: Curvas de TGA (Residuo de peso vs Temperatura) de diferentes vitrímeros en N_2 con una velocidad de calentamiento de 10 °C / min [13].

Name	T_o (°C)	T_p (°C)	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)	Char (%)	T_g (°C)
PaE-2/1	82	117	293	316	33	157
PaE-3/2	73	113	288	315	33	148
PaE-1/1	73	106	290	316	33	148
BADGE	95	133	278	318	24	93

La tabla muestra que para los vitrímeros epoxi de base biológica, el vitrímero PaE-2/1 muestra los valores más altos de T_g y T_{d5} , en otras palabras, se tiene las mejores propiedades térmicas integrales. En cuanto al vitrímero epoxi BADGE preparado a partir de bisfenol A comercial, su temperatura de inicio de curado y su resistencia térmica son

menos deseables que los vitrímeros epoxi de base biológica. Por lo tanto en los siguientes análisis se tomaron PaE 2/1 y BADGE para investigar sus propiedades mecánicas.

7.9.3.7. ENSAYOS DE TRACCIÓN

Como puede verse en la Figura 54, aunque ambos vitrímeros epoxi PaE 2/1 y BADGE exhiben alta resistencia a la tracción (> 47 MPa) pero el vitrímero de base biológica PaE-2/1 muestra propiedades mecánicas mucho mejores, cuya resistencia mecánica es tan alta como 64 MPa. Además, su módulo de tracción es 2,5 veces mayor que el de BADGE, que llega hasta 2,13 GPa [13].

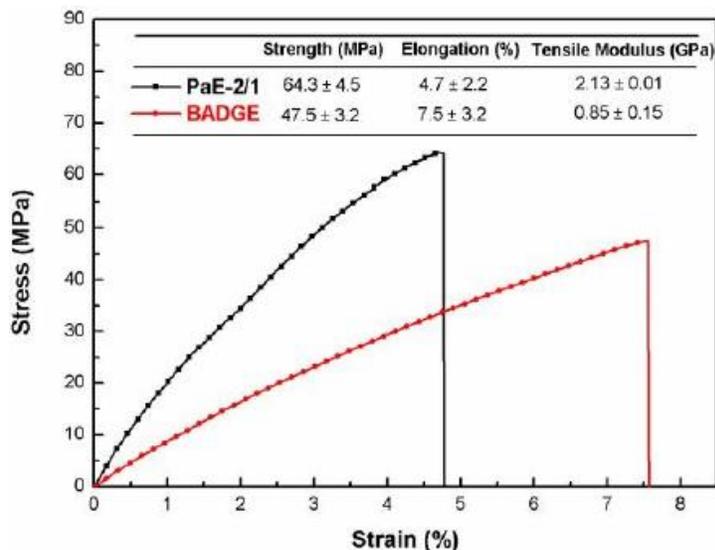


Figura 54: Ensayos de tensión (tensión vs deformación) de PaE-2/1 y BADGE [13].

Con base en los resultados anteriores, los vitrímeros epoxi derivados del ácido protocatequico renovable son mucho mejores que el bisfenol A comercial no renovable en términos de procesabilidad, estabildades térmicas y propiedades mecánicas, lo que indica que el ácido protocatequico se puede utilizar para reemplazar el bisfenol y lograr el desarrollo sostenible de materiales epoxi.

7.9.3.8. RELAJACIÓN AL ESFUERZO Y LA RECICLABILIDAD

En el análisis de comportamiento de relajación al esfuerzo de los vitrímeros epoxi del ácido protocatequico se pudo conocer que los vitrímeros epoxi de base biológica se pueden utilizar como resinas epoxi de alto rendimiento, donde esta especie de vitrímeros se pueden reciclar mediante prensas mecánicas en caliente como los termoplásticos debido a sus enlaces cruzados dinámicos. Pero antes de reprocesar es necesario aclarar en detalle sus comportamientos de relajación al esfuerzo, donde el PaE-2/1 que exhibe el mejor desempeño.

Como se indica en la Figura 55, la relación de G/G_0 no llega a ser igual a 0, por lo que PaE 2/1 no puede relajarse completamente a todas las temperaturas de prueba, lo que significa que la estructura de reticulación de PaE 2/1 es muy confiable y eficiente. Debido

a la alta T_g (157 °C) de PaE-2/1, la temperatura de relajación al esfuerzo debe ser superior a 210 °C para observar un comportamiento de relajación aparente. De acuerdo con el tiempo de relajación característico (τ^* , igual al tiempo necesario para $G/G_0 = 1/e$) obtenido de la Figura 55 (a), donde una línea recta puede ajustarse linealmente mediante la ley de Arrhenius ($\ln \tau^* = E_a / RT + \ln A$), donde de la pendiente se puede obtener la energía activa (E_a) de la reacción de trans-esterificación catalizada por $Zn(acac)_2$ fue de 65.8 kJ/mol , según la Figura 55 (b), que es comparable a muchos otros vitrimeros epoxy [13].

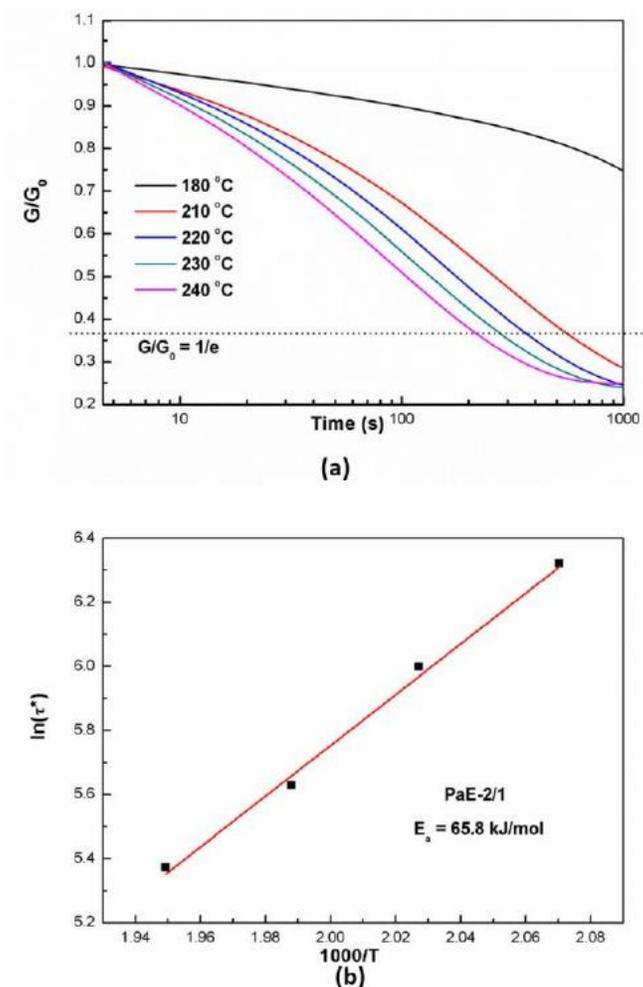


Figura 55: (a) Relajación al esfuerzo de PaE-2/1 a diferentes temperaturas; (b) Relación lineal de Arrhenius entre el tiempo de relajación τ^* y la temperatura [13].

Como característica típica de los materiales vitriméricos, la tensión de la deformación se puede liberar fácilmente a altas temperaturas mediante las reacciones de intercambio de enlaces cruzados dinámicos [214]. Como se muestra en la Figura 55 (a) a diferentes temperaturas de 210 a 240 °C el vitrímero podría relajar al esfuerzo por completo y prolongar el tiempo de relajación con una disminución de la temperatura.

Con base en las ecuaciones del modelo de Maxwell para fluidos viscoelásticos, el tiempo de relajación se define como el tiempo necesario para relajar el 63% de la tensión inicial

[211]. Los tiempos de relajación obtenidos (t^*) oscilaron entre 3.5 minutos a 240 °C y 10 minutos 180 °C. Se observa en la Figura 55 (b) la dependencia del tiempo de relajación de la temperatura estaba de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, la cual indica que la relajación de la tensión de la red dinámica se atribuyó a la reacción de intercambio de enlaces.

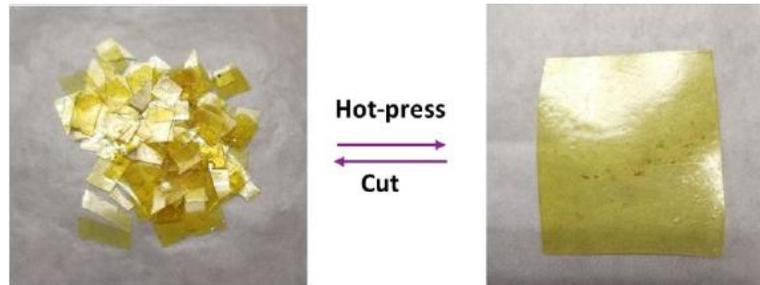


Figura 56: Proceso de Reciclado por presión en caliente para el PaE-2/1 [13].

Para poder observar la confiabilidad del reciclaje mediante prensa mecánica en caliente, se utilizaron los métodos DMA y TGA de analizar las estabilidades térmicas del PaE 2/1 reciclado.

Como puede verse en la Figura 57 (b), después del reciclado mediante prensado en caliente, las muestras reprocesadas muestran T_g y T_{d5} más altas en comparación con la PaE-2/1 prístina. Además, el vitrímero epoxi reprocesado también tiene un alto módulo de almacenamiento de hasta 2,20 GPa, que es consistente con el módulo de tracción obtenido de los ensayos de tracción según la Figura 57 (a). Estos resultados indican que los vitrímeros epoxi derivados del ácido protocatequico no solo tienen excelentes propiedades mecánicas y térmicas, sino que también pueden reciclarse eficazmente a través del re-procesamiento mecánico. También se observa que las resinas reprocesadas muestran un mejor rendimiento que la original, este resultado puede atribuirse a que la reacción de trans-esterificación dinámica permite que la red reticulada se recombine y se reorganice en una red reticulada más estrechamente en condiciones de prensado en caliente [13].

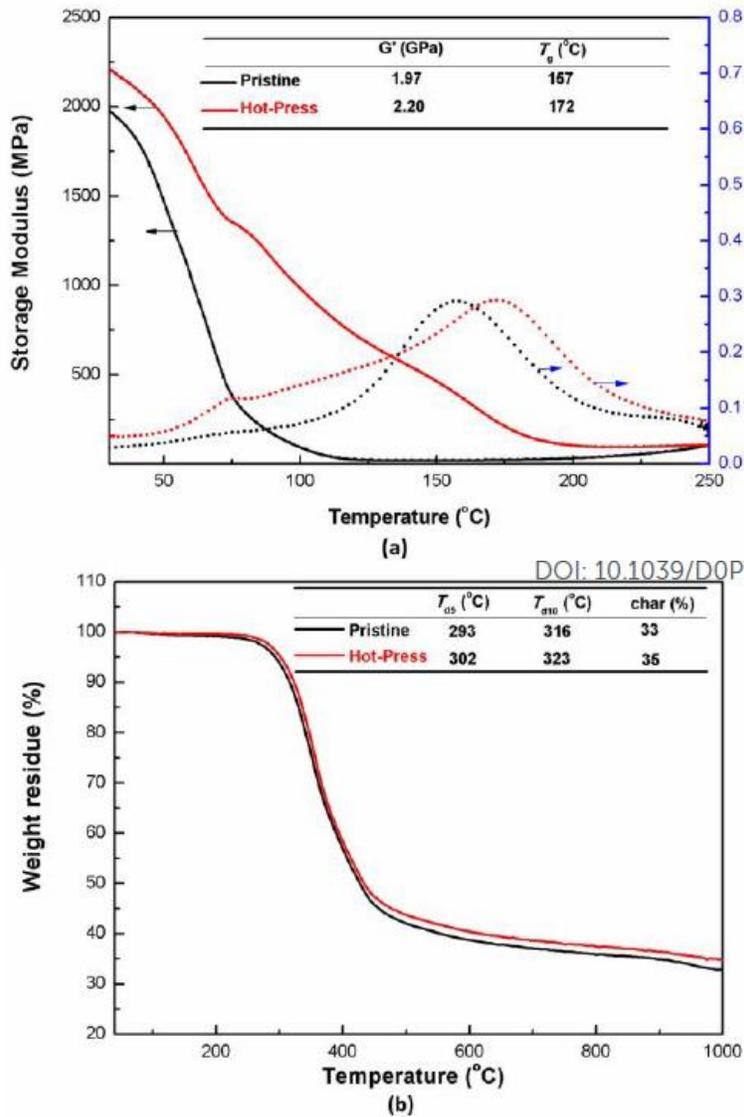


Figura 57: Comparación de estabilidad térmica entre PaE-2/1 y la muestra re-procesada. (a) Prueba de DMA; (b) Curvas de TGA [13].

7.9.3.9. DEGRADABILIDAD DE VITRÍMEROS EPOXI A BASE DE ÁCIDO PROTOCATECUICO

En general, las resinas epoxi curadas con ácidos o anhídridos carboxílicos suelen tener una degradabilidad muy especial, ya que se reticulan mediante enlaces éster degradables. Para las reacciones de esterificación, los cambios de pH a menudo pueden conducir al movimiento del equilibrio. Se experimentó las muestras de PaE-2/1 sumergidas en una solución acuosa de HCl 1M y NaOH 1M respectivamente para investigar su degradabilidad. Como resultado las muestras en solución de HCl no se ven afectadas después de 24 horas, mientras que las muestras en solución de NaOH se degradan completamente para dar un líquido transparente amarillo. Si se prueba a una temperatura más alta de 100 °C, el tiempo de degradación en solución de NaOH se puede acortar a 30 minutos. Los experimentos indican que los vitrímeros epoxi de base biológica son

estables en un ambiente ácido y pueden descomponerse en un ambiente básico. Esta propiedad de los vitrímeros epoxi puede ser útil para aliviar los problemas de basura inducidos por las resinas epoxi [13].

7.10. VITRÍMEROS EPOXI DE BASE BIOLÓGICA DERIVADOS DE LA VAINILLINA

7.10.1.LA VAINILLINA

La vainillina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído), un metabolito vegetal, es el componente principal del extracto de vainilla natural y es responsable de sus propiedades aromatizantes. La vainilla natural se extrae originalmente de las vainas de orquídeas de vainilla. La composición del extracto de vainilla natural es compleja y contiene muchos más compuestos que solo vainillina. Además, el cultivo y la cosecha de orquídeas vainilla es un proceso costoso. Por estas razones, la vainillina de extracto natural representa menos del 1% de la producción total de vainillina en todo el mundo [222]. Este abastecimiento no está adaptado a un uso industrial de vainillina, como ingrediente aromatizante y de fragancia, se estima que la demanda mundial actual de vainillina es de aproximadamente 20.000 toneladas por año. Para satisfacer mercados en constante crecimiento, se desarrollaron nuevas rutas químicas para la síntesis de vainillina. En la actualidad, el 85% de la vainillina se produce a partir de la materia prima a base de petróleo llamada guayacol [222]. Solvay-Rhodia domina el mercado de la vainillina utilizando el proceso catecol-guayacol. Pero es importante destacar que el único compuesto mono-aromático que se produce actualmente industrialmente a partir de la lignina es la vainillina. Por ejemplo, Borregaard Company es el segundo mayor productor de vainillina del mundo y utiliza un proceso de vainillina a partir de lignina. Por lo tanto, la vainillina tiene un enorme potencial como componente de base biológica para la química de polímeros. A pesar de este potencial, solo hay unos pocos trabajos que informan sobre el uso de la vainillina en el campo de los polímeros y aún menos trabajos sobre la síntesis de monómeros epoxi a base de vainillina [243].

7.10.2.LA UTILIDAD DE LA VAINILLINA PARA LOS VITRÍMEROS

El objetivo de esta síntesis fue preparar vitrímeros epoxi a base de lignina a partir de vainillina utilizando química de imina, donde el grupo aldehído no se reduce al grupo hidroxilo [243] ni se oxida a fenol [244], pero el grupo fenol de la vainillina se epoxida. Finalmente, este monómero epoxi a base de vainillina con grupo aldehído se hizo reaccionar con un endurecedor de amina para formar un enlace covalente dinámico de imina. A través de la química de imina, se logran simultáneamente la capacidad reprocesable y degradable [209]. El enlace imina es un enlace covalente dinámico clásico, que se forma por las reacciones de condensación entre aldehídos y aminas. Tres procesos de equilibrio: condensación / hidrólisis de imina, intercambio de imina y metátesis de imina, están comúnmente involucrados en este sistema [240]. Este enfoque de imina se ha utilizado muy poco para el diseño de resinas termoendurecibles, destacando el caso de los vitrímeros polyschiff reportados recientemente [241, 242].

7.10.3. SÍNTESIS DE VITRÍMEROS EPOXI DE DERIVADO DE LA VINILLINA

Se añadieron vainillina y epiclorhidrina en agitación magnética. La mezcla se agitó durante 1,5h a 80°C, después de lo cual se enfrió la solución a temperatura ambiente. Se añadió una solución mixta de TEBAC y NaOH, para luego agitar durante 30 min a temperatura ambiente. Una vez completada la reacción se añadieron acetato de etilo y agua destilada y se agitó y luego la fase acuosa se lavó tres veces con acetato de etilo. La fase orgánica se recogió y se secó sobre MgSO₄ anhidro antes de que el disolvente se condensara en un evaporador rotatorio al vacío. Después de secar al vacío en un horno durante la noche, se obtuvo Van Ep con un rendimiento del 92% en forma de un sólido de color amarillo [209].

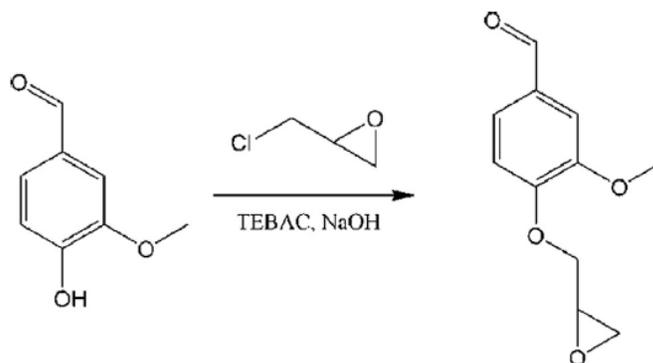


Figura 58: Síntesis de Van Ep desde Vainillina.

Los vitrímeros epoxi basados en vainillina se prepararon disolviendo Van-Ep en disolvente CH₂Cl₂, y luego se vertió IPDA (isoforondiamina) con agitación lenta. La solución mezclada se vertió en una bandeja cuadrada de PTFE y se usó una placa de vidrio para cubrirla. Después de que la mayor parte del disolvente se evaporó en un horno a 50 °C durante 12 h, se curó adicionalmente a 80 °C durante 2h y otras 2h a 100 °C. La película se registró como Van-Ep/IPDA. Además, se obtuvo una muestra controlada de E51/IPDA utilizando los mismos procedimientos [209].

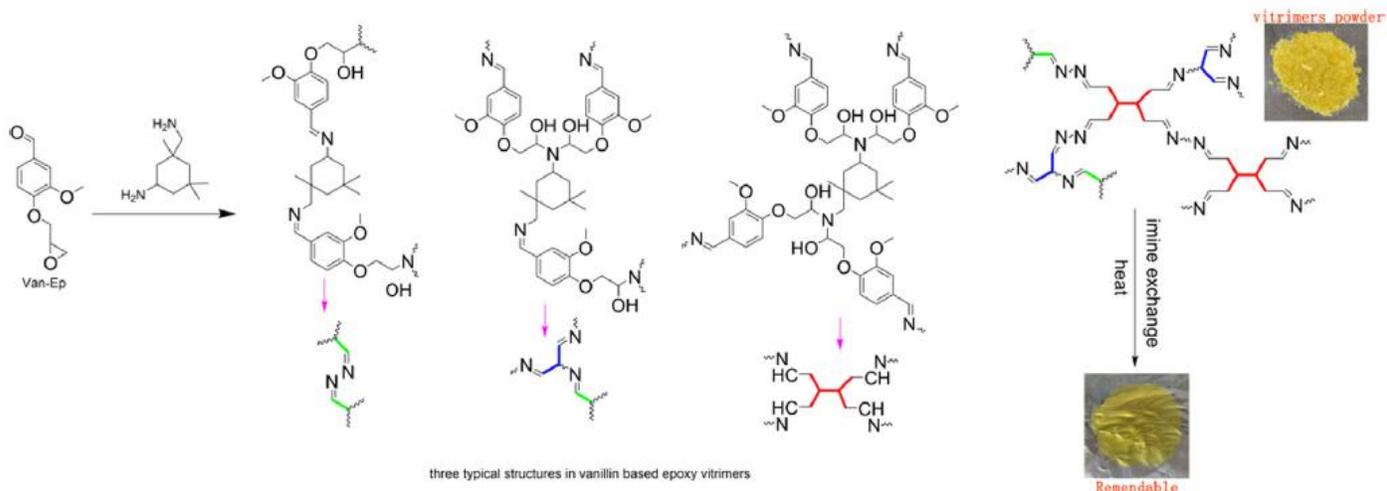


Figura 59: Reacción de intercambio Imina para formar las redes epoxy dinámicas.

7.10.4. ANÁLISIS DE VITRÍMEROS EPOXI DE DERIVADO DE VAINILLINA

7.10.4.1. CONFIRMACIÓN DEL MONOMERO VAN-Ep: ANÁLISIS FT-IR Y NMR

El monómero Van-Ep se preparó mediante un solo paso simple como se muestra en el Figura 58. Su estructura se confirmó mediante métodos FTIR y NMR según las reacciones de las Figuras 58 y 59 respectivamente. El pico de absorción del grupo fenol -OH, centrado cerca de 3165 cm^{-1} desaparece después de la epoxidación. Aparece un nuevo pico a 908 cm^{-1} que confirma la formación de grupos epoxy. Además, el pico de absorción del aldehído aromático también se observa cerca de 1670 cm^{-1} . En los espectros de RMN la señal de absorción correspondiente al protón de metileno que es adyacente al grupo de éter fenólico (Ph-O-CH₂-) se detecta a 4,38 y 4,30 ppm respectivamente. El monómero Van-Ep exhibe protones epoxy a δ 3,42, 2,93 y 2,79 ppm respectivamente. Los picos de absorción situados en 9,84 y 190,80 ppm se confirman como los grupos aldehído aromático [209].

7.10.4.2. CARACTERIZACIÓN DE CURADO DE VITRÍMERO VAN-Ep/IPDA

Los enlaces covalentes imina dinámicos podrían formarse debido a la presencia de grupos aldehído aromáticos en el monómero Van-Ep. Mientras tanto, los grupos epoxy reaccionan con el grupo amina de IPDA para formar enlaces covalentes C-N estables. Teniendo en cuenta la estructura de mono-glicidilo del monómero Van Ep se concluye que el número de enlaces covalentes dinámicos de imina es hasta la mitad del total de redes reticuladas, lo que aparentemente es beneficioso para los comportamientos de autocuración y degradación de los vitrimeros Van Ep/IPDA. Las reacciones de curado de epoxy termoendurecibles generalmente se controlan mediante el método DSC. Sin embargo apenas se obtiene una mezcla homogénea de Van-Ep e IPDA, debido a la propiedad sólida de Van-Ep a temperatura ambiente. Por esta razón se intentó mezclar inmediatamente después de la fusión de Van-Ep (p.f. aproximadamente $88\text{ }^{\circ}\text{C}$), pero se produjo la reacción rápida de la imina, demostrada por el pico de absorción cerca de 1641

cm^{-1} en el espectro FTIR. Por lo tanto, este proceso de curado se caracterizó finalmente por el método FTIR y se comparó con el de la muestra de referencia de E51/IPDA [245]. Se utiliza la conversión de epoxi utilizando el método informado por Abu Omar [246], donde específicamente, la conversión ($C_{\text{epoxy}}\%$) se calculó luego usando la siguiente ecuación:

$$C_{\text{epoxy}}\% = 1 - \frac{A_{918}(t)/A_{1509}(t)}{A_{918}(0)/A_{1509}(0)}$$

$A_{918}(0)$ y $A_{1509}(0)$ son las áreas del pico epóxido en 918 cm^{-1} y el pico de referencia en 1509 cm^{-1} en el tiempo cero, mientras que $A_{918}(t)$ y $A_{1509}(t)$ son las áreas del epóxido y picos de referencia en el tiempo t (min). El consumo de grupo aldehído también se determinó utilizando la ecuación anterior, excepto por el reemplazo de A_{918} por A_{1674} . La nueva formación de enlace imina, grupo hidroxilo y desaparición de picos epoxi que se encuentran cerca de 1641 cm^{-1} , 3359 cm^{-1} y 918 cm^{-1} respectivamente, demuestra el curado exitoso de Van-Ep con endurecedor de amina. Los resultados indican que la conversión epoxi de Van-Ep/IPDA alcanza el 84,7% y el 93,4% en la etapa 1 y 2, respectivamente. En contraste, su conversión en termoendurecibles E51 / IPDA es solo hasta 54.5% y 89.3% respectivamente. Estos resultados sugieren que los grupos epoxi en Van-Ep muestran una mayor reactividad que los de la resina epoxi E51 tradicional. De los resultados anteriores se puede concluir que la mayor parte del grupo epoxi reacciona con amina y aldehído. Con respecto al grupo aldehído, su conversión sube hasta el 93,5% en la primera etapa y finalmente alcanza el 96,7% cuando la temperatura de curado se eleva a $140 \text{ }^\circ\text{C}$. Teniendo en cuenta la conversión de grupos epoxi y aldehído, se podría concluir que hay aproximadamente un 10% de residuos de grupos amina en los vitrimeros Van-Ep / IPDA en la 3ª etapa. Se puede comprobar por la banda de absorción de -N-H que se encuentra alrededor de $1584,2 \text{ cm}^{-1}$ como se muestra en la Figura 60.

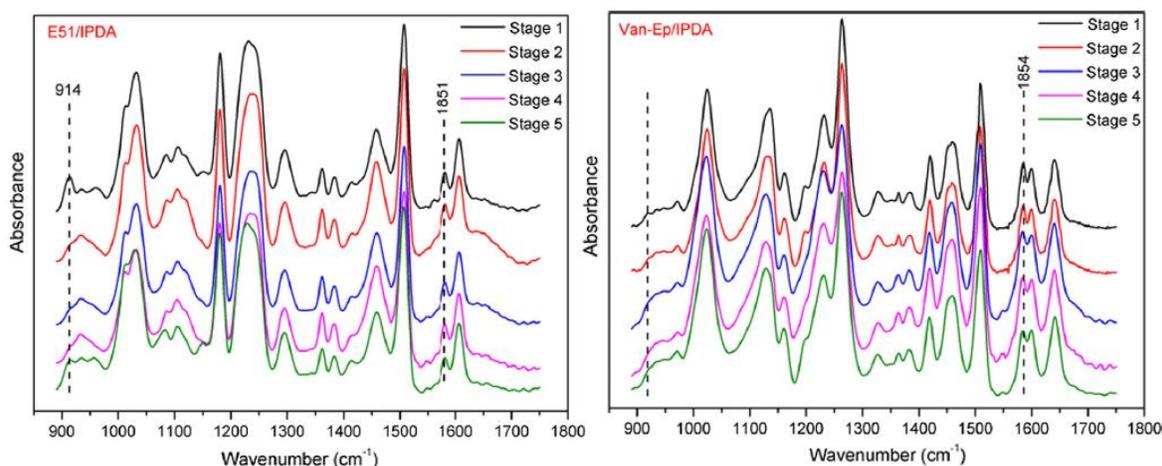


Figura 60: (a) Espectros FTIR de 890 cm^{-1} a 1750 cm^{-1} para monómeros epoxi E51 y (b) Van-Ep, que fueron curados con IPDA en diferentes etapas (etapa 1: curado en $50 \text{ }^\circ\text{C} / 12 \text{ h}$; etapa 2: curado a $50 \text{ }^\circ\text{C} / 12\text{h} + 80 \text{ }^\circ\text{C} / 2\text{h}$; etapa 3: curado a $50 \text{ }^\circ\text{C} / 12\text{h} + 80/100 \text{ }^\circ\text{C} / 2\text{h}$; etapa 4: curado a $50 \text{ }^\circ\text{C} / 12\text{h} + 80/100/120 \text{ }^\circ\text{C} / 2\text{h}$; etapa 5: curado a $50 \text{ }^\circ\text{C} / 12\text{h} + 80/100/120/140 \text{ }^\circ\text{C} / 2\text{h}$, respectivamente) [209].

7.10.4.3. ANÁLISIS DE PROPIEDADES TÉRMICAS POR EL MÉTODO DSC/DMA Y TGA DE VITRIMEROS CURADOS

Las propiedades térmicas de los vitrimeros epoxi Van-Ep/IPDA y E51/IPDA se estudiaron mediante el método DSC, como se ilustra en la Figura 61 (a). Donde se indica que la temperatura de transición vítrea (T_g) de Van-Ep / IPDA es ligeramente más baja que la de E51/IPDA, siendo estas 109 y 117 °C respectivamente.

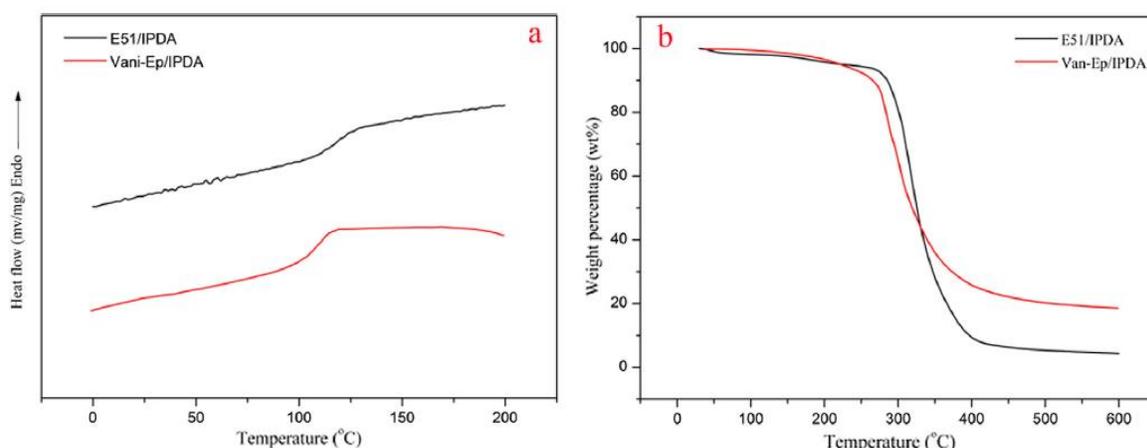


Figura 61: Curvas DSC (a) y TGA (b) de las resinas epoxi curadas (Van Ep/IPAD y E51/IPAD) [209].

Tabla 5: Detalles de propiedades térmicas para epoxi termoendurecibles [209].

	T_{d5} (°C)	T_{d30} (°C)	R_{600} (wt%)	T_s (°C)	T_g (°C) ^a	T_g (°C) ^b
Van-Ep/IPDA	222	294	18.6	130	109	121
E51/IPDA	227	311	4.30	136	117	145

^a Determined by DSC method.

^b Determined by DMA method.

Las estabilidades térmicas se caracterizaron por el método TGA como se muestra en la Figura 61 (b). Las temperaturas de pérdida de peso de 5% y 30% (T_{d5} y T_{d30}) así como los porcentajes de peso residual a 600 °C (R_{600}) se presentaron en la tabla 5. Obviamente, todas las muestras son térmicamente estables hasta una temperatura de 222°C (T_{d5}). Curiosamente, el peso residual de Van-Ep/IPDA es mucho más alto que el del epoxi controlado derivado de E51. Para comparar cuantitativamente su estabilidad térmica, se calculó el índice estadístico de resistencia al calor (T_s) de acuerdo con el método informado [247], como la siguiente ecuación:

$$T_s = 0.49[T_{d5} + 0.6 \times (T_{d30} - T_{d5})]$$

Se encuentra que el valor T_s de Van Ep/IPDA es ligeramente más bajo que el de E51/IPDA, lo que indica una estabilidad térmica relativamente inferior [209].

7.10.4.4. ANÁLISIS DE PROPIEDADES DINÁMICO MECÁNICAS DE VITRIMEROS CURADOS

La Figura 62 se ilustra las propiedades dinámico-mecánicas de los vitrimeros epoxi. El módulo de almacenamiento de Van Ep/IPDA ($E' = 3,56$ GPa) es ligeramente superior al de la muestra de referencia de epoxi E51 ($E' = 2,44$ GPa) a 25 °C, lo que indica que los vitrimeros epoxi renovables derivados de la vainillina son más rígidos que el E51/IPDA. El pico $\tan\delta$ se usa a menudo para determinar la T_g , y se observa que la T_g de Van Ep/IPDA (121 °C) es relativamente más baja que la de E51/IPDA (145 °C), lo que es consistente con los resultados de DSC. Además, el pico $\tan\delta$ de Van-Ep es mucho más ancho que el de la muestra de referencia, por lo cual esta amplia transición puede deberse a las diferencias de capacidad de movimiento en cada componente polimérico como se ilustra en la Figura 62.

La presencia de redes de reticulación en estos sistemas puede demostrarse mediante la meseta gomosa por encima de la temperatura de T_g , donde el módulo de fase gomosa para E51/IPDA y Van-Ep/IPDA son $6,05$ MPa y $4,58$ MPa respectivamente, lo que indica el menor grado de reticulación de Van-Ep/IPDA. Las densidades de reticulación (ν_e) de los termoendurecibles epoxi Van-Ep/IPDA y E51/IPDA se calcularon de acuerdo con la siguiente ecuación [248]: $E' = 3\nu_e RT$, donde E' es el módulo de almacenamiento de la resina termoendurecible en la región de la meseta gomosa ($T_g + 40$ °C), R es la constante universal y T se refiere a la temperatura absoluta. Se encuentra la densidad de reticulación de Van Ep/IPDA ($423,25$ mol/m³) es relativamente menor que la del epoxi termoendurecible E51 ($529,32$ mol/m³). Estos resultados pueden explicarse por el GF (fracción gel) y SR (razón de hinchamiento) de los termoestables, donde para el GF se observó que los vitrimeros Van-Ep/IPDA y los termoestables E51/IPDA aún conservaban su forma original sin romperse en partículas pequeñas, con aproximadamente $91,3\%$ y $99,1\%$ de porcentaje de peso residual respectivamente. La razón de hinchamiento suele estar estrechamente relacionada con la densidad de reticulación, donde la relación de hinchamiento de los termoendurecibles E51/IPDA ($114,5\%$) y el valor más alto de los vitrimeros Van-Ep/IPDA ($250,5\%$) se debe obviamente a la estructura de mono-glicidilo de la vainillina [209].

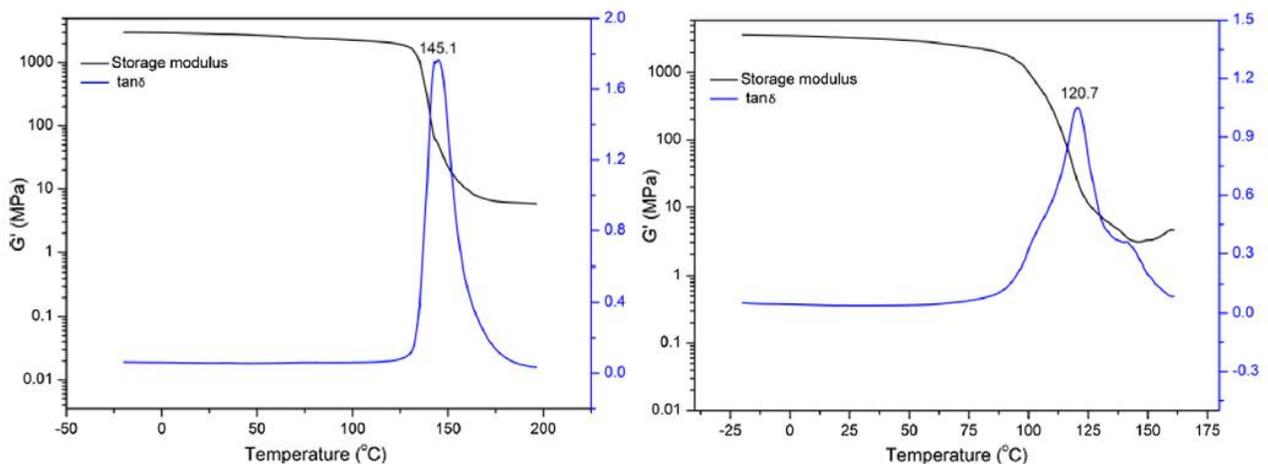


Figura 62: Curvas DMA de las resinas epoxi curadas: E51/IPAD (a) y Van-Ep/IPAD (b) [209].

7.10.4.5. RELAJACIÓN AL ESFUERZO TÉRMICO DE VAN-EP / IPDA

El módulo de relajación de las redes dinámicas Van-Ep/IPDA se midió mediante el método DMA para estudiar su maleabilidad inducida por el calor. Las curvas de relajación de esfuerzos normalizadas a diferentes temperaturas (señaladas como 125,130, 135, 140,145 y 150 °C), se ilustran en la Figura 63 (a). Se concluye claramente que las redes epoxi a base de vainillina pueden relajar completamente la tensión y fluir por encima de su Tg (120 °C). Basado en el modelo de Maxwell para fluidos viscoelásticos, el tiempo de relajación se define como el tiempo requerido para relajar el 63% al esfuerzo inicial. Se encuentra que el τ varía de 309s a 125 °C a 50s a 150 °C, lo que indica que la relajación al esfuerzo desencadenada por el intercambio de imina en nuestro sistema es más rápida que otros vitrimeros reticulados conocidos [209]. En comparación con el epoxi E51, la estructura de mono-glicidilo de Van-Ep curado con endurecedor de amina conduciría a densidades de reticulación más bajas y a un contenido mucho más alto de enlaces imina dinámicos, que son beneficiosos para la reordenación redes de enlaces covalentes. Como se ilustra en la Figura 63 (b) el valor del tiempo de relajación τ en función de la temperatura sigue la ley de Arrhenius, que se calculó como la siguiente ecuación: $\text{Ln}\tau = \text{Ln}\tau_0 + E_a/RT$. A partir de esta ecuación, se obtuvo la energía de activación (E_a) de 90,25 KJ / mol para los vitrimeros Van Ep/IPDA, que estaba al mismo nivel de los valores (80-90 KJ / mol) informados por Leibler et al para las reacciones de transesterificación en vitrimeros epoxi [41, 60]. Otra característica clave de los vitrimeros es la temperatura de transición de congelación (T_v) de la topología, que se define como la temperatura a la que se produce la transición de sólido a líquido debido a las reacciones de intercambio de enlaces en la red. Esta transición se considera en el punto en el que la viscosidad se vuelve superior a 1012 Pa s. En cuanto a los vitrimeros Van-Ep/IPDA, T_v se puede determinar mediante la extrapolación de la línea ajustada de Arrhenius en la Figura 63 (b) cuando $\tau^* = 6,55 \times 10^5$ s [248], dando como resultado la T_v hipotética de 36 °C, que es mucho más baja que su Tg, lo que indica que una reacción de intercambio rápido está atrapada en una matriz de polímero rígido. En teoría, la cinética de reacción para la metátesis de imina no está congelada, pero el movimiento segmentario está restringido por debajo de Tg [249]. Una vez que la temperatura sube a Tg la relajación al esfuerzo de este sistema es muy rápida [209].

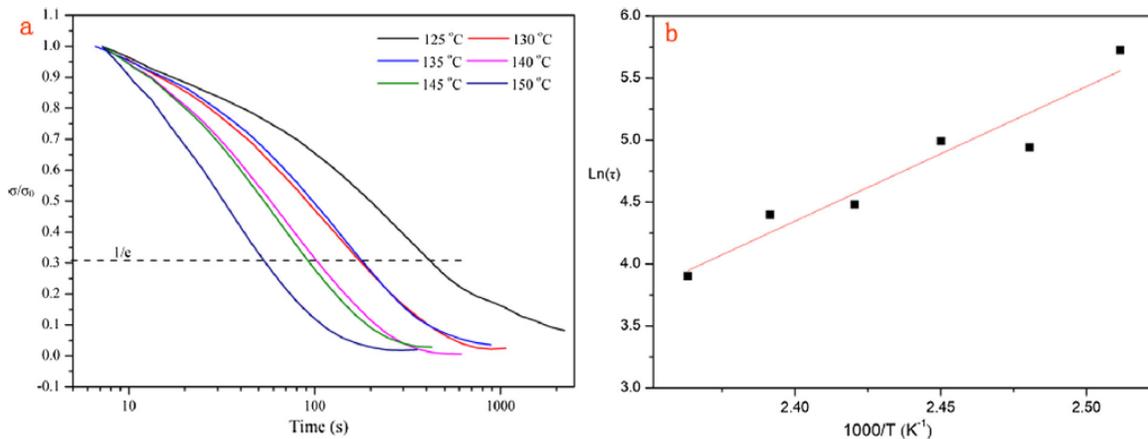


Figura 63: (a) Curvas de relajación de esfuerzos normalizadas de la red epoxi dinámica de Van Ep/IPAD a diferentes temperaturas. (b) Ajuste de los tiempos de relajación a la ecuación de Arrhenius [209].

7.10.4.6. CAPACIDAD DE REPROCESAMIENTO DE VAN-EP / IPDA

Después de que se confirmaron los comportamientos de relajación al esfuerzo de los vitrímeros epoxi basados en vainillina, se estudió la capacidad de reprocesamiento que otorga la red covalente dinámica. Teniendo en cuenta el tiempo de relajación muy corto (309s a 125 ° C) a una temperatura superior a la T_g se espera que Van-Ep/IPDA se pueda reprocesar fácilmente en caliente. Las piezas fragmentadas de materiales a granel se podrían remodelar en forma de muestras de hueso de perro usando una máquina de prensado en caliente a 130 °C durante 5 min a 10 MPa. Más importante aún, incluso después de tres reciclados de prensado en caliente, todos los vitrímeros reprocesados exhiben el mismo nivel de propiedades mecánicas, que son extremadamente críticas para la utilización práctica de los vitrímeros. Como se muestra en la Figura 64, el epoxi a base de vainillina prístina exhibe una propiedad rígida con aproximadamente 2,30 GPa de módulo de Young. En consecuencia, su alargamiento a la rotura es sólo hasta el 4,4% y la resistencia a la tracción alcanza los 65,0 MPa. En comparación con los vitrímeros originales, el módulo de Young de la muestra reciclada es ligeramente superior, dado alcanza aproximadamente 2,60 GPa después de tres reciclados. Se deduce que el mayor curado durante el prensado en caliente podría ser responsable del aumento del módulo.

El pico de absorción de -NH, centrado alrededor de 1584.2 cm⁻¹ desaparece con los reciclados recomendables crecientes, lo que indica que los grupos amina residuales podrían reaccionar con epoxi a una temperatura de procesamiento más alta. Otra posible razón es la reacción de auto-reticulación de la base de Schiff que conduce a la formación de un anillo hexatómico que contiene nitrógeno a alta temperatura [250]. El contenido de gel, relacionado con el grado de reticulación, se añadió para comprobar si se producía una reticulación adicional después del reprocesamiento en caliente, por lo cual en los vitrímeros originales la GC llega hasta el 91,3%. Después del 1er reprocesamiento el GC se incrementa al 94,5%, y finalmente al 96,2% para el 3er reprocesamiento de vitrímeros. Por lo tanto, el Módulo de Young muestra una tendencia creciente con los tiempos de reprocesamiento. Mientras que su resistencia a la tracción y tensión a la ruptura se mantienen por encima de 60,0 MPa y 3,3% respectivamente. Esta alta eficiencia de

recuperación de las propiedades mecánicas puede atribuirse a la rápida relajación de la tensión y la baja T_v [148].

Con el fin de explorar su capacidad potencial como alternativa al epoxi comercial se compararon sus propiedades mecánicas con las de E51/IPDA. El módulo de Young, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura del epoxi tradicional son aproximadamente 2,3 GPa, 76,7 MPa y 5,2%, que están casi al mismo nivel de los vitrímeros Van-Ep/IPDA. Las propiedades mecánicas detalladas de los vitrímeros epoxi de vainillina se muestran en la tabla 6. Se concluyó que los vitrímeros Van-Ep/IPDA muestran propiedades mecánicas superiores a la mayoría de los vitrímeros epoxi excepto los vitrímeros que se prepararon a partir de BADGE y amina aromática [249]. Aparentemente, las propiedades mecánicas se pueden mejorar aún más ajustando los tipos de endurecedores de amina. En comparación con los termoestables epoxi tradicionales a base de lignina, las propiedades mecánicas de Van Ep / IPDA son ligeramente inferiores, pero la ventaja es su capacidad de reprocesamiento [209].

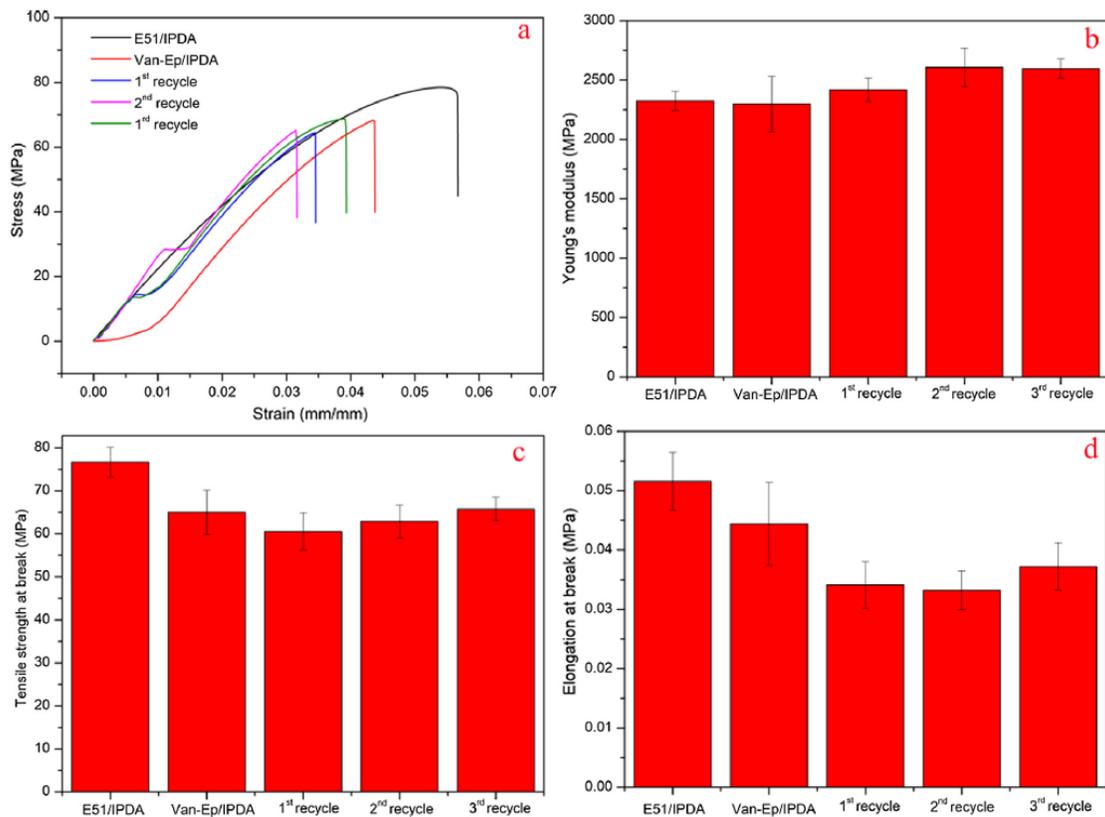


Figura 64: Comparación de las propiedades mecánicas de vitrímeros Van-Ep / IPDA reprocesados con epoxi E51 comercial: (a) la curva de tensión-deformación típica de vitrímeros Van Ep/IPDA vírgenes, vitrímeros Van Ep/IPDA reprocesados y E51/IPDA; (b), (c) y (d) son el módulo de Young, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura para vitrímeros Van-Ep/IPDA vírgenes, vitrímeros Van Ep/IPDA reprocesados y E51/IPDA [209].

Tabla 6: Las propiedades mecánicas detalladas de los vitrímeros epoxi vírgenes y reprocesados de vainillina [209].

Samples	Young's modulus (GPa)	Tensile strength at break (MPa)	Elongation at break (%)
Virgin	2.30 ± 0.23	65.0 ± 5.2	4.4 ± 0.7
1st recycling	2.40 ± 0.10	60.5 ± 4.3	3.4 ± 0.4
2nd recycling	2.61 ± 0.16	62.9 ± 3.8	3.3 ± 0.3
3rd recycling	2.60 ± 0.08	65.7 ± 2.8	3.7 ± 0.4

7.10.4.7. DEGRADACIÓN QUÍMICA DE VITRÍMEROS VAN-EP / IPAD

Aprovechando la estructura inestable de la imina en condiciones ácidas [251], es interesante probar la degradabilidad de los vitrímeros Van-Ep/IPDA. Aquí, las muestras se sumergieron en una solución de ácido clorhídrico (1 mol/L, 10^{-2} mol/L, 10^{-5} mol/L) a 70 °C durante 24h bajo agitación continua, y luego se determinó el porcentaje de peso residual de la película. Después de la hidrólisis ácida usando 1 mol/L de HCl los vitrímeros epoxi se vuelven un aceite amarillo que se adhiere a la pared de la botella; por el contrario, la hidrólisis ácida incompleta (usando solución de HCl 10^{-2} mol/L, 10^{-5} mol/L) conduce a un polvo blanco. Por lo tanto, se concluyó que la solución de ácido fuerte es deseable para la degradación de vitrímeros de Van Ep / IPDA, demostrado por solo 19,25% en peso de residuos a 1 mol/L de solución de ácido clorhídrico. Estos resultados se atribuyen a la rotura del enlace imina inestable [252], lo que lleva a la desaparición del enlace imina y a la nueva generación del grupo aldehído aromático que se confirma con el nuevo pico de absorción de 1678 cm^{-1} en el espectro de residuos FTIR según la Fig. 62 (b) [209].

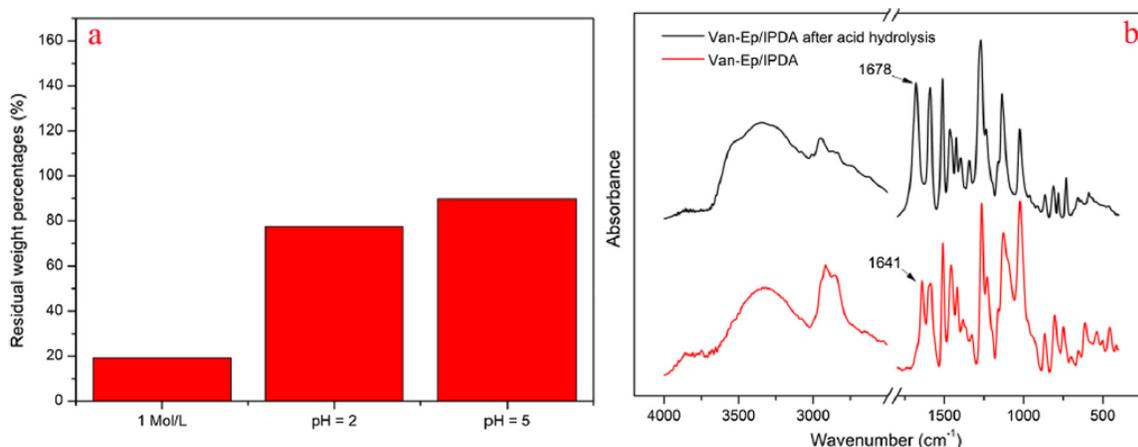


Figura 65: (a) Los porcentajes de peso residual de vitrímeros Van-Ep / IPDA después de la hidrólisis ácida a 70 °C durante 24h; (b) Los espectros FTIR de los vitrímeros Van-Ep / IPDA antes y después de hidrolizarlos a una solución de HCl de 10^{-2} mol / L a 70 °C durante 24h [209].

8. CONCLUSIONES

Muchas investigaciones han encontrado que la abundante biomasa aromática en la naturaleza pueden ser candidatos confiables para sustituir el BPA. Estos candidatos deben tener una estructura fenólica similar al BPA, lo que permite que sean tan rígidos y reactivos como el BPA. También deben ser abundantes y renovables, lo que los hace sostenibles para las resinas epoxi. Y finalmente el proceso de extracción debe ser conveniente y económico con el desarrollo de tecnologías de refinación química y biológica [205]. La fuente biológica de los aromáticos es problemática porque las materias primas aromáticas ampliamente disponibles como la lignina son polímeros con estructuras complejas y variables, altos pesos moleculares y procesabilidad limitada. Pocos compuestos aromáticos moleculares de recursos renovables están fácilmente disponibles, la vainillina es uno de ellos, el cual es inofensivo y ofrece muchas posibilidades de funcionalización [222]. El proceso de extracción de compuestos aromáticos útiles de la lignina es cada vez más conveniente y económico con el desarrollo de tecnologías de refinación química y biológica, permitiendo la extracción de componentes como el ácido protocatéquico [13]. Teniendo en cuenta estas ventajas, los estudios sobre el uso de vainillina y ácido protocatéquico para polímeros renovables son sorprendentes. Estos se pueden utilizar potencialmente para muchos tipos de polímeros, especialmente termoestables de alto rendimiento como son los epoxis, con prometedores resultados [13, 209, 222]. Por estas razones la vainillina y el ácido protocatéquico tienen el potencial de convertirse en un componente clave de los polímeros del mañana.

A partir del ácido protocatéquico se ha desarrollado vitrímeros epoxi que en comparación con los vitrímeros epoxi basados en BPA comerciales presenta mucho mejores propiedades mecánicas y térmicas sin importar las proporciones de epoxi / anhídrido [13], con la ventaja que el ácido protocatéquico es renovable dado se puede obtener a partir de la fermentación de lignina [13]. La relativa toxicidad de las resinas epoxi basadas en BPA se soluciona con el uso de ácido protocatéquico como materia prima de origen biológico. El reciclado de las resinas epoxis también encuentra solución, debido a que estos vitrímeros si son reciclables.

Los vitrímeros epoxi a base de vainillina (Van-Ep / IPDA), con un curado de la estructura de mono-glicidilo de la vainillina (Van-Ep) con isoforona diamina (IPDA) exhiben un módulo de Young, alargamiento a la rotura y estabilidad térmica comparables a los del epoxi de BPA curado (E51) [209]. La temperatura de transición vítrea (T_g) de Van-Ep/IPDA alcanza los 121 °C [209] el cual es muy aceptable aunque menor al E51/IPDA (145 °C). La resistencia a la tracción a la rotura del Van-Ep/IPDA original alcanza aproximadamente 65,0 MPa, que es solo 11,7 MPa menor que la del E51 / IPDA [209]. Este vitrímero presenta densidades de reticulación relativamente bajas y un alto contenido de enlaces imina dinámicos los cuales son beneficiosos para el comportamiento de relajación de tensión rápida, demostrado por el corto tiempo de relajación de 50s a una temperatura de 30 °C por encima de la T_g [209]. El vitrímero Van-Ep/IPDA incluso después de tres ciclos de reprocesamiento exhibe el mismo nivel de propiedades mecánicas que podrían compararse con las originales [209]. Y gracias a su estructura de Schiff o de Imina presenta propiedades degradables en solución ácida [209].

La degradabilidad que se observó del vitrímero derivado de vainillina en medio ácido puede hacerla no adecuada o ideal para recubrimientos de latas de alimentos, pero el ácido protocatéquico se mostró muy resistente a medios ácidos y solo degradable en medios básicos, lo cual lo vuelve muy adecuado para latas de alimentos que en su mayoría tienen carga ácida.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Jesús Simal-Gándara a, Senén Paz-Abuín b and Lennart Ahrné c, 2010. A Critical Review of the Quality and Safety of BADGE Based Epoxy Coatings for Cans: Implications for Legislation on Epoxy Coatings for Food Contact, Nut.and Bromat. Group, Dep. of Analytical and Food Chemistry, University of Vigo, Spain.
- [2] Osamu Hara, 1990. Curing Agents for Epoxy Resin, Three Bond Technical News, Technical Dep., Research Lab. Three Bond Co., Ltd.
- [3] Carlos A. Giudice y Andrea M. Pereyra, 2009. Tecnologías de pinturas y Recubrimientos, Universidad tecnológica UTN.
- [4] Sagar R. Shirude, Sanket Y.Shambharkar, Harmesh B. Bhosale, Vikrant U. Patil, Akash G.Patil, 2017. A Survey on Epoxy Resins, International Journal of Innovative Research in Science Engineering and Technology.
- [5] Zdenek Prokop, Libuse Hankova, Karel Jerabek, 2003. Bisphenol A synthesis – modeling of industrial reactor and catalyst deactivation, Inst. Chem. Proc. Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic.
- [6] Joseph Apau¹, Akwasi Acheampong and Eric Adua, 2018. Exposure to bisphenol A, bisphenol F, and bisphenol S can result in obesity in human body, Medical chem. Review.
- [7] Reichhold, 2015. Epotuf, epoxy resins and curing agents.
- [8] Johanna R. Rochester and Ashley L. Bolden, 2015. Bisphenol S and F: A Systematic Review and Comparison of the Hormonal, Env. health perspectives.
- [9] Orelvis González, 2009. Los retardadores de fuego, Metecno.
- [10] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin and J. P. Pascault, 2014. Biobased Thermosetting Epoxy: Present and Future, Chem. Rev., 114, 1082-1115.
- [11] M. Younes*, S. Wartewigt and D. Lellinger, 1994. The curing of epoxy resins as studied by various methods, Fachbereich Physik, Mar.Luth.- Universitat Halle.
- [12] Takashi KamonHitoshi Furukawa, 2005. Curing Mechanisms and Mechanical Properties of Cured Epoxy Resins, Advances in Polymer Science book, vol 8.
- [13] Tao, Linxuan Fang, Menglu Dai, Caiyun Wang, Jing Sun and Qiang Fang, 2020. Sustainable Alternative for Bisphenol A Epoxy Resin: High-Performance and Recyclable Epoxy Vitrimers Derived from Protocatechuic Acid. Polymer Chemistry, Royal Society of Chemistry.
- [14] Geens, T., Goeyens, L., & Covaci, A., 2011. Are potential sources for human exposure to bisphenol-A overlooked?, International Journal of Hygiene and Environmental Health, 214(5), 339–347.
- [15] Nishiyama, T., Ogura, K., Nakano, H., Takahashi, E., Ohkubo, Y., Sekine, K., & Watabe, T., 2002. Sulfation of environmental estrogens by cytosolic human sulfotransferases, Drug Metabolism and Pharmacokinetics, 17(3), 221–228.
- [16] Suiko, M., Sakakibara, Y., & Liu, M. -C., 2000. Sulfation of environmental estrogen-like chemicals by human cytosolic sulfotransferases, Biochemical and Biophysical Research Communications, 267(1), 80-84.
- [17] Yokota, H., Iwano, H., Mari, E., Kobayashi, T., Inoue, H., Ikushiro, S.-I., & Yuasa, A. (1999). Glucuronidation of the environmental oestrogen bisphenol A by an isoform of UDP-glucuronosyltransferase, UGT2B1, in the rat liver, Biochemical Journal, 340(2), 405–409.

- [18] Cabaton, N., Zalko, D., Rathahao, E., Canlet, C., Delous, G., Chagnon, M. C., & Perdu, E., 2008. Biotransformation of bisphenol F by human and rat liver subcellular Fractions, *Toxicology in Vitro*, 22(7), 1697–1704.
- [19] Dumont, C., Perdu, E., de Sousa, G., Debrauwer, L., Rahmani, R., Cravedi, J.-P., & Chagnon, M.-C., 2011. Bis (hydroxyphenyl) methane bisphenol F metabolism by the HepG2 human hepatoma cell line and cryopreserved human hepatocytes, *Drug and chemical toxicology*, 34(4), 445–453.
- [20] Ji, K., Hong, S., Kho, Y., & Choi, K., 2013. Effects of bisphenol S exposure on endocrine functions and reproduction of zebrafish, *Environmental Science & Technology*, 47(15), 8793-8800.
- [21] Rosenmai, A. K., Dybdahl, M., Pedersen, M., Alice van Vugt-Lussenburg, B. M., Wedeby, E. B., Taxvig, C., & Vinggaard, A. M., 2014. Are structural analogues to bisphenol a safe alternatives?, *Toxicological Sciences*, 139(1), 35-47.
- [22] Vandenberg, L. N., Hauser, R., Marcus, M., Olea, N., & Welshons, W. V., 2007. Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reproductive Toxicology*, 24(2), 139–177.
- [23] Huang, H., & Leung, L. K., 2009. Bisphenol a downregulates CYP19 transcription in JEG-3 cells, *Toxicology Letters*, 189(3), 248-252.
- [24] Yamada, H., Furuta, I., Kato, E. H., Kataoka, S., Usuki, Y., Kobashi, G., & Fujimoto, S., 2002. Maternal serum and amniotic fluid bisphenol A concentrations in the early second trimester. *Reproductive Toxicology*, 16 (6), 735-739.
- [25] Markey, C. M., Coombs, M. A., Sonnenschein, C., & Soto, A. M., 2003. Mammalian development in a changing environment: Exposure to endocrine disruptors reveals the developmental plasticity of steroid-hormone target organs. *Evolution & Development*, 5(1), 67–75.
- [26] J. F. Patrick, M. J. Robb, N. R. Sottos, J. S. Moore and S. R. White, 2016. Polymers with autonomous life-cycle control, *Nature*, 540, 363.
- [27] Y. Zhu, C. Romain and C. K. Williams, 2016. Sustainable polymers from renewable resources, *Nature*, 540, 354.
- [28] Marc Guerre, Christian Taplan, Johan M. Winne and Filip E. Du Prez, 2020. Vitrimers: directing chemical reactivity to control material properties, *Chem. Sci.*, 2020,11, 4855-4870.
- [29] S. Wang, S. Ma, Q. Li, X. Xu, B. Wang, W. Yuan, S. Zhou, S. You and J. Zhu, 2019. Facile in-situ preparation of high-performance epoxy vitrimers from renewable resources and its application in nondestructively recyclable carbon fiber composites, *Green Chem.*, 21, 1484-1497.
- [30] W. Denissen, J. M. Winne and F. E. Du Prez, 2016. Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity, *Chem. Sci.*, 2016, 7, 30-38.
- [31] R. J. Wojtecki, M. A. Meador and S. J. Rowan, 2011. Using the dynamic bond to access macroscopically responsive structurally dynamic polymers, *Nat. Mater.*, 10(1), 14.
- [32] N. Roy, B. Bruchmann and J. M. Lehn, 2015. DYNAMERS: dynamic polymers as self-healing materials, *Chem. Soc. Rev.*, 44(11), 3786–3807.
- [33] B. J. Blaiszik, S. L. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, N. R. Sottos and S. R. White, 2010. Self-healing polymers and composites, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 40, 179–211.
- [34] J. A. Syrett, C. R. Becer and D. M. Haddleton, 2012. Self-healing and self-mendable polymers, *Polym. Chem.*, 1(7), 978–987.

- [35] T. Maeda, H. Otsuka and A. Takahara, 2009. Dynamic covalent polymers: reorganizable polymers with dynamic covalent bonds, *Prog. Polym. Sci.*, 34(7), 581–604.
- [36] M. A. C. Stuart, W. T. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov and S. Minko, 2009. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials, *Nat. Mater.*, 9(2), 101.
- [37] C. J. Kloxin, T. F. Scott, B. J. Adzima and C. N. Bowman, 2010. Covalent adaptable networks (CANs): a unique paradigm in cross-linked polymers, *Macromolecules*, 43(6), 2643–2653.
- [38] C. J. Kloxin and C. N. Bowman, 2013. Covalent adaptable networks: smart, reconfigurable and responsive network systems, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 7161–7173.
- [39] Y. Jin, C. Yu, R. J. Denman and W. Zhang, 2013. Recent advances in dynamic covalent chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, 42(16), 6634–6654.
- [40] C. N. Bowman and C. J. Kloxin, 2013. Covalent adaptable networks: reversible bond structures incorporated in polymer networks, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 51(18), 4272–4274.
- [41] J. M. Winne, L. Leibler and F. E. Du Prez, 2019. Dynamic covalent chemistry in polymer networks: a mechanistic perspective, *Polym. Chem.*, 10, 6091–6108.
- [42] X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran and F. Wudl, 2002. A Thermally Re-mendable Cross-Linked Polymeric Material, *Science*, 295, 1698 - 1702.
- [43] T. F. Scott, A. D. Schneider, W. D. Cook and C. N. Bowman, 2005. Photoinduced Plasticity in Cross-Linked Polymers, *Science*, 308, 1615 - 1617.
- [44] Z. P. Zhang, M. Z. Rong and M. Q. Zhang, 2018. Polymer engineering based on reversible covalent chemistry: A promising innovative pathway towards new materials and new Functionalities, *Prog. Polym. Sci.*, 80, 39–93.
- [45] C. Zhang, Z. Yang, N. T. Duong, X. Li, Y. Nishiyama, Q. Wu, R. Zhang and P. Sun, 2019. Using Dynamic Bonds to Enhance the Mechanical Performance: From Microscopic Molecular Interactions to Macroscopic Properties, *Macromolecules*, 52, 5014–5025.
- [46] M. K. McBride, B. T. Worrell, T. Brown, L. M. Cox, N. Sowan, C. Wang, M. Podgorski, A. M. Martinez and C. N. Bowman, 2019. Enabling Applications of Covalent Adaptable Networks, *Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 10, 175-198.
- [47] T. Aida, E. W. Meijer and S. I. Stupp, 2012. Functional Supramolecular Polymers, *Science*, 335, 813-817.
- [48] E. A. Appel, J. del Barrio, X. J. Loh and O. A. Scherman, 2012. Supramolecular polymeric hydrogels, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 6195-6214.
- [49] X. Yan, F. Wang, B. Zheng and F. Huang, 2012. Stimuli-responsive supramolecular polymeric materials, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 6042-6065.
- [50] L. Yang, X. Tan, Z. Wang and X. Zhang, 2015. Supramolecular Polymers: Historical Development, Preparation, Characterization, and Functions, *Chem. Rev.*, 115, 7196-7239.
- [51] Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science* 2011, 334, 965–968.
- [52] C. M. Moorhoff, W. D. Cook, F. Chen, D. Nghiem, C. Braybrook, S. H. Thang, J. Sun, T. F. Scott and C. N. Bowman, 2011. Synthesis of Symmetrical, Substituted (alkane- α,ω -diyl)(bis[3,3'-allyl dithioethers]) Monomers for Photoplastic Polymer Networks, *Aust. J. Chem.*, 64, 1083-1093.

- [53] T. F. Scott, C. N. Bowman, C. D. Wayne and A. D. Schneider, 2005. Photoinduced plasticity in cross-linked polymers, *Science*, 308, 1615–1617.
- [54] C. J. Kloxin, T. F. Scott, H. Y. Park and C. N. Bowman, 2011. Mechanophotopatterning on a Photoresponsive Elastomer, *Adv. Mater.*, 23, 1977–1981.
- [55] R. Nicolaÿ, J. Kamada, A. van Wassen and K. Matyjaszewski, 2010. Responsive Gels Based on a Dynamic Covalent Trithiocarbonate Cross-Linker, *Macromolecules*, 2010, 43, 4355–4361.
- [56] Y. Amamoto, J. Kamada, H. Otsuka, A. Takahara and K. Matyjaszewski, 2011. Responsive Gels Based on a Dynamic Covalent Trithiocarbonate Cross-Linker, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 50, 1660–1663.
- [57] Y. Amamoto, H. Otsuka, A. Takahara and K. Matyjaszewski, 2012. Self-healing of covalently cross-linked polymers by reshuffling thiuram disulfide moieties in air under visible light, *Adv. Mater.*, 24, 3975–3980.
- [58] C. A. Angell, *Science*, 1995. Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers, 267, 1924–1935.
- [59] J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu and R. J. Williams, 2002. Thermosetting polymers, CRC Press, vol. 64.
- [60] Mathieu Capelot, Miriam M. Unterlass, François Tournilhac, and Ludwik Leibler, 2012. Catalytic Control of the Vitrimer Glass Transition, *ACS Macro Lett.* 2012, 1, 7, 789–792.
- [61] D. Montarnal, 2011. Use of reversible covalent and non-covalent bonds in new recyclable and reprocessable polymer materials, PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie.
- [62] M. Capelot, 2013. Chimie de Polycondensation, Polymères Supramoléculaires et Vitrimères, PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie.
- [63] J. C. Dyre, 2006. Colloquium: The glass transition and elastic models of glass-forming liquids, *Rev. Mod. Phys.*, 78, 953–972.
- [64] D. J. Plazek and M. V. O'Rourke, 1971. Viscoelastic Behavior of Low Molecular Weight Polystyrene, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 9, 209–243.
- [65] W. Denissen, G. Rivero, R. Nicolaÿ, L. Leibler, J. M. Winne and F. E. Du Prez, 2015. Vinylogous urethane vitrimers, *Adv. Funct. Mater.*, 25, 2451–2457.
- [66] G. Urbain, Y. Bottinga and P. Richet, 1982. Thermodynamics of Silicate Melts: Configurational Properties, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1061–1072.
- [67] Ferry, J. D., 1980. *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York.
- [68] Ediger, M. D.; Angell, C. A.; Nagel, S. R. J., 1996. Supercooled Liquids and Glasses, *Phys. Chem.*, 100, 13200–13212.
- [69] Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D J., 1955. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids, *Am. Chem. Soc.*, 77, 3701–3707.
- [70] Angell, C. A. J., 1991. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals - strong/fragile patterns and problems *Non-Cryst. Solids*, 131–133, 13–31.
- [71] Saika-Voivod, I.; Poole, P. H.; Sciortino, 2001. Fragile-to-strong transition and polyamorphism in the energy landscape of liquid silica, *Nature*, 412, 514–517.
- [72] Binder, K.; Kolb, W., 2005. *Glassy Materials and Disordered Solids*; World Scientific: NJ.
- [73] Leibler, L.; Rubinstein, M.; Colby, 1993. *R. H. J. Phys. II*, 3, 1581–1590.

- [74] Zheng, P.; McCarthy, T. J. J., 2012. A Surprise from 1954: Siloxane Equilibration Is a Simple, Robust, and Obvious Polymer Self-Healing Mechanism *Am. Chem. Soc.*, 134, 2024–2027.
- [75] Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Park, H. Y.; Bowman, C. N., 2011. Mechanophotopatterning on a Photoresponsive Elastomer, *Adv. Mater.*, 23, 1977–1981.
- [76] Amamoto, Y.; Otsuka, H.; Takahara, A.; Matyjaszewski, 2012. Changes in Network Structure of Chemical Gels Controlled by Solvent Quality through Photoinduced Radical Reshuffling Reactions of Trithiocarbonate Units, *K. ACS Macro Lett.*, 1, 478–481.
- [77] Lu, Y.-X.; Tournilhac, F.; Leibler, L.; Guan, Z. J., 2012. Making Insoluble Polymer Networks Malleable via Olefin Metathesis, *Am. Chem. Soc.*, 134, 8424–8427.
- [78] Deng, G.; Li, F.; Yu, H.; Liu, F.; Liu, C.; Sun, W.; Jiang, H.; Chen, Y., 2012. Dynamic Hydrogels with an Environmental Adaptive Self-Healing Ability and Dual Responsive Sol–Gel Transitions, *ACS Macro Lett.*, 1, 275–279.
- [79] Moynihan, C. T.; Easteal, A. J.; Wilder, J.; Tucker, J. J., 1974. Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate, *Phys. Chem.*, 78, 2673–2677.
- [80] Flory, P. J., 1953. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: New York.
- [81] De Gennes, P.-G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: New York, 1979.
- [82] Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford University Press: New York, 2003.
- [83] Leibler, L.; Schosseler, F., 1985. Gelation of Polymer Solutions: An Experimental Verification of the Scaling Behavior of the Size Distribution Function, *Phys. Rev. Lett.*, 55, 1110–1113.
- [84] Flosbach, C.; Fugier, R., 2010. Epoxy functional acrylic polymers for high performance coating applications, In *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*; Pascault, J.-P., Williams, R.J.J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany. pp. 39–54, ISBN 978-3-527-32480-4.
- [85] F. I. Altuna, C. E. Hoppe and R. J. J. Williams, 2018. Epoxy Vitrimers: The Effect of Transesterification Reactions on the Network Structure, *Polymers*, 10, 34.
- [86] Matejka, L.; Pokomý, S.; Dušek, K., 1982. Network formation involving epoxide and carboxyl groups: Course of the model reaction monoepoxide-monocarboxylic acid. *Polym. Bull.*, 7, 123–128.
- [87] L. Imbernon and S. Norvez, 2016. From landfilling to vitrimer chemistry in rubber life cycle, *Eur. Polym. J.*, 82, 347–376.
- [88] W. Zou, J. Dong, Y. Luo, Q. Zhao and T. Xie, 2017. Dynamic Covalent Polymer Networks: from Old Chemistry to Modern Day Innovations, *Adv. Mater.*, 29, 1606100.
- [89] Capelot, M.; Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Leibler, L., 2012. Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets. *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 7664–7667.
- [90] Altuna, F.I.; Pettarin, V.; Williams, R.J.J. Self-healable polymer networks based on the cross-linking of epoxidised soybean oil by an aqueous citric acid solution. *Green Chem.* 2013, 15, 3360–3366.
- [91] Demongeot, A.; Mougner, S.J.; Okada, S.; Soulié-Ziakovic, C.; Tournilhac, F. Coordination and catalysis of Zn²⁺ in epoxy-based vitrimers. *Polym. Chem.* 2016, 7, 4486–4493.

- [92] Long, R.; Qi, H.J.; Dunn, M.L. Modeling the mechanics of covalently adaptable polymer networks with temperature-dependent bond exchange reactions. *Soft Matter* 2013, 9, 4083.
- [93] Smallenburg, F.; Leibler, L.; Sciortino, F. Patchy Particle Model for Vitrimers. *Phys. Rev. Lett.* 2013, 111.
- [94] Yang, H.; Yu, K.; Mu, X.; Shi, X.; Wei, Y.; Guo, Y.; Qi, H.J. A molecular dynamics study of bond exchange reactions in covalent adaptable networks. *Soft Matter* 2015, 11, 6305–6317.
- [95] Sun, X.; Wu, H.; Long, R. Thermomechanics of a temperature sensitive covalent adaptable polymer with bond exchange reactions. *Soft Matter* 2016, 12, 8847–8860.
- [96] Yang, H.; Yu, K.; Mu, X.; Wei, Y.; Guo, Y.; Qi, H.J. Molecular dynamics studying on welding behavior in thermosetting polymers due to bond exchange reactions. *RSC Adv.* 2016, 6, 22476–22487.
- [97] Yu, K.; Shi, Q.; Li, H.; Jabour, J.; Yang, H.; Dunn, M.L.; Wang, T.; Qi, H.J. Interfacial welding of dynamic covalent network polymers. *J. Mech. Phys. Solids* 2016, 94, 1–17.
- [98] Snijkers, F.; Pasquino, R.; Maffezzoli, A. Curing and viscoelasticity of vitrimers. *Soft Matter* 2017, 13, 258–268.
- [99] Yu, K.; Taynton, P.; Zhang, W.; Dunn, M.L.; Qi, H.J. Reprocessing and recycling of thermosetting polymers based on bond exchange reactions. *RSC Adv.* 2014, 4, 10108.
- [100] Lu, L.; Fan, J.; Li, G. Intrinsic healable and recyclable thermoset epoxy based on shape memory effect and transesterification reaction. *Polymer* 2016, 105, 10–18.
- [101] Yu, K.; Shi, Q.; Dunn, M.L.; Wang, T.; Qi, H.J. Carbon Fiber Reinforced Thermoset Composite with Near 100% Recyclability. *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 6098–6106.
- [102] Shi, Q.; Yu, K.; Dunn, M.L.; Wang, T.; Qi, H.J. Solvent Assisted Pressure-Free Surface Welding and Reprocessing of Malleable Epoxy Polymers. *Macromolecules* 2016, 49, 5527–5537.
- [103] Yang, Y.; Pei, Z.; Zhang, X.; Tao, L.; Wei, Y.; Ji, Y. Carbon nanotube–vitri-mer composite for facile and efficient photo-welding of epoxy. *Chem. Sci.* 2014, 5, 3486.
- [104] Chen, Q.; Yu, X.; Pei, Z.; Yang, Y.; Wei, Y.; Ji, Y. Multi-stimuli responsive and multi-functional oligoaniline-modified vitrimers. *Chem. Sci.* 2017, 8, 724–733.
- [105] Yang, Z.; Wang, Q.; Wang, T. Dual-Triggered and Thermally Reconfigurable Shape Memory Graphene-Vitri-mer Composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 21691–21699.
- [106] Yang, Y.; Pei, Z.; Li, Z.; Wei, Y.; Ji, Y. Making and Remaking Dynamic 3D Structures by Shining Light on Flat Liquid Crystalline Vitri-mer Films without a Mold. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 2118–2121.
- [107] Altuna, F.I.; Antonacci, J.; Arenas, G.F.; Pettarin, V.; Hoppe, C.E.; Williams, R.J.J. Photothermal triggering of self-healing processes applied to the reparation of bio-based polymer networks. *Mater. Res. Express* 2016, 3, 045003.
- [108] Pei, Z.; Yang, Y.; Chen, Q.; Wei, Y.; Ji, Y. Regional Shape Control of Strategically Assembled Multishape Memory Vitrimers. *Adv. Mater.* 2016, 28, 156–160.
- [109] Legrand, A.; Soulié-Ziakovic, C. Silica–Epoxy Vitri-mer Nanocomposites. *Macromolecules* 2016, 49, 5893–5902.

- [110] Pei, Z.; Yang, Y.; Chen, Q.; Terentjev, E.M.; Wei, Y.; Ji, Y. Mouldable liquid-crystalline elastomer actuators with exchangeable covalent bonds. *Nat. Mater.* 2013, 13, 36–41.
- [111] Imbernon, L.; Norvez, S.; Leibler, L. Stress Relaxation and Self-Adhesion of Rubbers with Exchangeable Links. *Macromolecules* 2016, 49, 2172–2178.
- [112] Pritchard, R.H.; Redmann, A.-L.; Pei, Z.; Ji, Y.; Terentjev, E.M. Vitrification and plastic flow in transient elastomer networks. *Polymer* 2016, 95, 45–51.
- [113] Altuna, F.I.; Hoppe, C.E.; Williams, R.J.J. Shape memory epoxy vitrimers based on DGEBA crosslinked with dicarboxylic acids and their blends with citric acid. *RSC Adv.* 2016, 6, 88647–88655.
- [114] Lu, X.; Guo, S.; Tong, X.; Xia, H.; Zhao, Y. Tunable Photocontrolled Motions Using Stored Strain Energy in Malleable Azobenzene Liquid Crystalline Polymer Actuators. *Adv. Mater.* 2017, 29, 1606467.
- [115] Shi, Q.; Yu, K.; Kuang, X.; Mu, X.; Dunn, C.K.; Dunn, M.L.; Wang, T.; Jerry Qi, H. Recyclable 3D printing of vitrimer epoxy. *Mater. Horiz.* 2017, 4, 598–607.
- [116] Zhang, H.; Xu, X. Improving the transesterification and electrical conductivity of vitrimers by doping with conductive polymer wrapped carbon nanotubes. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 2017, 99, 15–22.
- [117] Chabert, E.; Vial, J.; Cauchois, J.-P.; Mihaluta, M.; Tournilhac, F. Multiple welding of long fiber epoxy vitrimer composites. *Soft Matter* 2016, 12, 4838–4845.
- [118] Liu, W.; Schmidt, D.F.; Reynaud, E. Catalyst Selection, Creep, and Stress Relaxation in High-Performance Epoxy Vitrimers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017, 56, 2667–2672.
- [119] Dell’Erba, I.E.; Williams, R.J.J. Homopolymerization of epoxy monomers initiated by 4-(dimethylamino)pyridine. *Polym. Eng. Sci.* 2006, 46, 351–359.
- [120] Puig, J.; Hoppe, C.E.; Fasce, L.A.; Pérez, C.J.; Piñeiro-Redondo, Y.; Bañobre-López, M.; López-Quintela, M.A.; Rivas, J.; Williams, R.J.J. Superparamagnetic Nanocomposites Based on the Dispersion of Oleic Acid-Stabilized Magnetite Nanoparticles in a Diglycidylether of Bisphenol A-Based Epoxy Matrix: Magnetic Hyperthermia and Shape Memory. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 13421–13428.
- [121] Vázquez Barreiro, E.C.; Fraga López, F.; Jover, A.; Meijide, F.; Rodríguez, E.; Vázquez Tato, J. Paramagnetic epoxy resin. *Express Polym. Lett.* 2017, 11, 60–72.
- [122] B. Krishnakumar, R. V. S. P. Sanka, W. H. Binder, V. Parthasarthy, S. Rana and N. Karak, *Chem. Vitrimers: Associative dynamic covalent adaptive networks in thermoset polymers*, *Eng. J.*, 2020, 385, 123820.
- [123] D. J. Fortman, J. P. Brutman, G. X. De Hoe, R. L. Snyder, W. R. Dichtel and M. A. Hillmyer. Approaches to Sustainable and Continually Recyclable Cross-Linked Polymers, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, 6, 11145–11159.
- [124] Otera, J., 1993. Transesterification, *Chem. Rev.*, 93, 1449–1470.
- [125] Yu, K.; Taynton, P.; Zhang, W.; Dunn, M. L.; Qi, H. J., 2014. Influence of Stoichiometry on the Glass Transition and Bond Exchange Reactions in Epoxy Thermoset Polymers, *RSC Adv.*, 4, 48682–48690.
- [126] Snyder, R. L.; Fortman, D. J.; De Hoe, G. X.; Hillmyer, M. A.; Dichtel, W. R., 2018. Reprocessable, Acid-Degradable Polycarbonate Vitrimers, *Macromolecules*, 51, 389–397.

- [127] Lyon, G. B.; Cox, L. M.; Goodrich, J. T.; Baranek, A. D.; Ding, Y.; Bowman, C. N., 2016. Remoldable Thiol-ene Vitrimers for Photopatterning and Nanoimprint Lithography. *Macromolecules*, 49, 8905–8913.
- [128] Legrand, A.; Soulie-Ziakovic, C., 2016. Silica-Epoxy Vitriimer Nanocomposites, *Macromolecules*, 49, 5893–5902.
- [129] Vilela, C.; Sousa, A.; Fonseca, A.; Serra, A.; Coelho, J.; Freire, C.; Silvestre, A., 2014. The Quest for Sustainable Polyesters – Insights into the Future. *Polym. Chem.*, 5, 3119–3141.
- [130] Zhou, Y.; Goossens, J. G. P.; Sijbesma, R. P.; Heuts, J. P. A., 2017. Poly(butylene terephthalate)/Glycerol-based Vitrimers via Solid-State Polymerization, *Macromolecules*, 50, 6742–6751.
- [131] Loan, L. D., 1972. Peroxide crosslinking reactions of polymers. *Pure Appl. Chem.*, 30, 173–180.
- [132] Coran, A. Y., 2005. Vulcanization. In *Science and Technology of Rubber*, Third ed.; Erman, B., Mark, J. E., Eds.; Academic Press: Burlington; Chapter 7, pp 321–366.
- [133] Lu, Y.-X.; Guan, Z., 2012. Olefin Metathesis for Effective Polymer Healing via Dynamic Exchange of Strong Carbon–Carbon Double Bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 14226–14231.
- [134] Neal, J. A.; Mozhdehi, D.; Guan, Z., 2015. Enhancing Mechanical Performance of a Covalent Self-Healing Material by Sacrificial Noncovalent Bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 4846–4850.
- [135] Nickel, A. Storage of Grubbs Catalysts. <http://allthingsmetathesis.com/storage-of-grubbs-catalysts/> (accessed Dec 13, 2020).
- [136] Ben-Asuly, A.; Tzur, E.; Diesendruck, C. E.; Sigalov, M.; Goldberg, I.; Lemcoff, N. G. A., 2008. Thermally Switchable Latent Ruthenium Olefin Metathesis Catalyst. *Organometallics*, 27, 811–813.
- [137] Ben-Asuly, A.; Aharoni, A.; Diesendruck, C. E.; Vidavsky, Y.; Goldberg, I.; Straub, B. F.; Lemcoff, N. G., 2009. Photoactivation of Ruthenium Olefin Metathesis Initiators. *Organometallics*, 28, 4652–4655.
- [138] Ginzburg, Y.; Anaby, A.; Vidavsky, Y.; Diesendruck, C. E.; Ben-Asuly, A.; Goldberg, I.; Lemcoff, N. G., 2011. Widening the Latency Gap in Chelated Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. *Organometallics*, 30, 3430–3437.
- [139] Solanky, S. S.; Campistron, I.; Laguerre, A.; Pilard, J.-F., 2005. Metathetic Selective Degradation of Polyisoprene: Low-Molecular-Weight Telechelic Oligomer Obtained from Both Synthetic and Natural Rubber. *Macromol. Chem. Phys.*, 206, 1057–1063.
- [140] Ogawa, K. A.; Goetz, A. E.; Boydston, A. J. Metal-Free, 2015. Ring-Opening Metathesis Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 1400–1403.
- [141] Nicolas, J.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gimes, D.; Charleux, B., 2013. Nitroxide-Mediated Polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, 38, 63–235.
- [142] Yuan, C.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Zhang, Z. P.; Yuan, Y. C., 2011. Self-Healing of Polymers via Synchronous Covalent Bond Fission/Radical Recombination. *Chem. Mater.*, 23, 5076–5081.
- [143] Wang, F.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q., 2012. Reversibility of Solid State Radical Reactions in Thermally Remendable Polymers with C-ON Bonds. *J. Mater. Chem.*, 22, 13076–13084.

- [144] Higaki, Y.; Otsuka, H.; Takahara, A. A.; 2006. Thermodynamic Polymer Cross-linking System Based on Radically Exchangeable Covalent Bonds. *Macromolecules*, 39, 2121–2125.
- [145] Yuan, C.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; 2014. Self-Healing Polyurethane Elastomer with Thermally Reversible Alkoxyamines as Crosslinkages. *Polymer*, 55, 1782–1791.
- [146] Jin, K.; Li, L.; Torkelson, J. M. Recyclable Cross-linked Polymer, 2016. Networks via One-Step Controlled Radical Polymerization. *Adv. Mater.*, 28, 6746–6750.
- [147] Belowich, M. E.; Stoddart, J. F.; 2012. Dynamic Imine Chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 2003–2024.
- [148] Taynton, P.; Yu, K.; Shoemaker, R. K.; Jin, Y.; Qi, H. J.; Zhang, W.; 2014. Heat- or Water-driven Malleability in a Highly Recyclable Covalent Network Polymer. *Adv. Mater.*, 26, 3938–3942.
- [149] Taynton, P.; Ni, H.; Zhu, C.; Yu, K.; Loob, S.; Jin, Y.; Qi, H. J.; Zhang, W.; 2016. Repairable Woven Carbon Fiber Composites with Full Recyclability Enabled by Malleable Polyimine Networks. *Adv. Mater.*, 28, 2904–2909.
- [150] Taynton, P.; Zhu, C.; Loob, S.; Shoemaker, R.; Pritchard, J.; Jin, Y.; Zhang, W.; 2016. Re-healable polyimine thermosets: polymer composition and moisture sensitivity. *Polym. Chem.*, 7, 7052–7056.
- [151] Li, H.; Bai, J.; Shi, Z.; Yin, J.; 2016. Environmental Friendly Polymers Based on Schiff-base Reaction with Self-Healing, Remolding and Degradable Ability. *Polymer*, 85, 106–113.
- [152] Denissen, W.; Droesbeke, M.; Nicolaÿ, R.; Leibler, L.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E.; 2017. Chemical control of the viscoelastic properties of vinylogous urethane vitrimers. *Nat. Commun.*, 8, 14857.
- [153] Denissen, W.; De Baere, I.; Van Paepegem, W.; Leibler, L.; Winne, J.; Du Prez, F. E.; 2018. Vinylogous Urea Vitrimers and Their Application in Fiber Reinforced Composites. *Macromolecules*, 51, 2054–2064.
- [154] Oertel, G., 1994. *Polyurethane Handbook*, 2nd ed.; Ed. Wiley.
- [155] Cerasana, January 2016. *Market Study: Polyurethanes (PUR) and Isocyanates (MDI & TDI)*, Second ed.
- [156] Zia, K. M.; Bhatti, H. N.; Ahmad Bhatti, I.; 2007. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *React. Funct. Polym.*, 67, 675–692.
- [157] Yang, W.; Dong, Q.; Liu, S.; Xie, H.; Liu, L.; Li, J., 2012. Recycling and Disposal Methods for Polyurethane Foam Wastes. *Procedia Environ. Sci.*, 16, 167–175.
- [158] Offenbach, J. A.; Tobolsky, A. V., 1956. Chemical Relaxation of Stress in Polyurethane Elastomers. *J. Colloid Sci.*, 11, 39–47.
- [159] Colodny, P. C.; Tobolsky, A. V., 1957. Chemorheological Study of Polyurethan Elastomers. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4320–4323.
- [160] Zheng, N.; Fang, Z.; Zou, W.; Zhao, Q.; Xie, T., 2016. Thermoset Shape Memory Polyurethane with Intrinsic Plasticity Enabled by Transcarbamoylation. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 55, 11421–11425.
- [161] Brutman, J. P.; Delgado, P. A.; Hillmyer, M. A., 2014. Polylactide Vitrimers. *ACS Macro Lett.*, 3, 607–610.
- [162] Brutman, J. P.; Fortman, D. J.; De Hoe, G. X.; Dichtel, W. R.; Hillmyer, M. A., 2019. A Mechanistic Study of Stress Relaxation in Urethanecontaining Polymer Networks.

- [163] Yan, P.; Zhao, W.; Fu, X.; Liu, Z.; Kong, W.; Zhou, C.; Lei, J., 2017. Multifunctional polyurethane-vitrimer completely based on transcarbamoylation of carbamates: thermally-induced dual shape-memory effect and self-welding. *RSC Adv.*, 7, 26858–26866.
- [164] Allen, S. D.; Byrne, C. M.; Coates, G. W., 2006. Carbon Dioxide as a Renewable C1 Feedstock: Synthesis and Characterization of Polycarbonates from the Alternating Copolymerization of Epoxides and CO₂. *ACS Symp. Ser.*, 921, 116–129.
- [165] Xiong, M.; Schneiderman, D. K.; Bates, F. S.; Hillmyer, M. A.; Zhang, K., 2014. Scalable Production of Mechanically Tunable Block Polymers from Sugar. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 111, 8357–8362.
- [166] Schneiderman, D. K.; Hillmyer, M. A., 2016. Aliphatic Polyester Block Polymer Design. *Macromolecules*, 49, 2419–2428.
- [167] Schneiderman, D. K.; Vanderlaan, M. E.; Mannion, A. M.; Panthani, T. R.; Batiste, D. C.; Wang, J. Z.; Bates, F. S.; Macosko, C. W.; Hillmyer, M. A., 2016. Chemically Recyclable Biobased Polyurethanes. *ACS Macro Lett.*, 5, 515–518.
- [168] Sardon, H.; Pascual, A.; Mecerreyes, D.; Taton, D.; Cramail, H.; Hedrick, J. L., 2015. Synthesis of Polyurethanes Using Organocatalysis: A Perspective. *Macromolecules*, 48, 3153–3165.
- [169] Delebecq, E.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F., 2013. On The Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate and Non-Isocyanate Polyurethane. *Chem. Rev.*, 113, 80–118.
- [170] Ying, H.; Cheng, J., 2014. Hydrolyzable Polyureas Bearing Hindered Urea Bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 16974–16977.
- [171] Ying, H.; Zhang, Y.; Cheng, J., 2014. Dynamic Urea Bond for the Design of Reversible and Self-Healing Polymers. *Nat. Commun.*, 5, 3218–3227.
- [172] Zhang, Y.; Ying, H.; Hart, K. R.; Wu, Y.; Hsu, A. J.; Coppola, A. M.; Kim, T. A.; Yang, K.; Sottos, N. R.; White, S. R.; Cheng, J., 2016. Malleable and Recyclable Poly(urea-urethane) Thermosets Bearing Hindered Urea Bonds. *Adv. Mater.*, 28, 7646–7651.
- [173] Zhang, L.; Rowan, S., 2017. Effects of Sterics and Degree of Cross-Linking on the Mechanical Properties of Dynamic Poly(alkylureaurethane) Networks. *Macromolecules*, 50, 5051–5060.
- [174] Liu, W.; Zhang, C.; Zhang, H.; Zhao, N.; Yu, Z.; Xu, J., 2017. Oximebased and Catalyst-Free Dynamic Covalent Polyurethanes. *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 8678–8684.
- [175] Verheugen, G. Commission Regulation (EC) No 552/2009 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XVII. *J. Eur. Union* 2009, L164/7.
- [176] Fortman, D. J.; Brutman, J. P.; Cramer, C. J.; Hillmyer, M. A.; Dichtel, W. R., 2015. Mechanically Activated, Catalyst-Free Polyhydroxyurethane Vitrimer. *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 14019–14022.
- [177] Chen, X.; Li, L.; Jin, K.; Torkelson, J., 2017. Reprocessable Polyhydroxyurethane Network Exhibiting Full Property Recovery and Concurrent Associative and Dissociative Dynamic Chemistry via Transcarbamoylation and Reversible Cyclic Carbonate Aminolysis. *Polym. Chem.*, 8, 6349–6355.

- [178] Fortman, D. J.; Brutman, J. P.; Hillmyer, M. A.; Dichtel, W. R., 2017. Structural Effects on the Reprocessability and Stress Relaxation of Cross-linked Polyhydroxyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 134, 44984.
- [179] Gabriele, B.; Mancuso, R.; Salerno, G.; Ruffolo, G.; Costa, M.; Dibenedetto, A., 2009. A Novel and Efficient Method for the Catalytic Direct Oxidative Carbonylation of 1,2- and 1,3-diols to 5-membered and 6-membered Cyclic Carbonates. *Tetrahedron Lett.*, 50, 7330–7332.
- [180] Li, Q.; Zhang, W.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y., 2006. Synthesis of Cyclic Carbonates from Urea and Diols over Metal Oxides. *Catal. Today*, 115, 111–116.
- [181] Froidevaux, V.; Negrell, C.; Caillol, S.; Pascault, J.; Boutevin, B., 2016. Biobased Amines: From Synthesis to Polymers; Present and Future. *Chem. Rev.*, 116, 14181–14224.
- [182] Burkhard, C. A.; Rochow, E. G.; Booth, H. S.; Hartt, J., 1947. The Present State of Organosilicon Chemistry. *Chem. Rev.*, 41, 97–149.
- [183] Zheng, P.; McCarthy, T. J., 2010. Rediscovering Silicones: Molecularly Smooth, Low Surface Energy, Unfilled, UV/Vis-Transparent, Extremely Cross-Linked, Thermally Stable, Hard, Elastic PDMS. *Langmuir*, 26, 18585–18590.
- [184] Cho, S. H.; White, S. R.; Braun, P. V., 2009. Self-Healing Polymer Coatings. *Adv. Mater.*, 21, 645–649.
- [185] Keller, M. W.; White, S. R.; Sottos, N. R., 2007. A self-healing poly(dimethyl siloxane) elastomer. *Adv. Funct. Mater.*, 17, 2399–2404.
- [186] Keller, M. W.; White, S. R.; Sottos, N. R., 2008. Torsion fatigue response of self-healing poly(dimethylsiloxane) elastomers. *Polymer*, 49, 3136–3145.
- [187] Hurd, D. T.; Osthoff, R. C.; Corrin, M. L., 1954. The Mechanism of the Base-Catalyzed Rearrangement of Organopolysiloxanes. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 249–252.
- [188] Osthoff, R. C.; Bueche, A. M.; Grubb, W. T., 1954. Chemical Stress Relaxation of Polydimethylsiloxane Elastomers. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4659–4663.
- [189] Kantor, S. W.; Grubb, W. T.; Osthoff, R. C., 1954. The Mechanism of the Acid-Catalyzed and Base-Catalyzed Equilibration of Siloxanes. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5190–5197.
- [190] Zheng, P. W.; McCarthy, T. J., 2012. A Surprise from 1954: Siloxane Equilibration Is a Simple, Robust, and Obvious Polymer Self-Healing Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 2024–2027.
- [191] Schmolke, W.; Perner, N.; Seiffert, S., 2015. Dynamically Cross-Linked Polydimethylsiloxane Networks with Ambient-Temperature Self-Healing. *Macromolecules*, 48, 8781–8788.
- [192] Nishimura, Y.; Chung, J.; Muradyan, H.; Guan, Z., 2017. Silyl Ether as a Robust and Thermally Stable Dynamic Covalent Motif for Malleable Polymer Design. *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 14881–14884.
- [193] Cambre, J. N.; Sumerlin, B. S., 2011. Biomedical applications of boronic acid polymers. *Polymer*, 52, 4631–4643.
- [194] Deng, C. C.; Brooks, W. L. A.; Abboud, K. A.; Sumerlin, B. S., 2015. Boronic acid-based hydrogels undergo self-healing at neutral and acidic pH. *ACS Macro Lett.*, 4, 220–224.
- [195] He, L.; Fullenkamp, D. E.; Rivera, J. G.; 2011. Messersmith, P. B. pH responsive self-healing hydrogels formed by boronate–catechol complexation. *Chem. Commun.*, 47, 7497–7499.

- [196] Wang, Y.; Li, L.; Kotsuchibashi, Y.; Vshyvenko, S.; Liu, Y.; Hall, D.; Zeng, H.; Narain, R., 2016. Self-healing and injectable shear thinning hydrogels based on dynamic oxaborol-diol covalent cross-linking. *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 2, 2315–2323.
- [197] Guan, Y.; Zhang, 2013. Y. Boronic-acid containing hydrogels: synthesis and their applications. *Chem. Soc. Rev.*, 42, 8106–8121.
- [198] Cash, J. J.; Kubo, T.; Bapat, A. P.; Sumerlin, B. S., 2015. Room temperature self-healing polymers based on dynamic-covalent boronic esters. *Macromolecules*, 48, 2098–2106.
- [199] Zuo, Y.; Gou, Z.; Zhang, C.; Feng, S., 2016. Polysiloxane-based autonomous self-healing elastomers obtained through dynamic boronic ester bonds prepared by thiol-ene “click” chemistry. *Macromol. Rapid Commun.*, 37, 1052–1059.
- [200] Cromwell, O. R.; Chung, J.; Guan, Z., 2015. Malleable and self-healing covalent polymer networks through tunable dynamic boronic ester bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 6492–6495.
- [201] Röttger, M.; Domenech, T.; van der Weegen, R.; Breuillac, A.; Nicolaÿ, R.; Leibler, 2017. L. High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through oxaborolane metathesis. *Science*, 356, 62–65.
- [202] Hall, D. G., 2011. Boronic Acids: Structure, Properties, and Preparation of Boronic Acid Derivatives. In *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials*; Hall, D. G., Ed; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany; pp 1–133.
- [203] Benderdour, M.; Bui-Van, T.; Dicko, A.; Belleville, F., 1998. In Vivo and In Vitro Effects of Boron and Boronated Compounds. *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 12, 2–7.
- [204] Ogden, W. A.; Guan, Z., 2018. Recyclable, Strong, and Highly Malleable Thermosets Based on Boroxine Networks. *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 6217–6220.
- [205] T. Liu, C. Hao, L. Wang, Y. Li, W. Liu, J. Xin and J. Zhang, 2017. Eugenol-Derived Biobased Epoxy: Shape Memory, Repairing, and Recyclability, *Macromolecules*, 50, 8588-8597.
- [206] J. Han, T. Liu, C. Hao, S. Zhang, B. Guo and J. Zhang, 2018. A Catalyst-Free Epoxy Vitriimer System Based on Multifunctional Hyperbranched Polymer, *Macromolecules*, 51, 6789-6799.
- [207] F. I. Altuna, C. E. Hoppe and R. J. J. Williams, 2019. Epoxy vitrimers with a covalently bonded tertiary amine as catalyst of the transesterification reaction, *Eur. Polym. J.*, 113, 297-304.
- [208] X. Niu, F. Wang, X. Li, R. Zhang, Q. Wu and P. Sun, 2019. Using Zn²⁺ Ionomer to Catalyze Transesterification Reaction in Epoxy Vitriimer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58, 5698-5706.
- [209] Q. Yu, X. Peng, Y. Wang, H. Geng, A. Xu, X. Zhang, W. Xu and D. Ye, 2019. Vanillin-based degradable epoxy vitrimers: Reprocessability and mechanical properties study, *Eur. Polym. J.*, 117, 55-63.
- [210] X. Xu, S. Ma, J. Wu, J. Yang, B. Wang, S. Wang, Q. Li, J. Feng, S. You and J. Zhu, J. Mater, 2019. High-performance, command-degradable, antibacterial Schiff base epoxy thermosets: synthesis and properties, *Chem. A*, 7, 15420-15431.
- [211] F. Zhou, Z. Guo, W. Wang, X. Lei, B. Zhang, H. Zhang and Q. Zhang, 2018. Preparation of self-healing, recyclable epoxy resins and low- electrical resistance composites based on double-disulfide bond exchange, *Compo. Sci. Technol.*, 167, 79-85.

- [212] Y. Zhang, L. Yuan, G. Liang and A. Gu, 2018. Developing Reversible Self-Healing and Malleable Epoxy Resins with High Performance and Fast Recycling through Building Cross-Linked Network with New Disulfide-Containing Hardener, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57, 12397-12406.
- [213] L. Li, X. Chen, K. Jin and J. M. Torkelson, 2018. Vitrimers Designed Both to Strongly Suppress Creep and To Recover Original Cross-Link Density after Reprocessing: Quantitative Theory and Experiments, *Macromolecules*, 51, 5537-5546.
- [214] M. Chen, L. Zhou, Y. Wu, X. Zhao and Y. Zhang, 2019. Rapid Stress Relaxation and Moderate Temperature of Malleability Enabled by the Synergy of Disulfide Metathesis and Carboxylate Transesterification in Epoxy Vitrimers, *ACS Macro Lett.*, 8, 255-260.
- [215] X. Wu, X. Yang, R. Yu, X.-J. Zhao, Y. Zhang and W. Huang, 2018. A facile access to stiff epoxy vitrimers with excellent mechanical properties via siloxane equilibration, *J. Mater. Chem. A*, 6, 10184-10188.
- [216] T. N. Tran, E. Rawstron, E. Bourgeat-Lami and D. Montarnal, 2018. Formation of Cross-Linked Films from Immiscible Precursors through Sintering of Vitriimer Nanoparticles, *ACS Macro Lett.*, 7, 376-380.
- [217] F. Ji, X. Liu, C. Lin, Y. Zhou, L. Dong, S. Xu, D. Sheng and Y. Yang, 2018. Reprocessable and Recyclable Crosslinked Polyethylene with Triple Shape Memory Effect, *Macromol. Mater. Eng.*, 304, 1800528.
- [218] G. Zhang, X. Zhou, K. Liang, B. Guo, X. Li, Z. Wang and L. Zhang, 2019. Mechanically Robust and Recyclable EPDM Rubber Composites by a Green Cross-Linking Strategy, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 7, 11712-11720.
- [219] A. Demongeot, R. Groote, H. Goossens, T. Hoeks, F. Tournilhac and L. Leibler, 2017. Cross-Linking of Poly(butylene terephthalate) by Reactive Extrusion Using Zn(II) Epoxy-Vitriimer Chemistry, *Macromolecules*, 50, 6117-6127.
- [220] H. Han and X. Xu, 2018. Poly(methyl methacrylate)-epoxy vitriimer composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 135, 46307.
- [221] Y. Liu, Y. Nie, X. Lu, X. Zhang, H. He, F. Pan, L. Zhou, X. Liu, X. Ji and S. Zhang, 2019. Cascade utilization of lignocellulosic biomass to high-value products, *Green Chem.*, 21, 3499-3535.
- [222] M. Fache, B. Boutevin and S. Caillol, 2015. Vanillin, a key-intermediate of biobased polymers, *Eur. Polym. J.*, 68, 488-502.
- [223] F. Ng, G. Couture, C. Philippe, B. Boutevin and S. Caillol, 2017. Bio-Based Aromatic Epoxy Monomers for Thermoset Materials, *Molecules*, 22, 149-197.
- [224] T. Liu, C. Hao, S. Zhang, X. Yang, L. Wang, J. Han, Y. Li, J. Xin and J. Zhang, 2018. A Self-Healable High Glass Transition Temperature Bioepoxy Material Based on Vitriimer Chemistry, *Macromolecules*, 51, 5577-5585.
- [225] Y. Liu, Z. Tang, S. Wu and B. Guo, 2019. Integrating Sacrificial Bonds into Dynamic Covalent Networks toward Mechanically Robust and Malleable Elastomers, *ACS Macro Lett.*, 8, 193-199.
- [226] C. Hao, T. Liu, S. Zhang, L. Brown, R. Li, J. Xin, T. Zhong, L. Jiang and J. Zhang, 2019. A High-Lignin-Content, Removable, and Glycol-Assisted Repairable Coating Based on Dynamic Covalent Bonds, *ChemSusChem*, 12, 1049-1058.

- [227] Z. Feng, J. Hu, H. Zuo, N. Ning, L. Zhang, B. Yu and M. Tian, 2019. Photothermal-Induced Self-Healable and Reconfigurable Shape Memory Bio-Based Elastomer with Recyclable Ability, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 1469-1479.
- [228] S. Zhang, T. Liu, C. Hao, L. Wang, J. Han, H. Liu and J. Zhang, 2018. Preparation of a lignin-based vitrimer material and its potential use for recoverable adhesives, *Green Chem.*, 20, 2995-3000.
- [229] Z. Ma, Y. Wang, J. Zhu, J. Yu and Z. Hu, J., 2017. Bio-based epoxy vitrimers: Reprocessability, controllable shape memory, and degradability, *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 55, 1790-1799.
- [230] Y. Okamura-Abe, T. Abe, K. Nishimura, Y. Kawata, K. Sato-Izawa, Y. Otsuka, M. Nakamura, S. Kajita, E. Masai and T. Sonoki, 2016. Beta-ketoadipic acid and muconolactone production from a lignin-related aromatic compound through the protocatechuate 3,4-metabolic pathway, *J. Biosci. Bioeng.*, 121, 652-658.
- [231] K. Krzesztoforska, D. Mirowska-Guzel and E. Widy-Tyszkiewicz, *Nutr*, 2017. Pharmacological effects of protocatechuic acid and its therapeutic potential in neurodegenerative diseases: Review on the basis of in vitro and in vivo studies in rodents and humans, *Neurosci.*, 22, 72-82.
- [232] C. Aouf, C. L. Guerneve, S. Caillol and H. Fulcrand, 2013. Study of the O-glycidylation of natural phenolic compounds. The relationship between the phenolic structure and the reaction mechanism, *Tetrahedron*, 69, 1345-1353.
- [233] G. Mashouf Roudsari, A.K. Mohanty, M. Misra, 2014. Study of the curing kinetics of epoxy resins with biobased hardener and epoxidized soybean oil, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2, 2111-2116.
- [234] S. Nameer, D.B. Larsen, J.Ø. Duus, A.E. Daugaard, M. Johansson, 2018. Biobased cationically polymerizable epoxy thermosets from furan and fatty acid derivatives, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6, 9442-9450.
- [235] C. Gioia, G. Lo Re, M. Lawoko, L. Berglund, 2018. Tunable thermosetting epoxies based on fractionated and well-characterized lignins, *J. Am. Chem. Soc.* 140, 4054-4061.
- [236] S. Zhao, X. Huang, A.J. Whelton, M.M. Abu-Omar, 2018. Renewable epoxy thermosets from fully lignin-derived triphenols, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6, 7600-7608.
- [237] S. Wang, S. Ma, C. Xu, Y. Liu, J. Dai, Z. Wang, X. Liu, J. Chen, X. Shen, J. Wei, J. Zhu, 2017. Vanillin-derived high-performance flame retardant epoxy resins: facile synthesis and properties, *Macromolecules* 50, 1892-1901.
- [238] J.-T. Miao, L. Yuan, Q. Guan, G. Liang, A. Gu, 2017. Biobased heat resistant epoxy resin with extremely high biomass content from 2,5-furandicarboxylic acid and eugenol, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 7003-7011.
- [239] M. Fache, R. Auvergne, B. Boutevin, S. Caillol, 2015. New vanillin-derived diepoxy monomers for the synthesis of biobased thermosets, *Eur. Polym. J.* 67, 527-538.
- [240] M.E. Belowich, J.F. Stoddart, 2012. Dynamic imine chemistry, *Chem. Soc. Rev.* 41, 2003-2024.
- [241] H. Geng, Y. Wang, Q. Yu, S. Gu, Y. Zhou, W. Xu, X. Zhang, D. Ye, 2018. Vanillin-based polyschiff vitrimers: reprocessability and chemical recyclability, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6, 15463-15470.

- [242] S. Wang, S. Ma, Q. Li, W. Yuan, B. Wang, J. Zhu, 2018. Robust, Fire-safe, monomer recovery, highly malleable thermosets from renewable bioresources, *Macromolecules* 51, 8001–8012.
- [243] M. Fache, R. Auvergne, B. Boutevin, S. Caillol, 2015. New vanillin-derived diepoxy monomers for the synthesis of biobased thermosets, *Eur. Polym. J.* 67, 527–538.
- [244] M. Fache, B. Boutevin, 2016. S. Caillol, Epoxy thermosets from model mixtures of the lignin-to-vanillin process, *Green Chem.* 18 712–725.
- [245] S. Zhao, M.M. Abu-Omar, 2015. Biobased epoxy nanocomposites derived from lignin-based monomers, *Biomacromolecules* 16, 2025–2031.
- [246] S. Wang, S. Ma, C. Xu, Y. Liu, J. Dai, Z. Wang, X. Liu, J. Chen, X. Shen, J. Wei, J. Zhu, 2017. Vanillin-derived high-performance flame retardant epoxy resins: facile synthesis and properties, *Macromolecules* 50, 1892–1901.
- [247] S. Zhao, M.M. Abu-Omar, 2017. Renewable thermoplastics based on lignin-derived polyphenols, *Macromolecules* 50, 3573–3581.
- [248] L. Zhang, S.J. Rowan, 2017. Effect of sterics and degree of cross-linking on the mechanical properties of dynamic poly(alkylurea–urethane) networks, *Macromolecules* 50, 5051–5060.
- [249] A. Ruiz de Luzuriaga, R. Martin, N. Markaide, A. Rekondo, G. Cabañero, J. Rodríguez, I. Odriozola, 2016. Epoxy resin with exchangeable disulfide crosslinks to obtain reprocessable, repairable and recyclable fiber-reinforced thermoset composites, *Mater. Horiz.* 3, 241–247.
- [250] J.-N. Wu, L. Chen, T. Fu, H.-B. Zhao, D.-M. Guo, X.-L. Wang, Y.-Z. Wang, 2018. New application for aromatic Schiff base: High efficient flame-retardant and anti-dripping action for polyesters, *Chem. Eng. J.* 336, 622–632.
- [251] J. Collins, Z. Xiao, A. Connal Luke, 2017. Tunable degradation of polyethylene glycol-like polymers based on imine and oxime bonds, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 55, 3826–3831.
- [252] A. Chao, I. Negulescu, D. Zhang, 2016. Dynamic covalent polymer networks based on degenerative imine bond exchange: tuning the malleability and self-healing properties by solvent, *Macromolecules* 49, 6277–6284.

10. GLOSARIO

1. Biomasa: Masa de los organismos presentes en un ecosistema en un momento determinado.
2. Biomasa Aromática: Biomasa con presencia de compuestos aromáticos.
3. Curado: El curado se define como el conjunto de cambios físicos y químicos que transforman el material de su estado termoplástico original (líquido o sólido, soluble y de peso molecular finito) a una condición final termoestable (sólido, insoluble, infusible y de peso molecular infinito) [3].
4. Agente de curado/endurecedores/agente reticulante: Sustancia que promueve el curado o formación de polímeros termo-endurecibles por calentamiento.
5. Reticulado: Que tiene formación de red.
6. DSC: Calorimetría diferencial de barrido.
7. NMR: Espectroscópica de resonancia magnética nuclear.
8. FITR: Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier.
9. DMA: Análisis mecánico dinámico.
10. TGA: Análisis termogravimétrico.
11. Td5: Temperatura para que exista un 5% de pérdida de materia.
12. Td10: Temperatura para que exista un 10% de pérdida de materia.
13. Storage modulus o modulo de almacenamiento: Indica la capacidad de un hidrogel para almacenar energía de deformación de manera elástica. Está directamente relacionado con el grado de reticulación.
14. Relajación al esfuerzo: La relajación al esfuerzo es el descenso del esfuerzo dependiente del tiempo bajo una tensión constante. Este comportamiento característico de los polímeros es estudiado al aplicar una cantidad fija de deformación y midiendo la carga requerida para mantener esta en función del tiempo.