



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

VI. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2025eko maiatzaren 28, 29 eta 30a
Bilbo, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)



Aitortu-PartekatuBerdin 4.0

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Eugenola lehengai gisa polimero
biooinarrituen sintesian**

*Maria Diaz Galbarriatu,
Julia Sánchez Bodón,
Jose Manuel Laza Terroba,
Isabel Moreno Benítez
eta Jose Luis Vilas Vilela*

21-28 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.vi.05.02>

ANTOLATZAILEA



BABESLEAK



LAGUNTZAILEAK



Eugenola lehengai gisa polimero biooinarrituen sintesian

Maria Diaz Galbarriatu,¹ Julia Sánchez Bodón,¹ Jose Manuel Laza Terroba¹,
Isabel Moreno Benítez,² José Luis Vilas Vilela^{1,3}

¹Kimika Makromolekularreko Laborategia, Kimika Fisikoa Saila, ZTF/FCT, UPV/EHU,

²Kimika Makromolekularreko Laborategia, Kimika Organikoa eta Inorganikoa Saila,
ZTF/FCT, UPV/EHU, ³Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures,
Bizkaiko Zientzia eta Teknologia Parkea

maria.diazg@ehu.eus

Laburpena

Tradizionalki, industria petrokimikoa monomeroen iturri nagusia izan da polimero desberdinen ekoizpenerako, hala nola, poliesterrak, poliamidak edota poliuretanoak. Hala ere, erreserba fosilen izaera mugatuak, prezioen igoerak, ingurumen arazoak eta ohiko polimero sintetikoaren biodegradagarritasun eskasak azkartu egin dute iturri berriztagarrietatik sortutako material polimerikoen garapena. Talde aromatikoak dituzten monomero naturalek, hala nola, eugenolak, arreta berezia jasan dute lortutako materialei ematen dizkieten propietate termiko eta mekaniko paregabeengatik. Izan ere, eugenolak dituen talde funtzional ezberdinen ondorioz eraldaketa kimiko errazak ahalbidetzen ditu. Beraz, ikerketa honetan eugenolean oinarritutako poliamidak arrakastaz sintetizatu dira. Lortutako produktuak hainbat teknikaren bidez karakterizatu dira, besteak beste, Erresonantzia Magnetiko Nuklearra (EMN), Ekorketazko Kalorimetria Diferentziala (EKD) eta Analisi Termogravimetrica (ATG) erabiliz.

Hitz gakoak: biooinarritutako poliamidak, eugenola.

Abstract

The petrochemical industry has been traditionally, the major source of monomers for the production of different polymers, such as polyesters, polyamides or polyurethanes. However, the limited nature of fossil reserves, rising prices, environmental problems and the poor biodegradability of traditional synthetic polymers have accelerated the development of polymeric materials from renewable sources. Natural monomers with aromatic groups, such as eugenol, have been the great interest because of the incomparable thermal and mechanical properties they provide to the materials obtained. In fact, the various functional groups of eugenol allow for simple chemical modifications. So, in this study a series of polyamides based on eugenol have been successfully synthesized. The products obtained have been characterized by a number of techniques, including Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and Thermogravimetric Analysis (TGA).

Keywords: biobased polyamides, eugenol.

1. Sarrera eta motibazioa

Klima aldaketa XXI. mendeko kezketako bat izaten jarraitzen du; beraz, CO₂ emisioak eta, oro har, ingurumenaren gaineko inpaktua murrizteko estrategia desberdinak garatzea ezinbestekoa da. Izan ere, karbono antropogenikoaren isurketekin eta hondakinen ekoizpenarekin zerikusia duten egungo ingurumen-kezek, bai eta gizartearen kontzientziazio handiagoak eta legedi murriztaileek ere, lehengai jasangarriagoen aldeko apustua egitera eraman dute. Hori erregai fosilen eskasiagatik are gehiago areagotu da, hauen ohiko prezioaren aldakortasuna eraginez (Morales-Cerrada et al., 2021). Hori dela eta, erregai fosilak baliabide berriztagarriekin ordezkatzeko interesa handitu egin da azken urteetan, modu honetan iturri berriztagarrietatik material polimerikoak garatuz (Arai et al., 2023). Wallace Hume Carothersen ikerketa funtsezkoa izan zen poliamida (PA) materialen garapenean. Hain zuzen, poliamidak Bigarren Mundu Gerraren ondoren merkaturatu ziren eta gaur egun polimero sintetikoaren artean garrantzitsuenak dira haien ezaugarri mekaniko eta termiko bikainak direla eta (Trossarelli, n.d.). Poliamidek NHCO amida loturaren bitartez lotzen diren polimeroak dira. Jatorrian oinarrituta, polimeroak naturalak edo sintetikoak izan daitezke; adibidez, poliamida naturalen artean, zeta edo artilea daude. Aldiz, poliamida sintetikoaren artean, nylona edo kevlarra aurkitzen dira (Yao eta Tang, 2013). Poliamidak ingeniariatzako lehen plastikoak izan ziren eta gaur egun arte, oraindik material

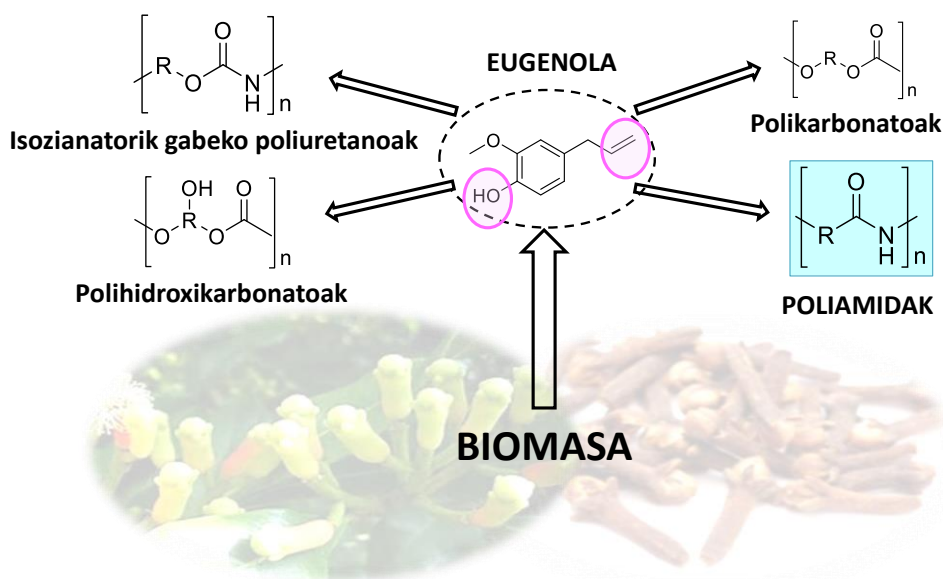
mota ugariena eta garrantzitsuena izaten jarraitzen dute. Izan ere, poliamidak eguneroko bizitzan erabiltzen diren polimeroak dira, baina, tamalez, bere iturri nagusia erregai fosilak dira. Beraz, ingurumenarekiko jasangarriagoak diren poliamidak lortzea ezinbestekoa da (Rist eta Greiner, 2022).

Hori funtsezkoa da ekonomia zirkular baten kontzeptuetarako, eta "hartu, fabrikatu, baztertu" *statu quo*-tik aldentzeko aukera ematen digu. Ekonomia zirkularrak sistema itxi bat proposatzen du, non produktuak, materialak eta baliabideak ahalik eta denbora luzeenean eta haien balio handiena aprobetxatuz erabiltzen diren. Hauen bizitza baliagarriaren amaieran, produktuak eta materialak berreskuratzen, birziklatzen eta birsortzen dira. Horrela, sortutako hondakinen kopurua minimizatzea, baliabide natural berrien eskaria murriztea, kostuetan aurreztea, diseinuen eta prozesuen berrikuntza suspertzea eta baliabide naturalak agortu gabe garapen iraunkorra sustatzea lortzen da (Fadlallah et al., 2021). Ekintza hau Garapen Iraunkorreko Helburuekin (GIH) bat dator, hazkunde ekonomikoa, justizia soziala eta ingurumenaren babesa orekatuz (GIH12 eta GIH13). Modu honetan, ekoizpen eta kontsumo arduratsuak baita klimaren aldeko ekintzak bultzatzen dira (Gómez Isa, 2015; Nazio Batuen Erakundea, 2024).

Beraz, XXI. mendeko erroka hauek gainditzeko iturri berriztagarrietatik polimeroak sintetizatzea aukera paregabea da. Horretarako, bi hurbilketa daude: (I) jadanik naturatik eratorritako polimeroak eraldatzea, hots, lignina edo zelulosa bezalako polimeroak fisikokimikoki eraldatzea nahi diren propietateak egokituz, (II) biomasatik eratorritako monomeroak erabiltzea bioinarritutako polimeroak sintetizatzen. Bigarren estrategia honek malgutasun handiagoa erakusten du, izan ere, biomasatik eratorritako monomero ugari aurki daitezke, eta ondorioz, polimeroa doitzeko eta eraldatzeko aukera gehiago daude (Yao eta Tang, 2013). Gainera, talde aromatikoak dituzten monomero naturalak interesgarriak dira, materialei ematen dizkieten propietate termiko eta mekaniko apartak direla eta (Kleybolte et al., 2022; Yan et al., 2023). Esate baterako, eugenola, banillina eta siringola monomero naturalak dira, ligninaren depolimerizazioaren bidez lor daitezkeenak (Mattar et al., 2020).

Horien artean, eugenola etorkizun handiko hautagai gisa agertu da. Landare-iturrietatik (iltze-olioa eta kanela-estraktua, esaterako) erauzi daiteke (Y. Zhang et al., 2022), eta erraz eralda daitezkeen talde funtzionalak (hidroxiloa, C-C lotura bikoitza) ditu (Modjinou et al., 2016; Morales-Cerrada et al., 2021). Izan ere, lan honetan substratu gisa erabili da poliamiden sintesirako (1. irudia).

1. irudia. Eugenola iturri berriztagarri gisa erabiliz lor daitezken polimeroak



Bestalde, ingurumenerako kaltegarriak ez diren prozedurak garatzea interes handiko estrategia da (Calle et al., 2014; Goethals et al., 2013). Hain zuzen, ingurumena errespetatzen duten disolbatzaileak edota disolbatzailerik gabeko metodoak erabiltzea (Wróblewska et al., 2018) hainbat abantaila eskaintzen ditu, hala nola, ingurumen-onurak, eraginkortasun energetikoa (disolbatzailea berreskuratzea beharrezkoa ez delako), produktuaren garbitasuna, disolbatzaile sukoi eta toxikoei eragiten dituzten segurtasun-arriskuen murrizketa eta prozesuen sinplifikazioa.

(Endo eta Higashihara, 2022). Azken hamarkadan, Kimika Berdearen agerpenak polimeroen eta beste material batzuen sintesian aurrera egiteko bide oparoa eman du, bereziki baliabide fosil eta prozesu sintetiko tradizionalei lotutako ingurumen-inpaktu kezkarriari dagokienez. Izan ere, Kimika Berdeak substantzia kimikoak eta berez onuragarriak diren materialak sortzearen alde egiten du, lehentasuna emanez bai lehengaiak hautatzeari, bai ekosistementzako kaltea eta toxikotasuna minimizatzeari (Fadlallah et al., 2021; Sternberg et al., 2021).

Poliamidak ez dira soilik aipatutako plastikoen industrian edo ehungintzan erabiltzen, bere aplikazioa beste eremu industrial batzuetara hedatzen baita. Hala nola, ibilgailuetara, industria aeroespazialera edo eraikuntzara, baita ontzi edo bilgarrien fabrikazioetara ere. Gainera, PAK aplikazio elektrikoetan erabiltzen dira sarritan, batez ere propietate mekaniko, termiko, kimiko eta elektrikoaren konbinazioagatik. Nahiko isolatzaile onak izaten dira ingurune hezean eta tenperatura baxuetan, aplikazio elektrikoetan karga handiko piezetarako aukera bikainak izanik, adibidez, karkasa edo kableen topetarako (Rist eta Greiner, 2022; C. Zhang et al., 2017). Horrez gain, biomasan oinarritutako polimeroak sintetizatzen direnean, ingurumen arazoak saihestearekin batera biobateragarritasuna ere sustatzen da. Hori dela eta, kontuan izan behar da poliamidak oso aproposak direla zenbait aplikazio farmakologiko eta biomedikuntzarako. Esate baterako, jostura, kateter edota hortzetako erretxina bezala erabili daitezke (Shakiba et al., 2021).

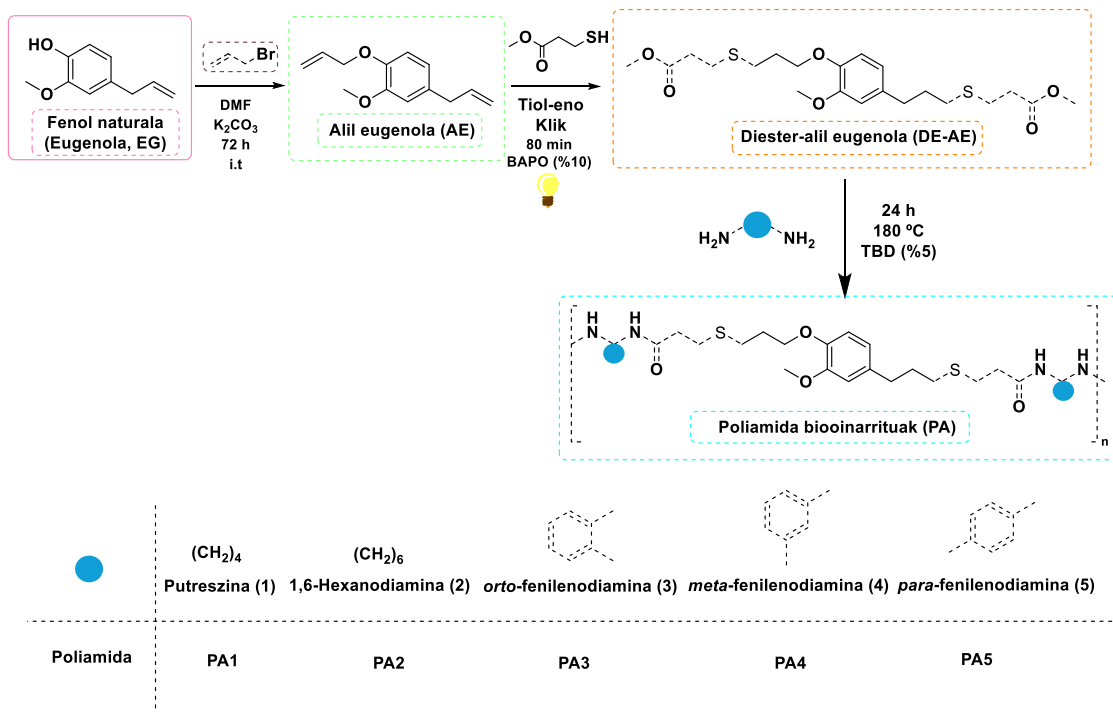
2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Aipatutako ingurumen arazoari aurre egiteko, lan honen helburu nagusia biomasatik eratorritako eta propietate interesgarriak dituzten poliamida jasangarriak eta biobateragarriak sintetizatzea da. Horretarako, iturri natural batetik datorren eugenola kimikoki eraldatuko da. Tiol-eno erreakzioaren bidez diester talde funtzionala txertatutako da, ondoren diamina desberdinekin erreakzionatuko duena, egitura eta propietate desberdineko PAK sintetizatuz. Azkenik, sorturiko polimeroen propietateak zenbait teknika desberdinen bitartez aztertuko dira: EMN (Erresonantzia Magnetiko Nuklearra), EKD (Ekorketazko Kalorimetria Diferentziala) eta ATG (Analisi Termograbitmetrikoa).

3. Ikerketaren muina

Lehenik eta behin, alil eugenolaren (AE) sintesia azalduko da. Ondoren, tiol-eno klik erreakzioaren bidez diester-alil eugenolaren (DE-AE) sintesia aurkeztuko da. Jarraian, lortutako diesterra diamina konposatu desberdinekin erreakzionatuko da propietate eta egitura ezberdineko PAK lortuz (2. irudia). Azkenik, sintetizaturiko poliamiden propietateak aztertu eta eztabaidatuko dira teknika desberdinak erabiliz.

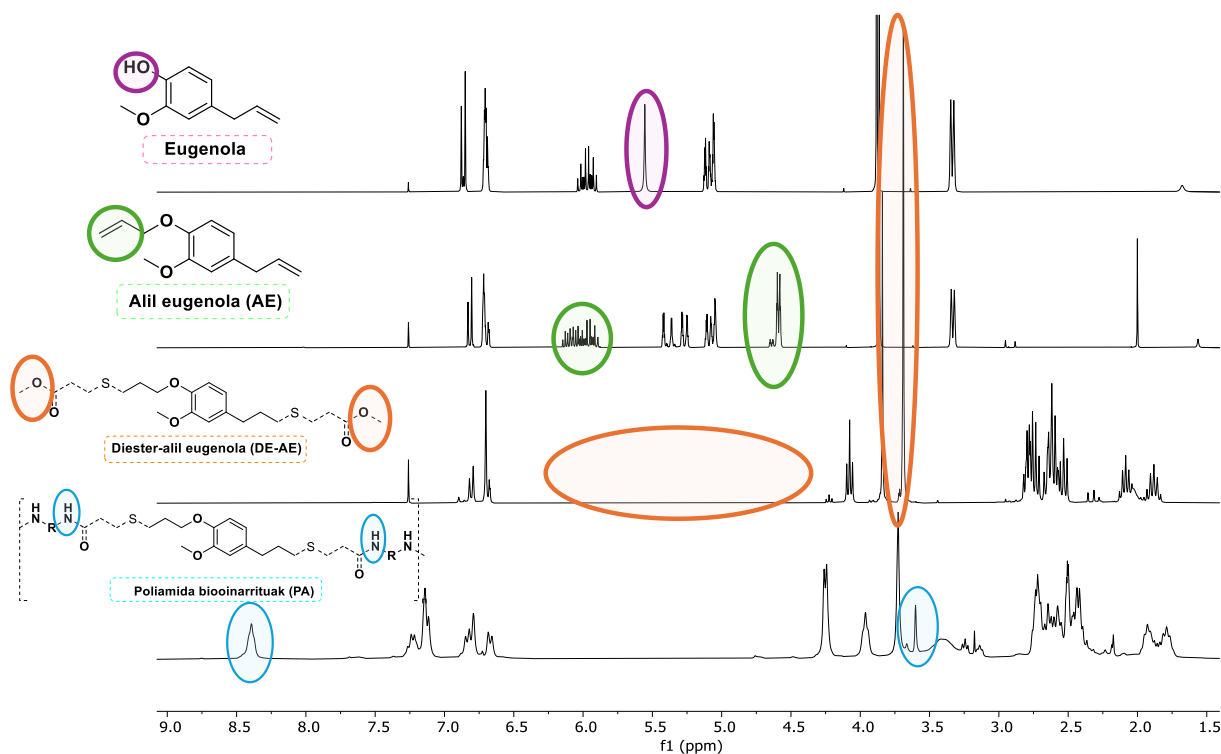
2. irudia. Eugenoletik abiatuz lorturiko poliamida biooinarrituen sintesia



3.1 Alil eugenolaren (AE) sintesia

Poliamiden sintesia burutzeko, lehenik eugenolaren eraldaketa burutu da. Williamson sintesiaren bidez eugenolaren alilazioa burutu da, difuntzionalizatutako konposatua lortuz (2. irudia). Horretarako eugenola base ahul batekin (K_2CO_3) eta alil bromuroarekin erreakzionarazi da 72 orduraz ingurune tenperaturan, %95eko etekina lortuz. 3. irudian ikus daitekeen moduan, alil eugenolaren EMN espektoan ez da behatzen eugenolari dagokion hidroxilo seinalea (5.55 ppm), hidroxilo taldeak erreakzionatu duela adieraziz. Horrez gain, lotura bikoitzean parte hartzen duten protoi olefiniko berriak beha daitezke, alilo taldearen eransketa berresten dutenak (6.14-5.88 ppm, 5.38 ppm eta 5.26 ppm).

3. irudia. Eugenolaren, alil eugenolaren, diester alil eugenolaren eta poliamida biooinarritu baten EMN espektoen konparaketa.



3.2 Diester-alil eugenolaren (DE-AE) sintesia

Alil eugenola lortu delarik, horren bi alil taldeak metil merkaptopropionatoarekin erreakzionarazi dira tiol-eno klik erreakzioaren bidez. Modu honetan, alil taldearen gainean sufredun ordezkatzailak erantsiz, DE-AE monomero difuntzionala lortu da (2. irudia). Horretarako, hasarazle moduan fenil-*bis*(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfino oxido (BAPO) erabili da eta ultramore lanpararen azpian erreakzioa aurrera eramane da 80 minutuz. Lortutako produktua EMNren bidez behatu da. AEren eta DE-AEren EMN espektroak konparatuz, AEri dagozkion protoi olefinikoak desagertu direla beha daiteke (3.irudia). Horretaz gain, txertatu berri den COO-CH₃-ri dagokion singletea **3.6 ppm**-tan ere behatu da. Beraz, tiol-eno erreakzio fotokimikoa eman dela esan daiteke eta lorturiko produktua polimerizazio erreakzioan erabili da aurretiko purifikaziorik egin gabe.

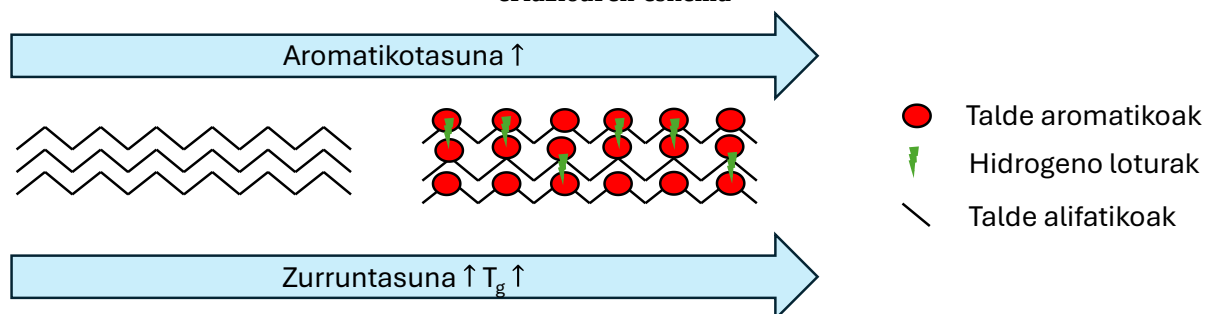
3.3 Ingurumenerako jasagarriagoak diren poliamiden sintesia

DE-AE monomeroa behin lortuta, poliamida desberdinak sintetizatu dira bost diamina desberdinekin. Hain zuzen, luzera desberdineko diamina alifatikoak, putreszina (1) eta 1,6-hexanodiamina (2), eta diamina aromatikoak, *orto* (6), *meta* (7) eta *para*-fenilendiaminak (8), erabili dira. Kimika Berdearen printzipioekin lerrotatutako prozedurak erabili dira poliamida hauen sintesian. Izan ere, katalizatzaile organometaliko bat, triazabiziklodezenoa (TBD), erabili da, eta erreakzioa 24 orduz, 180 °C-tan, hutsean eta disolbatzailerik gabe burutu da.

Berriro ere, EMNaren bidez poliamidak lortu direla behatu da, PA guztietan **amida taldeko protoiaren seinalea** agerraraziz eta DE-AEen COO-CH₃-ri erreferentzia egiten dion seinalea desagerraraziz (3. irudia). Beraz, diaminen eta eugenoletik eratorritako diesterraren arteko polikondentsazio-erreakzioa arrakastaz gertatu dela esan daiteke.

Horrez gain, 1. taulan ikus daitekeen moduan, lortutako polimeroen propietate termikoak aztertu dira EKD eta ATG tekniken bidez. Oro har, monomeroaren egiturak izugarritzko eragina du polimeroaren propietateetan. Esate baterako, amiden arteko kate alifatikoa luzatzean zurruntasuna galtzen da. Era berean, egituran talde aromatikoaren presentzia zurruntasuna igotzen du (4. irudia) (Endo eta Higashihara, 2022). Erabilitako diamina egituraren arabera PAen beirazko trantsizio-tenperatura (T_g) aldatzen da. Beira trantsizio-tenperatura egoera zurrunetik elastikoagoa den egoerara pasatzen deneko tenperatura da, polimeroak mugimendu gehiago edukiz. Era berean poliamidaren kristalizazio maila jakin daiteke, izan ere, beira-trantsizioa soilik polimero amorfo edo erdi kristalinoetan agertzen baita. Nolanahi ere, EKDan urtze puntuari dagokien gailur endotermikorik eta kristalizazio prozesuei dagozkien gailur exotermikorik ez egoteak, poliamida sintetizatuak amorfoak direla ondorioztatzea ahalbidetu du.

4. irudia. Polimeroen egituraren arabera propietate termikoen eta zurruntasunaren erlazioaren eskema



Diamina alifatiko eta aromatikoaren arteko konparaketa eginez, diamina aromatikoekin sintetizaturiko polimeroen T_g balioak altuagoak direla ondorioztatu da. Gainera, gero eta kate alifatiko luzeagoa izan, T_g balioa baxuagoa da polimeroaren kateak malguagoak izanik eta, ondorioz, poliamida elastikoagoa da. Horrez gain, lortutako amida aromatikoaren arteko konparaketa egin da (konparatu PA3-5), izan ere erabilitako diaminak elkarren leku-isomeroak dira, hau da, amina ordezkatzailen kokapena aldatu egiten da molekularen egituran. Diaminaren ordezkatzailak elkarrekiko *orto* posizioetan kokatuta daudenean, oztopo esteriko handiak direla medio, polimerizazioa eragozten da hasierako substratuak berreskuratuz. Gainera,

ordezkatzailleak elkarrekiko *para* posizioetan kokatuta dituen diamina erabiltzerakoan, T_g altuagoko polimeroak lortu dira *meta* isomeroarekin alderatuz (Fu et al., 2023; Tsuji et al., 1973).

1. taula. Sintetizatutako eugenoletik deribaturiko poliamiden propietate termikoak

Poliamidak	Diamina	T_g (°C)	T_d^5 (°C)	T_d^{max} (°C)
PA1	1	18.5	292	380
PA2	2	10.6	314	379
PA3	3	-	-	-
PA4	4	38.8	298	351
PA5	5	53.7	294	367

T_g : beirazko trantsizio-tenperaturak; T_d^5 : pisuaren % 5eko galera gertatu zen tenperatura; T_d^{max} : deskonposizio handiena gertatu zen tenperatura; a: EKDarekin analizatua 20 °C/min-tan, bigarren neurketa; b: ATG sisteman analizatua.

Bestalde, ATGren bidez lortutako poliamiden degradazio tenperatura neurtu da. Hain zuzen, degradazio-tenperaturak altuak direla (>350 °C) behatu da eta, beraz, lortutako konposatuak termikoki egonkorak direla esan daiteke.

Poliamidei zein erabilpen eman nahi zaien arabera, aipatutako propietate batzuk edo besteak sustatuko dira. Ondorioz, aplikazioaren arabera, poliamidaren egitura bata edo bestea izan beharko da. Adibidez, uraren absortzio baxua duten poliamidak sintetizatu nahi badira, aplikazio elektrikoetan edo biomedikuntzan erabiltzeko esate baterako, kateen lerrokatze prozesuan oztopo izan daitezkeen ordezkatzailleak sartzea komenigarria da, hidrogeno-loturak ematea ekidinez.

4. Ondorioak

Ondorio gisa, poliamida biooinarrituen sintesi egokia egin dela esan daiteke, disolbatzailerik gabeko polikondentsazio-erreakzio baten bidez, diamina alifatiko eta aromatiko batzuen eta eugenoletik eratorritako diester baten artean. Horrela, aldaketa klimatikoaren hobekuntzarako urrats bat ematen da, polimero naturalak sortuz, ingurumenerako modu jasangarriago batean. Izan ere, erabilitako iturri naturala ezin hobeto lerrokatzen da protokolo ekologikoekin, eta abantaila bikoitza eskaintzen du: lehengai berriztagarria eta aitzindari berez seguruagoa izatea. Azkenik, esan beharra dago, erreakzioaren norainokoa aztertu dela, eta aminaren egiturak eginkizun erabakigarria du lortutako PAen propietateetan, eta ondorioz, PA honen erabileran. Beraz, nahiz eta lortutako PA desberdinen ezaugarri termikoak etorkizun handikoak izan, saiakuntza gehiago egin behar dira hauen erabilerak determinatzeko, lorturiko PAREN propietateen arabera izango dena.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Iturri naturaletatik lorturiko polimeroak sintetizatzea beharrezko erronka da ingurumen arazoak konpontzeko. Horretarako, eraztun aromatikoak dituzten monomero naturalen ikasketa interesgarria da. Horien artean eugenola hautagai paregabea da jaso ahal dituen eraldaketengatik. Izan ere, tiol eta alkenoaren arteko klik erreakzioa biomasatik lorturiko molekulak eraldatzeko metodologia aproposa, sinplea eta erraza dela ikusi da, eta eugenola erreakzio honen bitartez eraldatu daiteke. Hala ere, lan honi begiratuz beharrezkoa da sintetizatutako poliamiden karakterizazioan sakontzea. Adibidez, propietate mekanikoak, hesi-propietateak eta ur absortzioa neurtzea interesgarria izango litzateke polimero hauen erabilera ebaluatzeko. Izan ere, PAK amida talde polarra dute bere egituran, eta horren ondorioz, urarekin hidrogeno loturak eratze joera dute egonkortasun dimentsionala murriztuz eta urak plastifikatzaile gisa arituz. Bestalde, eta Ekonomia Zirkularrak gaur egun duen garrantzia kontuan hartuta, materialen degradagarritasun kimikoa eta biodegradagarritasuna ebaluatuko dira. Izan ere, kontsumitu ondorengo polimero gehienak erraustu egiten dira, lurpetik atera edo zuzenean bota, eta arazo ekologikoak sortzen dira eta baliabideak alferrik galtzen dira. Gainera, eugenoletik abiatuz eta molekula natural honen talde funtzionalak aprobetxatuz, beste polimero biooinarrituen sintesia burutu nahi da, Isozianatorik gabeko poliuretanoak (NIPUak), poliesterrak eta polikarbonatoak besteak beste.

6. Erreferentziak

- Arai, K., Tsutsuba, T., Wasano, T., Hirose, Y., Tachibana, Y., & Kasuya, K. I. (2023). Synthesis of Biobased Polyamides Containing a Bifuran Moiety and Comparison of Their Properties with Those of Polyamides Based on a Single Furan Ring. *ACS Applied Polymer Materials*, 5(5), 3866–3874. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00525>
- Calle, M., Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M., & Cádiz, V. (2014). An Efficient Nonisocyanate Route to Polyurethanes via Thiol-Ene Self-Addition. *Journal of Polymer Science*, 52, 3017–3025. <https://doi.org/10.1002/pola.27347>
- Endo, T., & Higashihara, T. (2022). Direct Synthesis of Thermally Stable Semiaromatic Polyamides by Bulk Polymerization Using Aromatic Diamines and Aliphatic Dicarboxylic Acids. *ACS Omega*, 7(10), 8753–8758. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06983>
- Fadlallah, S., Roy, P. S., Garnier, G., Saito, K., & Allais, F. (2021). Are lignin-derived monomers and polymers truly sustainable? An in-depth green metrics calculations approach. *Green Chemistry*, 23, 1495–1535. <https://doi.org/10.1039/d0gc03982a>
- Fu, X. B., Yang, J. C., Zhang, G., Zhang, M. L., Wang, X. J., & Yang, J. (2023). Tough and Excellent Heat-Resistant Semiaromatic Polyamide Elastomer Containing Hierarchical Bonds: Synthesis and Synergistic Molecular Design. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 62, 3165–3175. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c04027>
- Goethals, F., Martens, S., Espeel, P., Berg, O. Van Den, & Prez, F. E. Du. (2013). Diversely Substituted Polyamide Structures through Thiol-Ene Polymerization of Renewable Thiolactone Building Blocks. *Macromolecules*, 47, 61–69. <https://doi.org/10.1021/ma4022423>
- Gómez Isa, F. (2015). Sustainable Development Goals (SDG): Towards a new intra-and inter-generational social contract. *Estudios de Deusto*, 70(2), 191–224. <https://doi.org/10.18543/ed7022022>
- Kleybolte, M. M., Zainer, L., Liu, J. Y., Stockmann, P. N., & Winnacker, M. (2022). (+)-Limonene-Lactam: Synthesis of a Sustainable Monomer for Ring-Opening Polymerization to Novel, Biobased Polyamides. *Macromolecular Rapid Communications*, 43(17), 1–8. <https://doi.org/10.1002/marc.202200185>
- Mattar, N., De Anda, A. R., Vahabi, H., Renard, E., & Langlois, V. (2020). Resorcinol-Based Epoxy Resins Hardened with Limonene and Eugenol Derivatives: From the Synthesis of Renewable Diamines to the Mechanical Properties of Biobased Thermosets. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(34), 13064–13075. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04780>
- Modjinou, T., Versace, D., Abbad-Andallousi, S., Bousserhine, N., Dubot, P., Langlois, V., & Renard, E. (2016). Antibacterial and antioxidant bio-based networks derived from eugenol using photo-activated thiol-ene reaction. *Reactive and Functional Polymers*, 101, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.02.002>
- Morales-Cerrada, R., Molina-Gutierrez, S., Lacroix-Desmazes, P., & Caillol, S. (2021). Eugenol, a Promising Building Block for Biobased Polymers with Cutting-Edge Properties. *Biomacromolecules*, 22(9), 3625–3648. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.1c00837>
- Naciones unidas. (2024). *Informe de los Objetivos de Desarrollo Sostenible 2023: Edición especial* (pp. 42–43). <https://doi.org/10.18356/9789210056106c012>
- Rist, M., & Greiner, A. (2022). Synthesis, Characterization, and the Potential for Closed Loop Recycling of Plant Oil-Based PA X.19 Polyamides. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(50), 16793–16802. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c05176>
- Shakiba, M., Rezvani, E., Khosravi, F., Jouybar, S., Bigham, A., Zare, M., Abdouss, M., Moaref, R., & Ramakrishna, S. (2021). Nylon — A material introduction and overview for biomedical applications. *Polymers Advanced Technologies*, 32, 3368–3383. <https://doi.org/10.1002/pat.5372>
- Sternberg, J., Sequerth, O., & Pilla, S. (2021). Green chemistry design in polymers derived from lignin: review and perspective. *Progress in Polymer Science*, 113(101344), 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101344>
- Trossarelli, L. (n.d.). *The history of nylon*.
- Tsuji, K., Saito, M., & Tani, T. (1973). Ionization Potentials of Phenylenediamines and Steric Effect in the Ortho isomer. *Denki Kagaku*, 41(9), 688–692.
- Wróblewska, A. A., Stevens, S., Garsten, W., De Wildeman, S. M. A., & Bernaerts, K. V. (2018). Solvent-Free Method for the Copolymerization of Labile Sugar-Derived Building Blocks into Polyamides. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(10), 13504–13517. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03587>
- Yan, K., Wang, J., Wang, Z., & Yuan, L. (2023). Bio-based monomers for amide-containing sustainable polymers. *Chemical Communications*, 59(4), 382–400. <https://doi.org/10.1039/d2cc05161c>
- Yao, K., & Tang, C. (2013). Controlled polymerization of next-generation renewable monomers and beyond. *Macromolecules*, 46(5), 1689–1712. <https://doi.org/10.1021/ma3019574>
- Zhang, C., Garrison, T. F., Madbouly, S. A., & Kessler, M. R. (2017). Progress in Polymer Science Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. *Progress in Polymer Science*, 71, 91–143. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009>

Zhang, Y., Zhai, M., Ma, F., Li, Y., Lyu, B., Liu, T., Gao, Z., Wang, L., Vincent, D., & Kessler, M. R. (2022). *Fully Eugenol-Based Epoxy Thermosets: Synthesis, Curing, and Properties*. 307(2100833), 1–9. <https://doi.org/10.1002/mame.202100833>

7. Eskerrak eta oharrak

Egileek erakundeek (SGIker eta GV/EJ) emandako laguntza (ELKARTEK programa, IDEAI, AVANSITE, μ 4IoT) gizatiarra eskertzen dute. Horrez gain, komentatu beharra dago lan hau doktoretza tesiaren lehen urtean egindako lanaren ondorio dela.