

Saltillo, Coahuila a 17 de diciembre de 2021

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado

Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **MARISOL GÁLVEZ DE JESÚS** titulado Obtención de Polifarneseno y Mejoramiento en su Desempeño Mecánico con Bio-Refuerzos el cual fue presentado el día 14 de diciembre de 2021, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

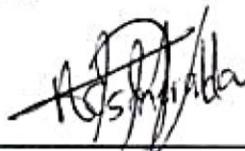


Dr. José Francisco Hernández Gámez
Presidente

SINODALES



Dr. Enrique Saldivar Guerra
Secretario

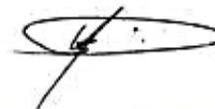


M.C. Aída Esmeralda García Valdez
Vocal

ASESORES



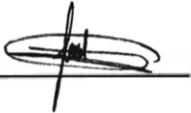
Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez



Dr. Héctor Ricardo López González

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: MARISOL GÁLVEZ DE JESÚS FIRMA 

TITULO: “Obtención de Polifarneseno y Mejoramiento en su Desempeño Mecánico con Bio-Refuerzos”

ASESORES: Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez FIRMA 

Dr. Héctor Ricardo López González FIRMA 

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 14 de Diciembre de 2021

Sello de la Institución





Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Obtención de Polifarneseno y Mejoramiento en su Desempeño
Mecánico con Bio-Refuerzos**

Presentada por:

MARISOL GÁLVEZ DE JESÚS

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez
Dr. Héctor Ricardo López González

Saltillo, Coahuila. México.

Diciembre, 2021

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Obtención de Polifarneseno y Mejoramiento en su Desempeño
Mecánico con Bio-Refuerzos**

Presentada por:

MARISOL GÁLVEZ DE JESÚS

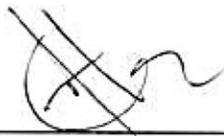
Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

**Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez
Dr. Héctor Ricardo López González**

SINODALES



Dr. José Francisco Hernández Gámez
Presidente



Dr. Enrique Saldivar Guerra
Secretario

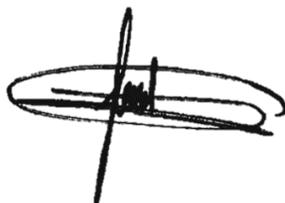


M.C. Aída Esmeralda García Valdez
Vocal

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 14 de diciembre de 2021



MARISOL GÁLVEZ DE JESÚS

Nombre y Firma

Dedicatoria

A mis padres Jorge L. Gálvez y Cirila de Jesús que siempre
me han apoyado incondicionalmente y me han brindado
todo su amor.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por aceptarme en su programa de maestría. Un agradecimiento muy especial para todos mis profesores de quienes adquirí grandes conocimientos para mi formación académica y de la misma manera a todo el personal por su apoyo en los diferentes procedimientos de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado para llevar a cabo el presente trabajo de investigación a través de los proyectos de Ciencia Básica: 258278 “Desarrollo de nuevos materiales poliméricos basados en monómeros de origen renovable vía CCTP y reacciones de transformación” y A1-S-34241 “Desarrollo de nuevos poliésteres alifáticos de biodegradabilidad y cristalinidad controlada a través de la copolimerización de esteres cíclicos sustituidos y no sustituidos utilizando sistemas catalíticos a base de metales de las tierras raras”. Asimismo, los autores agradecen al proyecto de Laboratorio Nacional de Materiales Gráficos 315799.

A mis asesores, el Dr. Ramón Díaz de León y el Dr. Ricardo López González por su confianza y orientación para llevar a cabo este proyecto, así como por brindarme sus conocimientos y consejos durante el mismo.

A mis sinodales, el Dr. Enrique Saldívar, la M.C. Aída E. García y el Dr. José F. Hernández, por todos sus comentarios y sugerencias en favor de enriquecer este trabajo.

Al apoyo técnico brindado por el Ing. Rodrigo Cedillo García, por su disposición y asistencia con el manejo de los equipos en planta piloto.

Al Dr. Salvador Fernández Tavizón y el Ing. Jesús Alfonso Mercado del Laboratorio Nacional de Materiales Gráficos, por la caracterización térmica.

Al apoyo técnico brindado por la L.C.Q. Ma. Guadalupe Méndez Padilla, M.C. Myrna Salinas Hernández y L.C.Q. Maricela García Zamora, por su disposición y asistencia en distintas pruebas de caracterización.

Al apoyo técnico brindado por Q.F.B. Myriam Lozano Estrada y Q.F.B. Jesús Ángel Cepeda Garza para la obtención de micrografías de SEM.

Al apoyo técnico brindado por el Dr. Enrique Díaz Barriga Castro en la caracterización de las muestras en el laboratorio de microscopía electrónica.

Al apoyo técnico en el laboratorio brindado por el Ing. Ricardo Mendoza y M.C. José Díaz, así como a mis compañeros M.C. Arnulfo Banda, M.C. Andrés Ubaldo y M.C. José González por su orientación con técnicas de instrumentación y manejo de equipos.

Al Dr. Gustavo Soria Argüello por el apoyo en el uso del equipo de modificación por plasma, así como al Dr. Jorge Noé Díaz de León por el apoyo brindado para la caracterización mediante Espectroscopía Foelectrónica de rayos X en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN).

A la Dra. Leticia Larios López y a la Lic. Nancy Espinosa por su orientación con las cuestiones administrativas durante mi estancia en el centro de investigación.

De manera especial agradezco a mis padres, mi hermano y toda mi familia, así como a Juan, por la fe que depositaron en mí, por su confianza, apoyo, paciencia y amor incondicional en todo momento.

A mis amigos Yuli A., Alan I., Osvaldo J., Carla M., Gabriela R., y compañeros de generación por tan grata compañía durante mi estancia en CIQA.

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	12
ÍNDICE DE TABLAS.....	16
GLOSARIO.....	18
I. RESUMEN.....	22
II. INTRODUCCIÓN	24
III. ANTECEDENTES	26
3.1. Generalidades de terpenos.....	27
3.1.1. <i>trans</i> - β -farneseno.....	29
3.2. Polimerización por coordinación utilizando catalizadores Ziegler-Natta basados en neodimio.....	29
3.3. Polimerización en emulsión por radicales libres.....	32
3.3.1. Mecanismo de la polimerización en emulsión	34
3.4. Nanopartículas como refuerzos.....	39
3.4.1. Nanocristales de celulosa (NCC).....	41
3.4.2. Nanofibras de celulosa (NFC)	42
3.5. Nanocompuestos poliméricos basados en nanocristales y nanofibras de celulosa (NCC y NFC).....	43
3.6. Modificación superficial de nanocristales y nanofibras de celulosa (NCC y NFC) por tratamiento con plasma.....	45
IV. CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA	48
V. OBJETIVO GENERAL.....	49
5.1. Objetivos particulares.....	49
VI. HIPÓTESIS	51
VII. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	52
6.1. Reactivos y solventes empleados	52
6.2. Purificación de disolvente y monómeros	52
6.2.1. Purificación de ciclohexano	52
6.2.2. Purificación de <i>trans</i> - β -farneseno	53
6.3. Modificación superficial por plasma de las nanopartículas de celulosa: nanocristales de celulosa (NCC) y nanofibras de celulosa (NFC).....	54

6.4.	Síntesis de polifarneseno polimerizado en solución vía coordinación (PFA1 BCO)	55
6.5.	Síntesis de polifarneseno: polimerizado en emulsión vía radicales libres (PFA2 BCO)	56
6.6.	Preparación de los nanocompuestos (polifarneseno/nanopartículas de celulosa).....	58
6.7.	Caracterización de las nanopartículas de celulosa modificados (NCCM y NFCM) y sin modificar (NCC y NFC).....	61
6.7.1.	Espectroscopia infrarroja de transformada de fourier (FTIR)	61
6.7.2.	Difracción de rayos-X (XRD)	61
6.7.3.	Análisis termogravimétrico (TGA)	61
6.7.4.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	62
6.8.	Caracterización de los polifarnesenos	63
6.8.1.	Gravimetría.....	63
6.8.2.	Determinación de pesos moleculares por cromatografía de permeación en gel (GPC)	63
6.8.3.	Resonancia magnético nuclear (RMN).....	63
6.8.4.	Dispersión de luz dinámica (DLS)	65
6.9.	Caracterización de los nanocompuestos: PFA1-NCCM, PFA1-NFCM, PFA2-NCCM y PFA2-NFCM.....	65
6.9.1.	Ensayos de tensión	65
6.9.2.	Ensayo de dureza.....	66
6.9.3.	Densidad de entrecruzamiento	66
6.9.4.	Análisis mecánico dinámico (DMA).....	67
6.9.5.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	67
VII.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	68
7.1.	Modificación superficial de nanocristales de celulosa (NCC) y nanofibras de celulosa (NFC) por polimerización por plasma.	68
7.1.1.	Espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FTIR).....	68
7.1.2.	Difracción de rayos X (XRD).....	70
7.1.3.	Análisis térmico de las nanopartículas de celulosa antes y después de su modificación por plasma.....	72
7.1.4.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	75
7.2.	Síntesis de los compuestos elastoméricos reforzados con nanocristales y nanofibras de celulosa modificados (NCCM y NFCM)	81
7.2.1.	Conversión del polifarneseno (PFA): PFA1 BCO y PFA2 BCO.....	81

7.2.2.	Pesos moleculares y distribución de pesos moleculares del polifarneseno (PFA1).	82
7.2.3.	Microestructura de los polifarnesenos sintetizados	83
7.2.4.	Características de curado de los nanocompuestos	87
7.2.5.	Densidad de entrecruzamiento	91
7.2.6.	Propiedades mecánicas de los nanocompuestos de polifarneseno reforzado con nanocristales y nanofibras de celulosa modificados por plasma.....	93
7.2.7.	Propiedades mecánicas dinámicas de nanocompuestos	97
7.2.8.	Estabilidad térmica de los polímeros elastoméricos reforzados con nanocristales de celulosa modificados (NCCM) y nanofibras de celulosa modificados (NFCM).	102
VIII.	CONCLUSIONES.....	107
IX.	PERSPECTIVAS O TRABAJO A FUTURO	109
X.	REFERENCIAS.....	110

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Estructura de *trans*- β -farneseno.
- Figura 2.** Sistemas catalíticos usados en la polimerización de **(i)** ocimeno, **(ii)** mirceno y **(iii)** farneseno.
- Figura 3.** Diagrama esquemático del modelo de nucleación de micelas durante una reacción de polimerización en emulsión convencional según el mecanismo propuesto por Gardon.
- Figura 4.** Comportamiento de la velocidad de polimerización (dX/dt ó R_p), la evolución de la conversión (x) y el número de partículas (N_p) en función del tiempo o conversión en una polimerización en emulsión convencional.
- Figura 5.** Estructura de la celulosa.
- Figura 6.** Columna Vigreux adaptada para el proceso de destilación de laboratorio.
- Figura 7.** Reactor de plasma utilizado para llevar a cabo la modificación superficial de las nanopartículas de celulosa.
- Figura 8.** Componentes del catalizador ternario tipo Ziegler Natta a base de neodimio (Nd).
- Figura 9.** **(a)** Látex de polifarneseno obtenido por emulsión vía radicales libres a 75 °C y 750 rpm y **(b)** polifarneseno obtenido después del coagularse con etanol y secado a vacío durante 24 h.
- Figura 10.** Nanocompuestos de polifarneseno reforzado con nanopartículas de celulosa (NCCM y NFCM) a diferentes concentraciones.
- Figura 11.** **(a)** Placas de los nanocompuestos de polifarneseno reforzado con nanopartículas de celulosa y **(b)** probetas tipo Dogbone de las placas obtenidas por medio de la prensa hidráulica CARVER.
- Figura 12.** Espectros de FTIR comparativos de nanocristales de celulosa modificados (NCCM) y sin modificar (NCC).
- Figura 13.** Espectros de FTIR comparativos de nanofibras de celulosa modificados (NFCM) y sin modificar (NFC).

- Figura 14.** Patrón de difracción de rayos X de los nanocristales de celulosa modificados (NCCM) y sin modificar (NCC).
- Figura 15.** Patrón de difracción de rayos X de las nanofibras de celulosa modificados (NFCM) y sin modificar (NFC).
- Figura 16.** Termograma de los nanocristales de celulosa modificados (NCCM) y sin modificar (NCC).
- Figura 17.** Termograma de las nanofibras de celulosa modificadas (NFCM) y sin modificar (NFC).
- Figura 18.** Espectro de XPS de las nanopartículas de celulosa modificadas (NCCM y NFCM) y sin modificar (NCC y NFC).
- Figura 19.** Espectros de XPS para nanocristales de celulosa sin modificar (NCC) y nanocristales de celulosa modificados (NCCM) mediante polimerización por plasma con *trans*- β -farneseno
- Figura 20.** Espectros de XPS para nanofibras de celulosa sin modificar (NFC) y nanofibras de celulosa modificados (NFCM) mediante polimerización por plasma con *trans*- β -farneseno.
- Figura 21.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de **(a, b)** nanofibras de celulosa sin modificar (NFC) y **(c, d)** nanofibras de celulosa modificada (NFCM).
- Figura 22.** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de **(a, b)** nanofibras de celulosa sin modificar (NFC) y **(c, d)** nanofibras de celulosa modificadas (NFCM).
- Figura 23.** Evolución de la conversión en función del tiempo para la síntesis de polifarneseno obtenido en solución vía coordinación (PFA1) a 65 °C y 150 rpm y en emulsión vía radicales libres (PFA2) a 75 °C y 750 rpm.
- Figura 24.** Distribución de pesos moleculares del polifarneseno obtenido por polimerización en solución por coordinación (PFA1) a 65 °C y 150 rpm.
- Figura 25.** Distribución de tamaño de partículas del PFA2 a 25 °C obtenido por DLS.
- Figura 26.** Isómeros microestructurales del *trans*- β -farneseno.

- Figura 27.** Espectro de ^1H RMN del polifarneseno obtenido por polimerización en solución vía coordinación (PFA1).
- Figura 28.** Espectro de ^{13}C RMN del polifarneseno obtenido por polimerización en solución vía coordinación (PFA1).
- Figura 29.** Espectro de ^1H RMN del polifarneseno obtenido por polimerización en emulsión vía radicales libres (PFA2).
- Figura 30.** Espectro de ^{13}C RMN del polifarneseno obtenido por polimerización en emulsión vía radicales libres (PFA2).
- Figura 31.** Gráficas de efecto Payne de los nanocompuestos de polifarneseno obtenido vía polimerización por coordinación reforzado con (a) nanocristales y (b) nanofibras de celulosa modificada.
- Figura 32.** Gráficas de efecto Payne de los nanocompuestos de polifarneseno obtenido vía polimerización por emulsión reforzado con (c) nanocristales y (b) nanofibras de celulosa modificada.
- Figura 33.** Curva de esfuerzo-deformación del nanocompuesto de polifarneseno obtenido por polimerización por coordinación reforzado con nanocelulosa modificada (PFA1-NCCM y PFA1-NFCM).
- Figura 34.** Curva de esfuerzo-deformación del nanocompuesto de polifarneseno obtenido por polimerización por emulsión reforzado con nanocelulosa modificada (PFA2-NCCM y PFA2-NFCM).
- Figura 35.** Gráficos de (a) variación del módulo de almacenamiento con la temperatura, (b) variación de tan delta con la temperatura de nanocompuestos de PFA1-NCCM.
- Figura 36.** Gráficos de (c) variación del módulo de almacenamiento con la temperatura, (d) variación de tan delta con la temperatura de nanocompuestos de PFA1-NFCM.
- Figura 37.** Gráficos de (a) variación del módulo de almacenamiento con la temperatura, (b) variación de tan delta con la temperatura de nanocompuestos de PFA2-NCCM.

- Figura 38.** Gráficos de (c) variación del módulo de almacenamiento con la temperatura, (d) variación de tan delta con la temperatura de nanocompuestos de PFA2-NFCM.
- Figura 39.** Estabilidad térmica de los nanocompuestos de polifarneseno obtenido por coordinación (PFA1) con nanocristales de celulosa modificada (NCCM).
- Figura 40.** Estabilidad térmica de los nanocompuestos de polifarneseno obtenido por coordinación (PFA1) con nanofibras de celulosa modificada (NFCM).
- Figura 41.** Estabilidad térmica de los nanocompuestos de polifarneseno obtenido por emulsión (PFA2) con nanocristales de celulosa modificada (NCCM).
- Figura 42.** Estabilidad térmica de los nanocompuestos de polifarneseno obtenido por emulsión (PFA2) con nanofibras de celulosa modificada (NFCM).

ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 1.** Clasificación de terpenos o isoprenoides.
- Tabla 2.** Componentes para la polimerización en emulsión iniciada con persulfato de amonio.
- Tabla 3.** Formulación de compuestos de polifarneseno (PFA) con nanocristales de celulosa (NCCM)-nanofibras de celulosa (NFCM) modificados.
- Tabla 4.** Índice de cristalinidad (CI) de las nanopartículas de celulosa modificadas y sin modificar.
- Tabla 5.** Temperatura máxima de degradación y porcentaje de pérdida de peso para las nanopartículas de celulosa modificadas y sin modificar.
- Tabla 6.** Análisis de la composición superficial del espectro de alta resolución de C 1s para las nanopartículas modificadas (NCCM y NFCM) y sin modificar (NCC y NFC).
- Tabla 7.** Parámetros de curado determinados para los nanocompuestos de polifarneseno reforzados con nanopartículas de celulosa.
- Tabla 8.** Densidad de entrecruzamiento de los nanocompuestos de polifarneseno obtenido por coordinación reforzado con nanocelulosa.
- Tabla 9.** Densidad de entrecruzamiento de los nanocompuestos de polifarneseno obtenido por emulsión reforzado con nanocelulosa.
- Tabla 10.** Propiedades de tensión de los nanocompuestos de polifarneseno (PFA1) reforzados con nanopartículas de celulosa (NCCM y NFCM).
- Tabla 11.** Propiedades de tensión de los nanocompuestos de polifarneseno (PFA2) reforzados con nanopartículas de celulosa (NCCM y NFCM).
- Tabla 12.** Datos de análisis mecánico dinámico de polifarneseno PFA1 reforzado con nanopartículas de celulosa, NCCM y NFCM.
- Tabla 13.** Datos de análisis mecánico dinámico de polifarneseno PFA2 reforzado con nanopartículas de celulosa, NCCM y NFCM.

Tabla 14. Temperaturas de degradación de los nanocompuestos de polifarneseno obtenido por coordinación (PFA1) reforzado con nanopartículas de celulosa.

Tabla 15. Temperaturas de degradación de los nanocompuestos de polifarneseno obtenido por emulsión (PFA2) reforzado con nanopartículas de celulosa.

GLOSARIO

% p/p	Porcentaje peso-peso
α-PIN	Alfa pineno
β-PIN	Beta pineno
^{13}C RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
^1H RMN	Resonancia magnética nuclear de Protón
ABS	Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno
AIBN	Azobisisobutironitrilo
Al	Aluminio
APS	Persulfato de amonio
ATR	Reflectancia total atenuada
BC	Celulosa bacteriana
BCPS	Nanofibras de celulosa bacteriana recubierta con poliestireno
CBS	N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfonamida
CCTP	Polimerización por coordinación vía transferencia de cadena coordinativa
CDCl_3	Cloroformo deuterado
CI	Índice de cristalinidad
Cl	Cloro
CMC	Concentración micelar crítica
Co	Cobalto
COV	Componentes orgánicos volátiles
D	Dispersidad
DEAC	Cloruro de dietil aluminio
DI	Agua desionizada
DIBAH	Hidruro de diisobutil aluminio
DMA	Análisis dinámico mecánico

DMDCS	Dimetil dicloro silano
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
GPC	Cromatografía de permeación en gel
I_{AM}	Altura del punto máximo de la región amorfa
MMA	Metacrilato de metilo
MMAO	Metil aluminoxano modificado
M_n	Peso molecular promedio en número
M_n	Monómero
m-NCC	Nanocristales de celulosa modificados con tioles
MPa	Megapascales
M_T	Metal de transición
M_w	Peso molecular promedio en peso
Na	Sodio metálico
NC	Nanocelulosa
NCC	Nanocristales de celulosa
NCCM	Nanocristales de celulosa modificados
Nd	Neodimio
NdV₃	Versatato de neodimio
NdV₃-VA	Sistema versatato de neodimio-ácido versático
NFC	Nanofibras de celulosa
NFCM	Nanofibras de celulosa modificadas
Ni	Níquel
N_p	Número de partículas
NR	Nanocompuestos a base de caucho natural
PEB	Polietilen brasilato
PET	Polietilentereftalato
PFA	Polifarneseno

PFA1	Polifarneseno obtenido por polimerización en solución vía coordinación sin vulcanizar
PFA1 BCO	Polifarneseno obtenido por polimerización en solución vía coordinación vulcanizado (Blanco)
PFA1-NCCM	Polifarneseno obtenido por polimerización en solución vía coordinación vulcanizado con nanocristales de celulosa modificados
PFA1-NFCM	Polifarneseno obtenido por polimerización en solución vía coordinación vulcanizado con nanofibras de celulosa modificados
PFA2	Polifarneseno obtenido por polimerización en emulsión vía radicales libres sin vulcanizar
PFA2 BCO	Polifarneseno obtenido por polimerización en emulsión vía radicales libres vulcanizado (Blanco)
PFA2-NCCM	Polifarneseno obtenido por polimerización en emulsión vía radicales libres vulcanizado con nanocristales de celulosa modificados
PFA2-NFCM	Polifarneseno obtenido por polimerización en emulsión vía radicales libres vulcanizado con nanofibras de celulosa modificados
PLA	Poliácido láctico
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVOH	Poli(alcohol vinílico)
R_p	Velocidad de polimerización
S	Azufre
SBR	Caucho de estireno butadieno
S-co-E-co-Mi	Terpolímero de estireno-co-etileno-co-mirceno
SDS	Dodecil sulfato de sodio
SEM	Microscopía electrónica de barrido
St	Estireno
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
Tg	Temperatura de transición vítrea

TGA	Análisis termogravimétrico
Ti	Titanio
TIBA	Triisobutil aluminio
UV	Radiación ultravioleta
VA	Ácido versático
Wd	Peso de la muestra después de evaporar el solvente con un peso constante
Wi	Peso de la muestra después de extraer los componentes orgánicos
Ws	Peso de la muestra hinchada con tolueno
x	Conversión
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X
ZN	Sistemas catalíticos del tipo Ziegler-Natta
ZnO	Óxido de Zinc

I. RESUMEN

Los productos actuales utilizados en la industria de neumáticos, calzado y bandas transportadoras contienen altos contenidos de negro de humo y distintos hules basados en polibutadieno, además de provenir de fuentes de origen no renovable no amigables con el medio ambiente. El interés de este estudio es investigar el potencial uso de monómeros de origen renovable como el *trans*- β -farneseno junto con bio-refuerzos de nanocelulosa como nanocristales y nanofibras de celulosa (NCC y NFC), como reemplazo de los polímeros de origen no renovable y del negro de humo respectivamente. Tanto los NCC como las NFC se modificaron superficialmente por polimerización por plasma depositando una capa de monómero *trans*- β -farneseno en su superficie con el fin mejorar su afinidad e incorporación a la matriz polimérica de polifarneseno.

Se sintetizó polifarneseno (PFA) a partir de dos técnicas distintas de polimerización; por un lado, mediante polimerización en solución por coordinación (PFA1) usando un sistema catalítico Ziegler-Natta ternario basado en versatato de neodimio (NdV_3)/hidruro de diisobutil aluminio (DIBAH)/dimetil dicloro silano (Me_2SiCl_2) en relación molar 1/25/1 y por otro, vía polimerización por emulsión por radicales libres (PFA2) utilizando persulfato de amonio (APS) como iniciador, obteniendo en ambos casos altas conversiones. Los hules obtenidos se caracterizaron mediante las técnicas de cromatografía por permeación en gel (GPC) para la obtención los pesos moleculares promedio y su dispersidad (Đ), así como resonancia magnética nuclear (RMN) de protón ^1H y carbono ^{13}C , para determinar el contenido de isómeros *cis*-1,4 y *trans*-1,4 y la adición 3,4. Por su parte, se realizó la incorporación a través de un proceso físico de los nanocristales de celulosa modificados (NCCM) y las nanofibras de celulosa modificadas (NFCM), respectivamente, en la matriz polimérica de polifarneseno. Dicha modificación se demostró empleando espectroscopía infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). En total se obtuvieron cuatro distintos nanocompuestos a diferentes concentraciones de nanocelulosa modificada de 2, 3, 6 y 12 % en peso. Posteriormente, se prepararon placas vulcanizadas de PFA1-NCCM, PFA1-NFCM, PFA2-NCCM y PFA2-NFCM y se evaluaron sus propiedades a través de diferentes técnicas

de caracterización. Se comprobó que la incorporación de la nanocelulosa modificada (NCCM y NFCM) mejoró las propiedades, demostrando mayores eficiencias de refuerzo (aumento de propiedad/cantidad de refuerzo) que el polifarneseno sin refuerzo (PFA1 BCO y PFA2 BCO). La mejora en las propiedades también se atribuyó a una conveniente dispersión y mejoramiento interfacial entre las partículas de nanocelulosa y la matriz polimérica. La deposición superficial de *trans*- β -farneseno en los NCC y NFC, respectivamente, redujo su hidrofiliidad y permitió una mejor compatibilidad entre las partículas y la matriz de PFA durante su incorporación.

II. INTRODUCCIÓN

Los polímeros renovables derivados de recursos biológicos o biomasa reciben cada vez más atención debido al impacto negativo que ocasiona el uso excesivo de plásticos derivados de productos petroquímicos. Es por ello que, en la actualidad, resulta fundamental el estudio de monómeros provenientes de recursos renovables para la obtención de materiales poliméricos de base biológica sustentables, con el objetivo principal de reemplazar gradualmente los polímeros basados en petróleo [1].

En los últimos años se han investigado distintas alternativas, entre las cuales se encuentran la familia de monómeros de origen renovable, por ejemplo, los terpenos como el β -mirceno y *trans*- β -farneseno que son excelentes candidatos debido a su abundancia en la naturaleza y también a su estructura conjugada reactiva de 1,3-dieno. Se ha reportado exitosamente la polimerización de ambos monómeros mediante radicales libres, vía aniónica y por coordinación [2]. La importancia de los terpenos radica en el hecho de que se consideran como materia prima para la obtención de bioelastómeros de ingeniería. Sin embargo, a nivel de desempeño, estos sistemas poliméricos (politerpenos) con frecuencia requieren ser reforzados con diferentes tipos de cargas con el fin de mejorar las propiedades finales. Una alternativa de reforzamiento también sustentable, la constituyen las estructuras derivadas de la celulosa en su conformación nano –e. g. nanocristales de celulosa (NCC) y nanofibras de celulosa (NFC)–, las cuales cuentan con el potencial de mejorar de manera significativa el desempeño final de los polímeros reforzados.

Considerando lo previamente expuesto, en este trabajo de tesis se planteó la síntesis y caracterización de nanocompuestos poliméricos sustentables basados en monómeros de origen renovable de la familia de los terpenos como el *trans*- β -farneseno, reforzados con nanopartículas de celulosa destacando entre ellas los nanocristales de celulosa (NCC) y las nanofibras de celulosa (NFC) modificados superficialmente por polimerización por plasma. Para la polimerización del terpeno se utilizaron dos alternativas de polimerización: a) en solución por coordinación vía transferencia de cadena coordinativa (CCTP) por sus siglas en inglés de “*coordinative chain transfer polymerization*” y b) por emulsión vía radicales libres. Por su parte la incorporación del bio-refuerzo de nanocelulosa a las respectivas matrices, se

realizó con ayuda de una punta ultrasónica, seguido de un formulado convencional aplicado a hules en un molino de rodillos, seguido del correspondiente entrecruzamiento. Para posteriormente evaluar su desempeño final.

III. ANTECEDENTES

La disminución del suministro de recursos fósiles y las crecientes preocupaciones medioambientales, han aumentado el interés en el desarrollo de plásticos verdes derivados de recursos naturales renovables [3]. Los monómeros provenientes del petróleo suelen ser tóxicos y representan un riesgo potencial para la salud del personal expuesto a estos materiales. Por otra parte, los monómeros renovables han estado disponibles durante décadas y se obtienen directamente o se derivan de recursos naturales renovables [4]. Se han realizado mayores esfuerzos para sintetizar distintos monómeros como el etileno, el propileno y el isopreno utilizando rutas biológicas que incluyen la fermentación de la biomasa. Por su parte, algunas de las clases más interesantes de monómeros y polímeros de fuentes renovables las constituyen los terpenos.

Los terpenos representan hidrocarburos insaturados portadores de dobles enlaces conjugados, que en principio pueden polimerizarse mediante procesos radicálicos, aniónicos, catiónicos y por coordinación. En particular, son componentes principales extraídos de la trementina, la cual esencialmente es un exudado obtenido de los árboles, especialmente los pinos y las coníferas. La mayoría de los terpenos tienen una estructura cicloalifática básica con unidad elemental de isopreno [5]. Estos componentes químicos, se han utilizado durante los últimos años para fabricar polímeros debido a su abundancia en la naturaleza, funcionalidades químicas fácilmente utilizables y las propiedades interesantes que han aportado a los polímeros, como hidrofobicidad, bioactividad y cristalinidad líquida. Las metodologías sintéticas como se mencionó con anterioridad, incluyen una gran variedad de técnicas de polimerización (para polimerizar terpenos o monómeros basados en terpenos). El uso de terpenos no solo satisface la necesidad urgente de una química sostenible, sino que también explota el enorme potencial con respecto a las propiedades de los materiales y las funciones biológicas. Sin embargo, a pesar de todos los logros alcanzados en el campo de la polimerización de terpenos y la síntesis de polímeros a base de terpenos, este campo sigue siendo un desafío para los químicos de polímeros y está abierto a nuevos descubrimientos y desarrollos [6].

A continuación, se describen aspectos relevantes sobre la obtención de sistemas de politerpenos de interés para el presente trabajo de tesis.

3.1. Generalidades de terpenos

Los terpenos o terpenoides son una gran familia de diversos compuestos biológicos derivados del isopreno. Debido a su abundancia en la naturaleza y propiedades deseables, ha habido un gran interés en producir polímeros con terpenos como entidades funcionales o como constituyente principal. Los polímeros a base de terpenos han encontrado aplicaciones como materiales biomédicos o cristales líquidos y, lo que es más importante, han contribuido en gran medida al concepto de química de polímeros sostenible. El diseño y la preparación de polímeros a base de terpenos han implicado diferentes estrategias químicas y una amplia variedad de técnicas de polimerización, haciendo uso de las funcionalidades químicas de las moléculas de terpeno, *p.ej.*, dobles enlaces (conjugados), grupos hidroxilo y carboxilo.

Los terpenos, también denominados isoprenoides son hidrocarburos naturales insaturados y constituyen el grupo más abundante de los aceites vegetales; son considerados monómeros de recursos renovables y recientemente se convirtieron en el foco de interés de la química de polímeros. Estas moléculas orgánicas están presentes en varias plantas (particularmente coníferas) y, debido al fuerte olor y actividad biológica, se usan a menudo como fragancias en perfumería y materiales de partida en farmacia, aunque también encuentran aplicación como aditivos para alimentos o pesticidas agrícolas. Cabe hacer mención que, los monoterpenos se obtienen en grandes masas a partir de la destilación de trementina [1].

El componente básico de los terpenos se deriva del isopreno (2-metil-1,3-butadieno) y puede estar compuesto por una, dos, tres, cuatro o más unidades de isopreno. Las unidades pueden arreglarse de forma lineal o cíclica [1, 7]. Cabe mencionar que los monoterpenos acíclicos mayormente estudiados, similares a los monómeros obtenidos a través de la petroquímica, son el β -mirceno, el α -ocimeno, el aloocimeno y el *trans*- β -farneseno [8, 9, 10]. En la Tabla 1 se presenta una clasificación de terpenos.

Tabla 1. Clasificación de terpenos o isoprenoides [7].

Nombre del terpeno	Número de unidades de isopreno	Número de carbonos
Monoterpeno	2	10
Sesquiterpeno	3	15
Diterpeno	4	20
Triterpeno	6	30
Tetraterpeno	8	40
Politerpeno	> 8	> 40

A pesar de que existe una gran cantidad de terpenos diferentes, hasta ahora solo unos pocos han sido estudiados como monómeros en distintos procesos de polimerización para generar polímeros de base completamente biológica. Además, la posibilidad de polimerizaciones controladas es aún limitada. No obstante, la microestructura en los politerpenos derivada de manera semejante a los dienos puede controlarse mediante una polimerización selectiva o estereoespecífica, lo cual es de suma importancia, debido a que la configuración relativa de estos isómeros influye en las propiedades de los polidienos resultantes. En 2017, Laur E. *et al.*, sintetizaron de manera selectiva nuevos copolímeros de β -mirceno o β -farneseno con estireno y terpolímeros de estireno (S) con β -mirceno (Mi) conteniendo unidades de etileno (E) (S- co -E- co -Mi) usando un catalizador de tipo ansa-neodimioceno. Los resultados presentaron una gama más amplia de valores de T_g comparados con los terpolímeros basados en isopreno [2], y en este caso los copolímeros presentaron unidades terpénicas 1,4 y 3,4.

3.1.1. *trans*- β -farneseno

El *trans*- β -farneseno se obtiene a partir de la fermentación de azúcares obtenidos del maíz o de biomasa, y esta vía ofrece una alternativa renovable a las materias primas a base de petróleo, derivadas como subproductos del craqueo de nafta o etano. Al polimerizar el *trans*- β -farneseno por distintas vías, se obtienen polímeros con pesos moleculares apropiados para poder establecer adecuadas relaciones de estructura-propiedades, únicas dentro de la clase de monómeros del tipo dieno [11, 12]. El *trans*- β -farneseno tiene una estructura química que corresponde a su trímero de isopreno que posee una molécula de dieno conjugado [13]. La estructura química de este terpeno se muestra en la Figura 1.

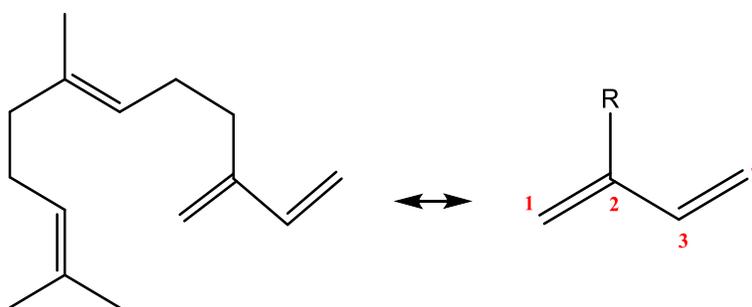


Figura 1. Estructura de *trans*- β -farneseno.

3.2. Polimerización por coordinación utilizando catalizadores Ziegler-Natta basados en neodimio

Los sistemas catalíticos del tipo Ziegler-Natta (ZN) basados en lantánidos han mostrado tener ventajas sobre los catalizadores ZN basados en Ti, Co y Ni debido a la facilidad de síntesis del catalizador y la mayor actividad hacia la polimerización de dienos a una concentración menor. De manera adicional, estos catalizadores Ziegler-Natta son económicos, térmicamente estables y menos sensibles a la humedad y al oxígeno en comparación con los catalizadores del tipo metalloceno. Además, el uso de metales lantánidos para la polimerización de isopreno y butadieno da como resultado polímeros con alta microestructura *cis*-1,4 ~ 98-99%, mientras que en los polidienos sintetizados con catalizadores ZN a base de Ti, Co y Ni, la microestructura *cis*-1,4 está en el rango de 93-97% [14, 15, 16].

Los catalizadores ZN basados en Nd se ven favorecidos sobre los otros lantánidos debido a una mayor actividad catalítica y la disponibilidad de los precursores del catalizador a precios razonables [17]. Asimismo, los residuos del catalizador no participan en el deterioro del elastómero sintetizado. En este sentido, Kwag *et al.*, propusieron un mecanismo fundamental para describir la polimerización por coordinación del 1,3-butadieno utilizando un sistema catalítico ternario formado por versatato de neodimio/triisobutil aluminio/cloruro de dietil aluminio ($\text{NdV}_3/\text{TIBA}/\text{DEAC}$), donde el precursor de Nd fue alquilado con TIBA y posteriormente clorado con el compuesto de organoaluminio clorado DEAC. Los resultados mostraron que tener un exceso de moléculas de ácido versático (VA) en NdV_3 ($\text{NdV}_3\text{-VA}$) divide el grupo NdV_3 en especies monoméricas, de tal manera que todos los centros de Nd quedan accesibles para la alquilación y posterior activación para la polimerización [18].

Tomando la analogía de polimerización del 1,3-butadieno con sistemas catalíticos ternarios basados en Nd, en 2018, Díaz de León *et al.*, estudiaron la polimerización de terpenos tales como ocimeno, β -mirceno y *trans*- β -farneseno utilizando dos sistemas catalíticos ternarios basados en neodimio, i) $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{DEAC}$ y ii) $\text{NdV}_3/\text{MMAO}/\text{DEAC}$ (donde el MMAO es el metil aluminoxano modificado). El primer sistema catalítico fue efectivo para la síntesis de poliocimeno con peso molecular promedio en número de 20 a 57 Kg/mol, dispersidad (M_w/M_n) de 3.8-8.2 y contenido de microestructura *cis*-1,4 en el rango de 61-69%. Mientras que el segundo sistema catalítico fue activo en las polimerizaciones de β -mirceno y *trans*- β -farneseno, dando como resultado polimircenos y polifarnesenos con pesos moleculares promedio en número de 155 a 243 Kg/mol y un contenido de microestructura *cis*-1,4 mayor al 94% (Fig. 2). Además, se obtuvieron politerpenos amorfos y de naturaleza hulosa según sus valores de T_g [19].

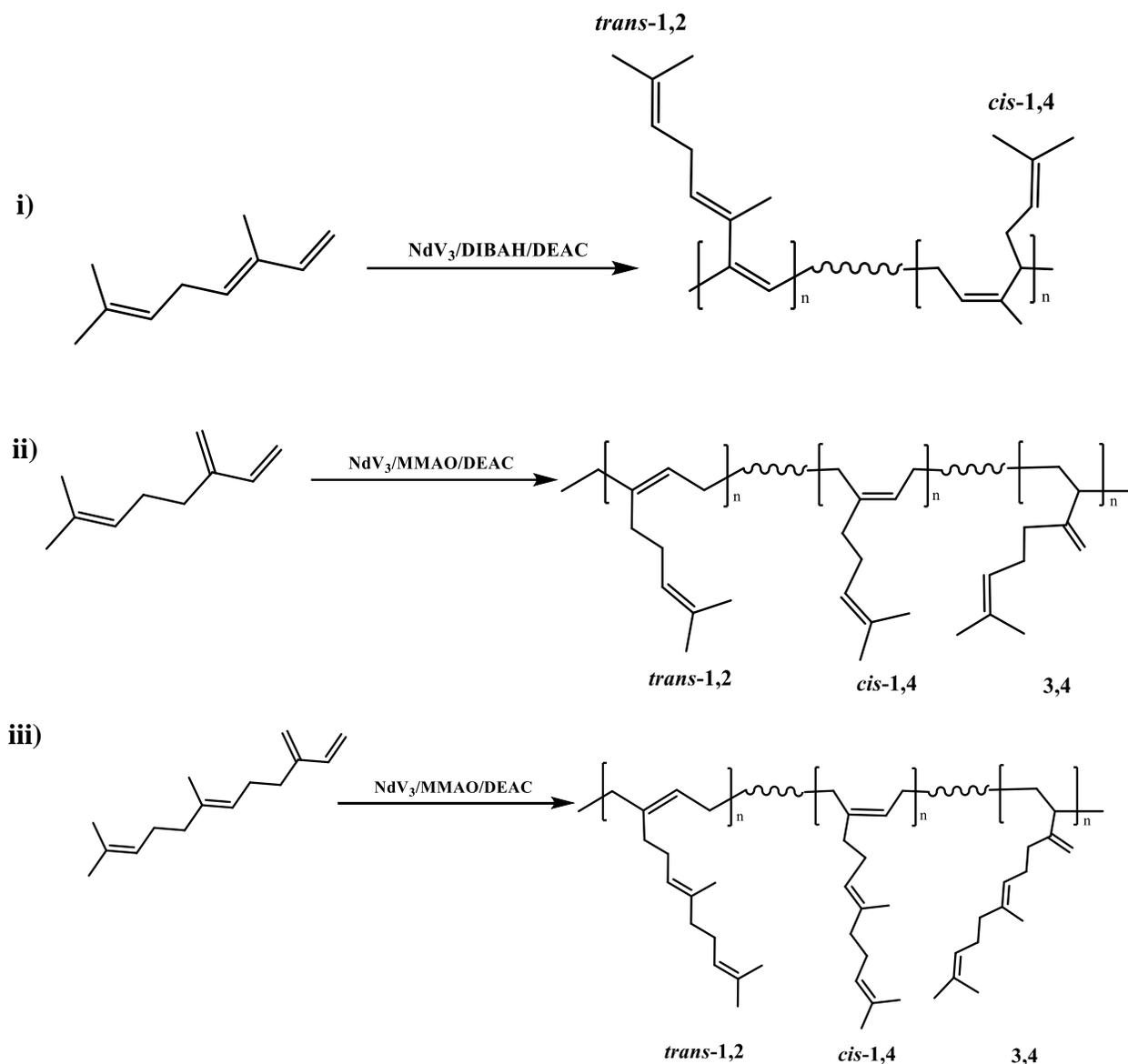


Figura 2. Sistemas catalíticos usados en la polimerización de (i) ocimeno, (ii) mirceno y (iii) farneseno [19].

Más recientemente Bahena, A. *et al.*, en 2019 [20], llevaron a cabo polimerizaciones en solución de ciclohexano del monómero *trans*- β -farneseno utilizando otro sistema catalítico ternario basado en neodimio, compuesto por NdV₃/DIBAH/Me₂SiCl₂. Este sistema catalítico en relaciones molares de Nd/Al/Cl: 1/25/1 y operando a 60 °C, permitió lograr un mejor control en la distribución de peso molecular (monomodal), alcanzando valores de dispersidad cercanos a 2.8, con altas conversiones en tiempos cortos de reacción (conversiones completas en 1 hora) y masas molares en el orden de 600,000 g/mol. La dispersidad lograda para

distribuciones monomodales obedece al hecho de que la polimerización ocurre en un régimen de reacciones de transferencia reversible en el escenario de CCTP del inglés *coordination chain transfer polymerization*.

3.3. Polimerización en emulsión por radicales libres

La polimerización en emulsión se considera una técnica sostenible y ecológica que permite producir una amplia gama de polímeros dado que utiliza agua como medio de dispersión en lugar de un solvente. Esta técnica de polimerización no solo elimina el consumo de solventes orgánicos, sino que también actúa como un excelente disipador de calor para facilitar el control de la temperatura de reacción durante la síntesis, asimismo para disminuir los problemas de viscosidad. La polimerización en emulsión permite obtener altos pesos moleculares y altas velocidades de polimerización en forma simultánea y los látices obtenidos pueden utilizarse directamente sin requerir separaciones posteriores [21, 22].

La polimerización en emulsión involucra 5 componentes principales: agua, monómero, iniciador, tensoactivo y buffer, los cuales influyen en las propiedades finales del polímero. En una polimerización en emulsión convencional, la fase dispersa está constituida por un monómero que se considera insoluble en agua, sin embargo, dependiendo del caso, siempre se solubiliza una pequeña porción molecularmente hablando. La fase continua está constituida por el agua y el iniciador que es soluble en agua. El mecanismo de polimerización es por radicales libres, lo que implica la presencia de al menos un grupo vinilo en la estructura del monómero. El monómero principal en la formulación requiere una solubilidad en agua relativamente baja para formar partículas, de lo contrario la reacción procede como una polimerización en solución acuosa. El tensoactivo es utilizado para la formación de partículas de látex estables y provocar una menor viscosidad del mismo. Los tensoactivos poseen una característica en su estructura química que consiste tanto de un grupo hidrófilo (grupo de cabeza polar) como de un grupo hidrófobo (cadena de alquilo). Pueden absorberse físicamente en la superficie de la partícula o incorporarse químicamente en la superficie. En general, hay tres tipos de tensoactivos: i) electrostáticos (tensoactivos iónicos) (p. *ej.*, dodecilsulfato de sodio), ii) estéricos (p. *ej.*, poli (óxido de etileno) nonilfenil éter) y iii) electroestéricos, que proporcionan mecanismos tanto electrostáticos como estéricos [4]. Cabe

mencionar que los tensoactivos aniónicos se utilizan con mayor frecuencia. En comparación con el monómero y el tensoactivos, el buffer (p. *ej.*, bicarbonato de sodio) se utiliza en cantidades relativamente pequeñas y generalmente se consume durante la reacción y, por tanto, su impacto medioambiental es limitado.

Bajo ciertas condiciones en polimerizaciones en emulsión, en las que la velocidad de terminación está controlada por la velocidad de entrada de radicales en las partículas, es posible alcanzar velocidades más rápidas y pesos moleculares más elevados. Es este fenómeno el que condujo al surgimiento del sistema de polimerización en emulsión para la producción de cauchos sintéticos a base de dienos. El método más exitoso desarrollado para la producción de caucho sintético de uso general fue la copolimerización en emulsión de butadieno y estireno (SBR), que todavía representa el proceso principal en uso en la actualidad [23].

Ramos, A. M., *et al.* reportaron la polimerización por radicales libres de α -pineno (α -PIN) y β -pineno (β -PIN) utilizando azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador a 60 °C. En este caso, solo se produjeron oligómeros a partir de intentos de homopolimerizar ambos isómeros. Sin embargo, cuando se copolimerizaron α -PIN y β -PIN con metacrilato de metilo (MMA) y estireno (St), se obtuvieron polímeros de peso molecular relativamente alto (M_w , 53,200 g/mol). Se demostró que el α -PIN es más reactivo que el β -PIN, lo que puede resultar de los diferentes isómeros de los radicales que se propagan [24].

Recientemente en 2019, Sahu, P., y Bhowmick, A. K., realizaron con éxito la polimerización en emulsión de β -mirceno, β -ocimeno y *trans*- β -farneseno usando como iniciador el terbutilhidroperóxido (TBHP). El polimirceno presentó un rendimiento de 20-65% con un M_n de 2.87×10^4 - 1.68×10^5 Da, una dispersidad (\mathcal{D}) de 1.45-3.41 y microestructura con adición 1,4 de 44-90 %. Así mismo para el polifarneseno se obtuvo un bajo rendimiento de 20-24% con un M_n de 3,200 Da, la \mathcal{D} se mantuvo cerca de 2.4 y la microestructura mayoritaria de 1,4. En el caso del poliocimeno, presentó un M_n cercano a 1.5 Kg/mol con una conversión de 15-20% dando a notar que la propagación por radicales libres se dificulta debido a los dobles enlaces de vinilo impedidos [8].

3.3.1. Mecanismo de la polimerización en emulsión

Durante los últimos años se han realizado numerosos estudios sobre el mecanismo y la cinética de reacción de una polimerización en emulsión, los cuales se basan en el sistema de polimerización en emulsión por lotes propuesto por Gardon [25, 26]. Para explicar este mecanismo Gardon propone distinguir tres intervalos durante la polimerización: I) formación de partículas; II) crecimiento de las partículas en presencia de las gotas de monómero; y III) polimerización del monómero remanente en las partículas de polímero hinchadas con monómero. En la Figura 3, se muestra en forma esquemática lo que ocurre en el sistema durante los tres intervalos.

Para llevar a cabo una polimerización en emulsión, se requiere de un monómero insoluble en agua, un iniciador soluble en agua el cual no debe ser soluble en el monómero y un tensoactivo. Al incorporar los diferentes componentes, el proceso implica la formación de gotas de monómero de tamaño micrométrico que son estabilizadas por el tensoactivo y contienen la mayor parte del monómero en la reacción, lo cual se atribuye al hecho de que el monómero no es soluble en la fase acuosa, también cuentan con agregados saturados o micelas de tensoactivo (solo si la concentración de tensoactivo es superior a la concentración micelar crítica, CMC), así como la presencia de un iniciador solubilizado y trazas de monómero en la fase acuosa.

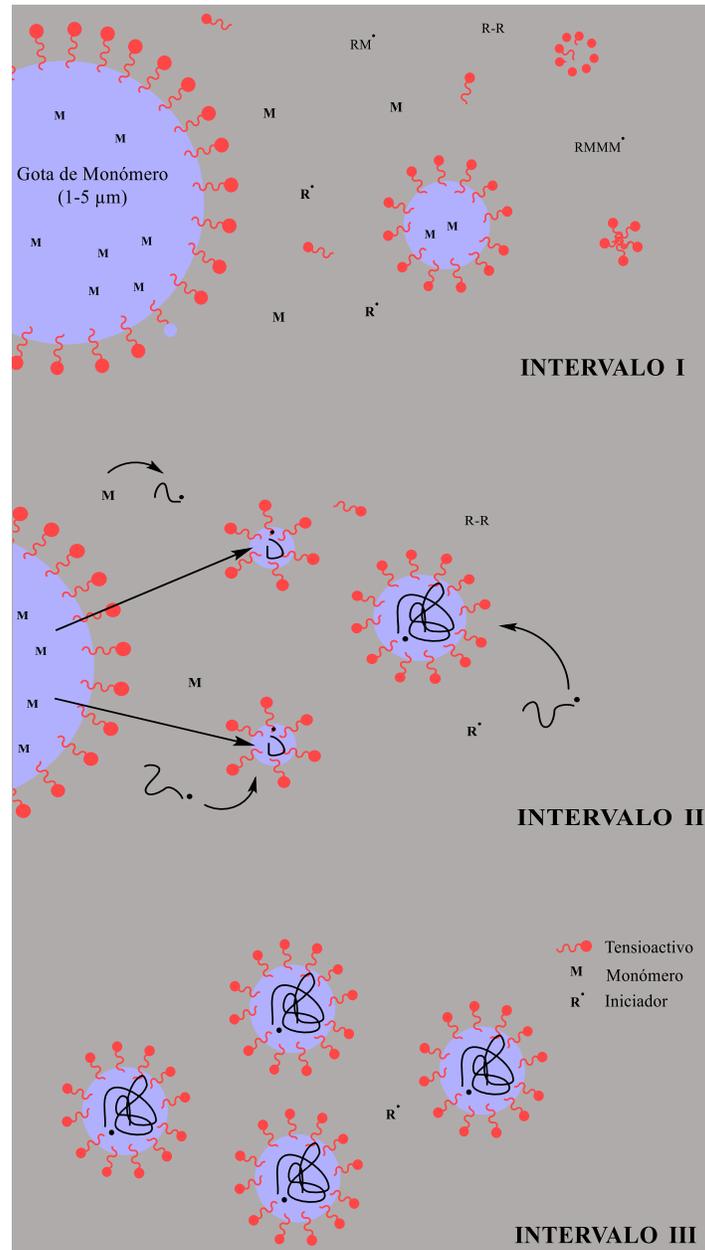


Figura 3. Diagrama esquemático del modelo de nucleación de micelas durante una reacción de polimerización en emulsión convencional según el mecanismo propuesto por Gardon [27, 28].

En la figura 4 se observa la representación esquemática de la velocidad de polimerización, la conversión de monómero y el número de partículas en función del tiempo o conversión durante cada intervalo.

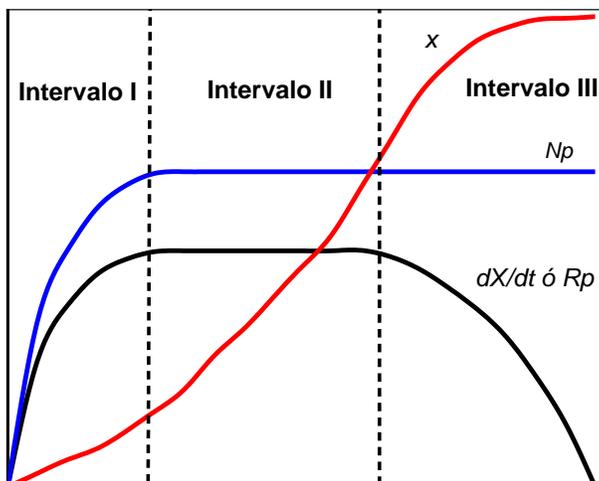


Figura 4. Comportamiento de la velocidad de polimerización (dX/dt ó R_p), la evolución de la conversión (x) y el número de partículas (N_p) en función del tiempo o conversión en una polimerización en emulsión convencional.

Ahora bien, en el intervalo I, el sistema de reacción se caracteriza por monómero disuelto en la fase acuosa, como gotas de monómero (10^{12} - 10^{14} /mL_{agua}) con diámetros de 1 a 5 μm y dentro de micelas de tensoactivo (10^{19} - 10^{21} /mL_{agua}) con diámetros de 5 a 10 nm [28]. La polimerización se inicia mediante la adición de iniciador, como el iniciador no puede interactuar con las gotas de monómero dado a que es insoluble dentro de ellas, la formación de radicales libres inicia en la fase acuosa generando radicales oligoméricos que se forman con el monómero presente en solución, lo que genera una mayor hidrofobicidad de los radicales oligoméricos. Cuando se alcanza una longitud de cadena crítica, estos radicales oligoméricos se vuelven tan hidrófobos que muestran una fuerte tendencia a entrar en las micelas hinchadas con monómero [28] ya que el área superficial de éstas es mucho mayor al área superficial de las gotas de monómero. Cuando el radical entra a la micela hinchada con monómero, inicia la reacción de polimerización y se forma una partícula de polímero. Una vez iniciada la polimerización, el monómero que se consume dentro de las partículas es suministrado por las gotas de monómero por difusión a través de la fase acuosa. Las partículas de polímero formadas se estabilizan mediante la adsorción de tensoactivo disponible, ocasionando que las micelas que no contribuyen a la nucleación de partículas se disuelven para abastecer la demanda de tensoactivo. En este momento se detiene la formación de partículas de polímero y finaliza el intervalo I. Durante esta etapa la velocidad de

polimerización (R_p) (Fig. 4) se incrementa debido a la generación de partículas [29]. Cabe mencionar que la concentración de tensoactivo es el factor principal que controla el proceso de nucleación de partículas. Este período de nucleación de partículas es relativamente corto, sin embargo, controla el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula de los productos de látex [28].

Una vez que se completa el proceso de nucleación de partículas, la concentración de monómero dentro de las partículas se mantiene constante en su concentración de equilibrio [27]. Para que esto sea posible, las partículas toman el monómero que se difunde a través de la fase acuosa desde las gotas de monómero y al no haber micelas, las partículas toman para estabilizarse el tensoactivo que se desorbe de las gotas de monómero. Así, una vez que un radical proveniente del iniciador entra en una partícula e inicia una cadena, esta debe continuar propagándose con el monómero disponible hasta que otro radical entre en la misma partícula. De esta manera, la tasa de terminación de la cadena está realmente controlada por la tasa de entrada de radicales en las partículas, y esto generalmente aumenta la vida útil de las cadenas en crecimiento y, por lo tanto, la longitud de la cadena. Además, debido a que todas las cadenas en crecimiento están ubicadas en partículas diferentes, no pueden terminar entre sí, lo que conduce a una mayor concentración de cadenas en crecimiento. Por otro lado, la R_p se mantiene constante debido a que la concentración de monómero dentro de las partículas se mantiene constante. La etapa de crecimiento de partículas (intervalo II) finaliza cuando las gotas de monómero desaparecen en el sistema de polimerización.

En el intervalo III, la polimerización dentro de las partículas continúa, pero éstas ya no aumentan de tamaño. Como ya no existen gotas que suministren el monómero que se consume durante la polimerización, la concentración de monómero dentro de las partículas disminuye con el tiempo, ocasionando que la velocidad de polimerización constante observada en el intervalo II ya no se puede mantener y la velocidad de polimerización disminuye durante el intervalo III. Al final de la polimerización se obtiene látex con partículas de polímero con diámetro promedio entre ≈ 50 y 600 nm.

En relación con la polimerización en emulsión de terpenos, algunos trabajos se han enfocado principalmente en la homo- y copolimerización de terpenos con monómeros como el estireno

y metil metacrilato. En este sentido, Bhowmick y Sarkar en 2014, obtuvieron polimirceno mediante polimerización en emulsión a 70 °C para tiempos de reacción de 20 h. Los polimircenos obtenidos presentaron pesos moleculares promedio en número del orden de 92,000 Da y una T_g de -73 °C, con una microestructura preferentemente 1,4-*cis/trans* [21]. Después en el 2018, los mismos autores Bhowmick y Sarkar, llevaron a cabo la síntesis de copolímeros basados en β -mirceno mediante polimerización en emulsión. Con el objeto de aumentar la rigidez provocada por la presencia de los dominios hulosos del polimirceno, así como también para incorporar cierta funcionalidad, se sintetizaron hules de poli(mirceno-co-estireno), poli(mirceno-co-itaconato de dibutilo) y poli(mirceno-co-metil metacrilato) a una relación del 70 % en peso de β -mirceno [30]. En el mismo contexto de la polimerización en emulsión de terpenos, el aloocimeno también ha sido exitosamente polimerizado por esta forma. Al respecto, Sahu *et al.*, obtuvieron polialoocimeno mediante polimerización en emulsión con el iniciador redox hidroperóxido de terbutilo (TBHP). A partir de este estudio, identificaron que este politerpeno exhibe una T_g de -17 °C, exhibiendo un peso molecular del orden de 14,200 Da [31]. En el caso particular del *trans*- β -farneseno, su polimerización por emulsión se encuentra prácticamente inexplorada. No obstante, recientemente se reportó la polimerización heterogénea de *trans*- β -farneseno mediante miniemulsión mediada por nitróxidos y utilizando diferentes alcoxiaminas como iniciadores. Se reportan emulsiones estables después de 30 h a 90 °C con tamaños de partículas entre los 300-400 nm. Asimismo, los polifarnesenos obtenidos presentaron valores de M_n en el orden de 35,000-70,000 g/mol con dispersidades entre 2.20-3.29 [32]. De lo anterior, se puede vislumbrar el potencial para la polimerización de *trans*- β -farneseno en emulsión.

3.4. Nanopartículas como refuerzos

Las partículas de refuerzo se incorporan para aumentar propiedades como fuerza, resistencia a la abrasión, estabilidad a los rayos UV y otros rendimientos. Afectan las propiedades mecánicas y viscoelásticas de la matriz polimérica a través de interacciones partícula-polímero y partícula-partícula. El negro de humo, la sílice precipitada, la arcilla y el carbonato de calcio se utilizan generalmente como cargas en la industria del caucho. [33]

El negro de humo es el refuerzo mayormente utilizado en la industria del hule, proporciona a los hules vulcanizados una mayor resistencia de tensión, así como a la resistencia a la abrasión y la degradación por rayos UV. El porcentaje en peso de negro de humo en el hule puede llegar al 50 %. Sin embargo, existen muchos inconvenientes tanto en la producción como en su uso final en los hules. Se produce mediante procesos térmicos que utilizan petróleo o gas natural como materia prima. En los procesos se emiten gases de efecto invernadero y otros contaminantes, y en los productos de hules desechados como los neumáticos, puede ser potencialmente dañino si se lixivia al medio ambiente además de ser considerado un compuesto cancerígeno y peligroso [34]. Recientemente, se han llevado a cabo intentos para limitar el uso del negro de humo en compuestos de hule debido a su alto costo, naturaleza no biodegradable, origen no renovable y peligros de contaminación. Se han reportado en los últimos años nanomateriales como candidatos potenciales para el refuerzo de elastómeros, incluidos: nanoarcillas, nanotubos de carbono, grafeno, nanofibras y nanocristales de celulosa (NCC y NFC) [33].

Los materiales de base biológica han atraído un inmenso interés por la investigación en los últimos años debido a su gran potencial para producir una gran variedad de productos de alto valor con bajo impacto en el medio ambiente. La abundante disponibilidad de biomasa vegetal y las propiedades mecánicas superiores de la celulosa hicieron de la nanocelulosa, incluidos los NCC y las NFC, un material de refuerzo deseable para los nanocompuestos poliméricos. La celulosa es un polisacárido de cadena lineal, se forma por la unión de moléculas de β -glucosa mediante enlaces β -1,4-O-glucosídico (Fig. 5).

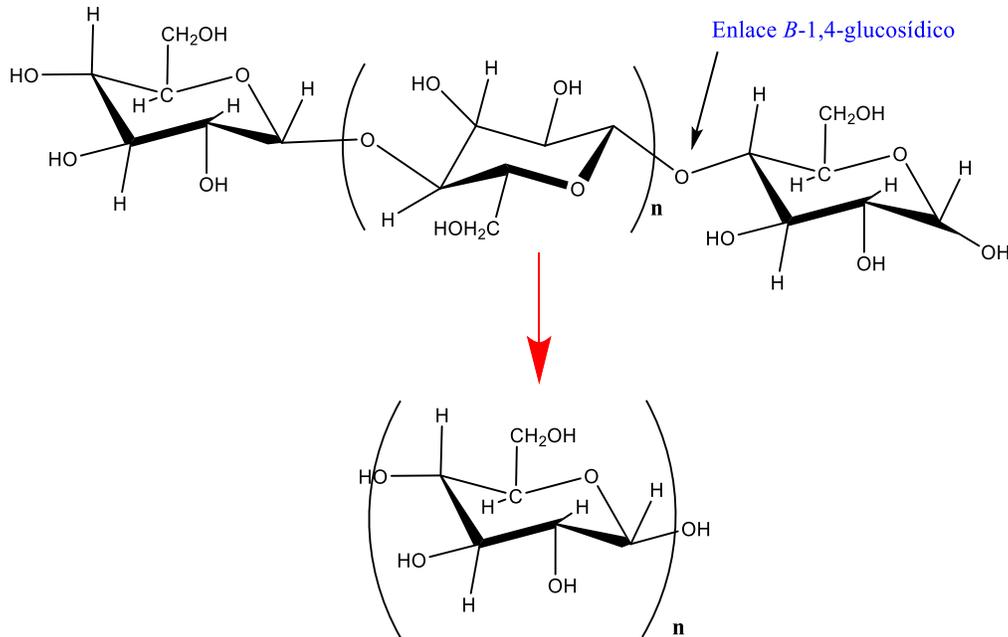


Figura 5. Estructura de la celulosa [35].

Es por ello que el uso de nanopartículas de celulosa como bio-refuerzo representan una oportunidad única como rellenos de refuerzo para hules, ya que estos materiales son de base biológica y su suministro es prácticamente inagotable. La incorporación de nanocelulosa (NCC y NFC) en matrices poliméricas generalmente conducen a nanocompuestos basados en polímeros con propiedades mecánicas y de barrera más altas que el polímero puro o los compuestos convencionales [36]. Los NCC y las NFC tienen una gran área superficial y una alta relación de forma, por lo cual son ideales para la transferencia de tensiones y, por tanto, para el refuerzo. También cuentan con alta resistencia y módulo, y una estructura química de superficie que se puede adaptar para promover una fuerte unión interfacial a diferentes matrices poliméricas. Las superficies nativas de los NCC y las NFC consisten en muchos grupos hidroxilo, que son responsables de su fuerte naturaleza hidrófila; lo que provoca un desafío para incorporarlos en polímeros hidrófobos y lograr una fuerte unión partícula-polímero. En tales situaciones, se requiere la funcionalización superficial en la nanocelulosa para unir grupos funcionales que puedan interactuar con los polímeros [34].

La superficie reactiva de grupos laterales -OH de la nanocelulosa facilita el injerto de otras especies para obtener diferentes propiedades superficiales (funcionalización de superficie).

La funcionalización superficial controla la dispersión dentro de matrices poliméricas y la resistencia de adhesión partícula-partícula y matriz-partícula.

3.4.1. Nanocristales de celulosa (NCC)

Los NCC se consideran una nueva clase de nanomateriales con muchas propiedades atractivas, se han posicionado como materiales prometedores para el desarrollo de una sociedad sostenible, debido a sus características y propiedades, por ejemplo, su alta relación de forma (5–10 nm de ancho, 100–200 nm de longitud), alta cristalinidad (54–88%), baja densidad específica de aproximadamente 1.5 a 1.6 g/cm³, disponibilidad, renovabilidad, biocompatibilidad, alta superficie en el orden de 50 a 70 m²/g, y propiedades mecánicas únicas [37]. Estas propiedades hacen que los NCC se conviertan en candidatos para reforzar las matrices poliméricas y mejorar las propiedades mecánicas, de barrera, ópticas y térmicas. Varios trabajos han abordado la mejora de las propiedades funcionales de los biopolímeros mediante la adición de nanopartículas de celulosa con el objetivo de reemplazar los polímeros sintéticos utilizados actualmente por materiales renovables.

El proceso utilizado para la obtención de NCC es la hidrólisis ácida de las pulpas de plantas y madera; en este proceso se hidroliza la celulosa (eliminando las partes amorfas y liberando las microfibrillas en los defectos) para producir nanocristales de celulosa en forma de varilla. El ácido sulfúrico es el ácido más utilizado para el aislamiento de los NCC, este proceso introduce grupos semi-éster de sulfato en la superficie de los NCC que estabilizan las suspensiones coloidales en medio acuoso. Es importante destacar que la producción industrial de NCC es un proceso relativamente ecológico, ya que el material de partida es renovable, el ácido puede reciclarse y los azúcares degradados pueden separarse para la producción de biocombustibles [38, 39].

En comparación con otras nanocelulosas, los NCC se destacan por su estructura rígida, resistencia, naturaleza anfifílica, pureza química, propiedades ópticas, capacidad de re-dispersarse completamente del polvo seco y, sobre todo, el hecho de que pueden producirse de manera uniforme y reproducible [38].

3.4.2. Nanofibras de celulosa (NFC)

El uso de fibras naturales como bio-refuerzo en matrices poliméricas como el hule es un área actualmente estudiada debido a las propiedades como biodegradabilidad, reciclabilidad, alta relación de forma, menor toxicidad, alto módulo, bajo costo, entre otras [33].

Las nanofibras a diferencia de los nanocristales de celulosa contienen regiones de celulosa amorfa que unen los cristales de celulosa para formar redes de fibra largas y flexibles con un diámetro de fibrilla similar o mayor que los NCC. La longitud de las NFC es difícil de definir debido a la estructura de la red y rara vez se informa [40].

En el 2012 Visakh, P. M., *et al.*, reforzaron caucho natural (NR) con nanofibras de celulosa (NFC) derivada de la pulpa de bambú por medio de un mezclado físico. La incorporación se realizó mediante un masterbatch del polímero y las nanopartículas, seguido de un mezclado en molino de rodillos con los agentes de vulcanización para después obtener láminas vulcanizadas mediante moldeo por compresión. Se reportó un incremento en la resistencia a la tracción de aproximadamente 9.21 MPa para el NR puro (blanco) a 17.8 MPa para el compuesto con 10 % en peso de NFC y con un módulo de 1.7 MPa a 3.8 MPa. De igual manera el NR reforzado con NFC mostró una mayor resistencia a los disolventes [41].

En 2013 Trovatti, E., *et al.*, sintetizaron nanocompuestos a base de caucho natural (NR) reforzados con nanofibras de celulosa bacteriana (BC) y nanofibras de celulosa bacteriana recubierta con poliestireno (BCPS). Se utilizó PS para compatibilizar el BC con el NR hidrófobo para mejorar la adhesión interfacial y la dispersión de BC. El sistema se vulcanizó utilizando agentes de azufre. Se demostró que tanto BC como BCPS aumentan el módulo de tracción y la resistencia de los nanocompuestos de hule. El módulo de almacenamiento de los compuestos se incrementó significativamente después de incorporar BC o BCPS [42].

3.5. Nanocompuestos poliméricos basados en nanocristales y nanofibras de celulosa (NCC y NFC)

Actualmente, existe un creciente interés en la preparación de nanocompuestos con partículas rígidas de tamaño nanométrico. El concepto de usar nanocompuestos se origina tanto desde el punto de vista de la determinación de propiedades fundamentales, como del desarrollo de nuevos materiales para satisfacer una amplia variedad de aplicaciones. En diversos trabajos se ha estudiado la mejora de las propiedades funcionales de los biopolímeros mediante la adición de nanopartículas celulósicas, con el objetivo de reemplazar los polímeros sintéticos utilizados actualmente por materiales renovables [43].

El refuerzo de los polímeros con la adición de las nanopartículas de celulosa (NCC y NFC) resulta en un enfoque atractivo desde una perspectiva sostenible porque estos elementos de refuerzo son neutros en carbono, sostenibles y renovables. Los nanocompuestos cuentan con el potencial para contrarrestar varios inconvenientes que están presentes en los polímeros, tales como propiedades de baja barrera, baja estabilidad térmica, envejecimiento o deterioro físico y baja tenacidad a la fractura. Hasta ahora, las nanopartículas de celulosa se han dispersado con éxito en polímeros polares como el poli (alcohol vinílico) (PVOH) simplemente mezclando dispersiones acuosas de nanocelulosa con soluciones acuosas de polímero. Por el contrario, la mayoría de los polímeros de uso común como el poliestireno (PS), el tereftalato de polietileno (PET), el polibutadieno (PB) o el polipropileno (PP) son hidrófobos, y se ha demostrado que la nanocelulosa no modificada es notoriamente difícil de dispersar en estas matrices apolares debido al carácter hidrofílico de la celulosa. En estos escenarios se produce una interacción interfacial ineficiente entre el relleno y la matriz, junto con los efectos de agregación.

Recientemente en 2019 Butron, Amaia. *et al.* reforzaron el poli (etileno brasilato) (PEB) con nanocristales de celulosa (NCC) con el objetivo de mejorar su estabilidad térmica y sus propiedades mecánicas. Ellos observaron que la adición de NCC (aproximadamente 2.5 % en peso) mejora las propiedades mecánicas, incluyendo el módulo de Young, el límite elástico, el esfuerzo y deformación en la ruptura. De igual forma se percataron que con contenidos altos de NCC, los NCC no logran una dispersión uniforme y esto da lugar a una red de filtración rígida, resultante de la fuerte interacción entre ellos. Finalmente, la presencia

de PEB afectó ligeramente la estabilidad térmica de los NCC, reduciendo su temperatura de degradación a aproximadamente 250 °C [40].

Zhang, C. *et al.*, utilizaron NCC extraídos de la pulpa de pino del sur como agente de refuerzo en una matriz de caucho natural (NR). Los nanocompuestos NR/NCC se prepararon mediante un método de mezcla y colada de solución. La adición de NCC aumentó la resistencia a la tracción y el módulo en los nanocompuestos que fue del 38% y 433%, respectivamente, y estuvo acompañado por una caída del 16% en la elongación a la ruptura [37]. Además de la pulpa de pino, también se ha estudiado la cáscara de soja como fuente de materia prima para la producción de NCC, tal y como se expone en el trabajo de Flauzino, Neto., *et al.*, donde demostraron que al agregar solo 2.5 % en peso de NCC utilizando caucho natural como matriz, el módulo de almacenamiento a 25 °C del nanocompuesto fue aproximadamente 21 veces mayor que el de la matriz NR pura [36].

Por otra parte, Parambath Kanoth, B., *et al.*, sintetizaron nanocompuestos a partir de NCC químicamente funcionalizados con tioles. Los NCC sirvieron como agentes de refuerzo y reticulación en la matriz de NR. Los NCC se prepararon a partir de algodón, y los grupos mercapto reticulables se introdujeron en la superficie de los NCC por esterificación (m-NCC). En comparación con el NR puro y los nanocompuestos reforzados con NCC no modificados, los nanocompuestos NR/m-NCC con 10 % en peso de m-NCC mostraron un aumento de 2.4 veces en la resistencia a la tracción, un aumento de 1.6 veces en la falla por deformación y un aumento de 2.9 veces en la tenacidad [44].

En 2019, Sinclair, A. *et al.*, estudiaron SBR (caucho de butadieno-estireno) reforzado con NFC prístinas y funcionalizadas, la funcionalización de las NFC se realizó mediante la reacción de esterificación utilizando cinco reactivos diferentes. Las pruebas mecánicas mostraron que las NFC (prístinas o funcionalizadas por igual) presentaron una eficiencia de refuerzo mucho mayor que el negro de humo. Las NFC funcionalizadas demostraron un refuerzo más fuerte que las NFC prístinas debido a la mejor dispersión del primero en la matriz SBR y la unión covalente con las cadenas de hule. Adicionalmente, se redujo el factor de amortiguamiento o pérdida (damping factor) de todos los nanocompuestos, con las NFC funcionalizadas causando mayores disminuciones debido a sus áreas de superficie más

grandes (mejor dispersión) y restricciones más fuertes en la movilidad de la cadena que las NFC prístinas. La resistencia a los solventes por parte del hule también mejoró después de incorporar las NFC debido al efecto barrera de las nanofibras y al movimiento de cadena restringido [34].

Dominic C.D., M., *et al.*, en 2020 evaluaron la eficiencia del refuerzo de las NFC en una matriz de caucho natural (NR), los resultados demostraron que la incorporación de las nanofibras mejoró significativamente las propiedades de procesamiento y rendimiento, se reportó mayores propiedades de resistencia a la tracción (de 20.38 MPa a 22.78 MPa) y resistencia al desgarro (de 33.12 a 40.77) a una concentración de NFC de 2 phr [33].

Cabe hacer mención que, de manera general se obtiene una mejora del módulo de tracción de los polímeros tras la adición de partículas rígidas que tienen un área superficial grande para interactuar con la matriz. El refuerzo mecánico depende en gran medida de la compatibilidad matriz-refuerzo en tanto que las interacciones interfaciales bajas producen cavidades en la interfaz, disminuyendo la elongación a la ruptura del nanocompuesto resultante [43].

3.6. Modificación superficial de nanocristales y nanofibras de celulosa (NCC y NFC) por tratamiento con plasma

Para ciertas aplicaciones como el refuerzo mecánico de materiales poliméricos, las nanopartículas de celulosa tienen algunos inconvenientes, por ejemplo, una compatibilidad limitada con matrices no polares, son de naturaleza hidrofílica, lo que dificulta alcanzar una mezcla uniforme dentro de las resinas hidrófobas, lo que da como resultado una eficiencia de refuerzo insuficiente. Cuando las nanopartículas de celulosa se mezclan con matrices poliméricas, los fuertes enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares entre los numerosos grupos hidroxilo conducen a la autoasociación de estas nanopartículas, lo que resulta en estructuras agregadas que limitan su potencial de refuerzo. Además, cuando se mezclan con polímeros a base de petróleo (que a menudo son hidrófobos), su alta hidrofilia crea un desajuste entre la matriz y el elemento de refuerzo, lo que produce una mala adhesión entre ambos componentes individuales [43]. Para superar estos desafíos, se han estudiado

técnicas para la modificación de la superficie de nanopartículas de celulosa, entre ellas, por ejemplo, la polimerización inducida por plasma como una alternativa para la modificación superficial de las nanopartículas de celulosa con el fin de mejorar su adhesión con diferentes matrices poliméricas

La polimerización inducida por plasma es un método simple, eficiente y replicable en el que se deposita una capa nanométrica de polímero en la superficie de las nanopartículas, lo que ajusta significativamente la química de su superficie. Este método aprovecha la propiedad del plasma para inducir cambios en la superficie de un material. El principio de esta técnica es la ionización de moléculas y la generación de radicales libres a través de la descarga luminiscente eléctrica. Las especies iniciadoras de la polimerización se forman en la superficie que entran en contacto con el plasma, y el mecanismo de crecimiento de las cadenas poliméricas es a través de la polimerización por crecimiento de cadena de radicales libres, por lo tanto, hay una amplia gama de monómeros disponibles para este tipo de modificación. Aunque esta técnica se ha utilizado ampliamente para modificar la superficie de los polímeros, durante los últimos años también se ha utilizado ampliamente para cambiar la química de la superficie de nanopartículas como las nanofibras de celulosa, las nanofibras de carbono y las plaquetas de grafeno, óxido de zinc, nanoarcillas y nanopartículas de óxido de titanio [45].

El tratamiento con plasma de la celulosa se ha estudiado intensamente para la industria textil y del papel y otros campos, para diferentes propósitos como limpieza, esterilización, activación, mayor hidrofiliidad o hidrofobicidad. El tratamiento con plasma puede cambiar las características de la superficie y los materiales, como la biocompatibilidad y las propiedades mecánicas/químicas. En particular, la modificación de la energía superficial de los materiales puede mejorar la resistencia de adhesión, las propiedades de la superficie y el revestimiento, y la biocompatibilidad [46, 47].

En este sentido, Gaiolas, C. *et al.*, injertaron químicamente terpenos naturales (limoneno y mirceno) en láminas de celulosa usando plasma al vacío, modificaron el sustrato de celulosa de altamente hidrófilo a hidrófobo [48].

Por su parte, en 2019 Alanis, A., *et al.*, llevaron a cabo la modificación superficial de nanocristales de celulosa a través de la polimerización inducida por plasma con tres monómeros diferentes: estireno, ϵ -caprolactona y *trans*- β -farneseno. Se demostró que esta técnica permite una modificación superficial exitosa, produciendo una funcionalización homogénea que no altera la forma de varilla de los nanocristales, y por tanto su comportamiento anisotrópico. De igual forma se probó la aplicación de los nanocristales modificados como un aditivo de refuerzo en una matriz de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), y se observó que la incorporación de NCC modificados en la matriz de ABS incrementó en un 114% la resistencia al impacto en comparación con el ABS sin NCC. Por otro lado, el ABS cargado con nanocristales no modificados (ABS/NCC), también exhibió una mayor resistencia al impacto que el material de referencia, pero solo en un 34%. La morfología original no se vio alterada y se mejoró su compatibilidad con la matriz polimérica [45].

IV. CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA

Esta propuesta contribuirá a la generación de conocimiento de frontera, a través de la obtención y caracterización de nanocompuestos sustentables basados en homopolímeros concebidos vía polimerización en emulsión por radicales libres y en solución por coordinación a partir del monómero de origen renovable *trans*- β -farneseno, y reforzados con nanopartículas de celulosa modificadas superficialmente por polimerización por plasma. Se pretende que con la incorporación de la nanocelulosa y evaluando sistemas vulcanizados se observe un incremento en el desempeño mecánico y térmico del polifarneseno.

V. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar homopolímeros basados en un monómero de origen renovable *trans*- β -farneseno, así como emplear estructuras de nanocristales y nanofibras de celulosa modificadas superficialmente por plasma como bio-refuerzos, para obtener nanocompuestos en un entorno sustentable.

5.1. Objetivos particulares

1. Efectuar la síntesis de polifarneseno utilizando el sistema catalítico Ziegler-Natta ternario a base de $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{DMDCS}$ en régimen CCTP con el objeto de obtener distribuciones de pesos moleculares monomodales, altos pesos moleculares en el orden de 1,300,000 g/mol y alta microestructura *cis*-1,4.
2. Efectuar la síntesis de polifarneseno a través de un sistema en emulsión vía radicales libres utilizando persulfato de amonio como iniciador, con la intención de obtener otra matriz politerpénica de referencia, la cual difiera en la microestructura *cis*-1,4, así como en los pesos moleculares y su distribución.
3. Realizar la modificación superficial de los NCC y las NFC mediante la técnica de polimerización por plasma con el monómero de *trans*- β -farneseno, para brindarles una mejor capacidad de interacción con las respectivas matrices de polifarneseno.
4. Preparar los nanocompuestos de polifarneseno con NCCM y NFCM empleando las concentraciones 2, 3, 6 y 12 % en peso.
5. Demostrar la modificación superficial por plasma de los NCC y las NFC a través de las técnicas de XPS, XRD, TGA, FTIR, SEM y TEM.
6. Efectuar el estudio de los polifarnesenos mediante las técnicas de GPC, ^1H RMN, ^{13}C RMN y DLS.

7. Evaluar el desempeño mecánico y térmico de los nanocompuestos empleando las técnicas de DMA, TGA, evaluación reológica, pruebas de resistencia a la tensión y dureza y poder establecer el efecto de la incorporación de las estructuras celulósicas.

VI. HIPÓTESIS

Se sugiere que la incorporación física de estructuras de nanocristales (NCC) y nanofibras de celulosa (NFC) modificadas superficialmente por el método de polimerización por plasma con el monómero precursor *trans*- β -farneseno, en la matriz polimérica de polifarneseno, permitirá el mejoramiento de propiedades mecánicas y térmicas debido a una adecuada interacción entre las fases (cambio en la química superficial de las nanopartículas) y a las características propias de la nanocelulosa.

VII. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

7.1. Reactivos y solventes empleados

El *trans*- β -farneseno grado reactivo con una pureza >99% se adquirió de AMRYS y fue destilado en presencia de sodio metálico (Na). Los nanocristales de celulosa (NCC) fueron proporcionados por CelluForce, con una densidad de 0.7 g/cm³, un área superficial de 550 m²/g y dimensiones de 7.5 nm de diámetro por 150 nm de longitud. Las nanofibras de celulosa (NFC) fueron proporcionadas por Exilva al 10% en peso en agua. El versatato de neodimio 40 (NdV₃) grado reactivo (0.54 M en hexano) fue provisto por SOLVAY y se utilizó tal como se recibió. El hidruro de diisobutil aluminio (DIBAH) (1 M en hexano) y el dimetil dicloro silano (Me₂SiCl₂) (pureza >99.5%) de grado reactivo fueron adquiridos de Sigma Aldrich. El ciclohexano grado industrial fue adquirido de Delta Reactory. Los reactivos utilizados para la vulcanización como el óxido de zinc (ZnO), ácido esteárico, N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS) y azufre (S) se adquirieron de Suministro de Especialidades, SA de CV y se usaron tal como se recibieron.

Para la polimerización por emulsión se utilizó *trans*- β -farneseno (99%) de la empresa AMRYS como se mencionó previamente y se eliminó el inhibidor, agitando con una solución de NaOH 2(M). El dodecilsulfato de sodio (SDS, 99%) se adquirió de Analytyka, y se utilizó tal como se recibió. El persulfato de amonio (APS, 98%) y el bicarbonato de sodio (NaHCO₃, 99%) se obtuvieron de Jalmek. Todos los demás productos químicos fueron productos comerciales de grado reactivo y se usaron tal como se recibieron sin purificación adicional. Se usó agua desionizada (DI) para todas las polimerizaciones llevadas a cabo en emulsión.

7.2. Purificación de disolvente y monómeros

Todas las reacciones fueron realizadas en condiciones de atmósfera inerte (argón), desde la purificación de los monómeros y el disolvente.

7.2.1. Purificación de ciclohexano

Se utilizó ciclohexano grado industrial, el cual fue lavado tres veces con ácido sulfúrico (H₂SO₄) en un embudo de separación de 2 L, adicionando ~100 mL de ácido por litro de

disolvente, enseguida el disolvente se lavó tres veces con una solución alcalina de NaOH al 2 M, posteriormente se lavó con agua destilada, hasta obtener un pH neutro (7). Después se almacenó en un recipiente con volumen de 20 L, al cual se le agregaron 100 g de CaCl₂ dejándolo reposar por 12 h, para absorber el exceso de agua. Transcurridas las 12 h el disolvente se traspasó a un matraz bola de 5 litros el cual contenía 30 g de hidruro de litio y aluminio (LiAlH₄), poniéndolo en reflujo por tres horas. El solvente se destiló y se dejó reposar durante 12 h, después se puso en reflujo por tres horas con hojuelas de sodio metálico (Na), finalmente se destiló y almacenó bajo atmósfera inerte.

7.2.2. Purificación de *trans*-β-farneseno

La purificación del *trans*-β-farneseno se llevó a cabo a través de una columna Vigreux (Fig. 6) con el objetivo de remover cualquier traza de humedad que pudiera afectar la reacción. Para la destilación se utilizó sodio metálico y se dejó en agitación 2 h antes de su destilación. La destilación duró aproximadamente 5 h, se realizó con calentamiento y aplicando vacío, y una vez recuperado el monómero destilado se procedió a la desactivación del sodio con metanol, el monómero recuperado se almacenó en atmosfera inerte de N₂ para su posterior uso.

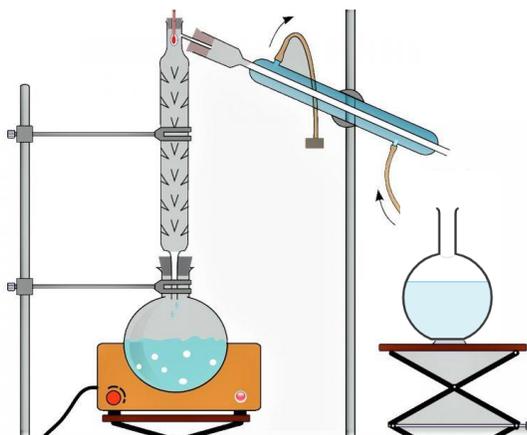


Figura 6. Columna Vigreux adaptada para el proceso de destilación de laboratorio.

7.3. Modificación superficial por plasma de las nanopartículas de celulosa: nanocristales de celulosa (NCC) y nanofibras de celulosa (NFC)

Se llevó a cabo la modificación de la superficie de las nanopartículas de celulosa mediante la modificación superficial por plasma utilizando como unidad monomérica el *trans*- β -farneseno para obtener politerpeno.

La modificación se realizó con el fin de mejorar la dispersión y compatibilidad con matriz polimérica (hidrófoba), demostrando al mismo tiempo la versatilidad de la técnica de modificación inducida por plasma. En la polimerización inducida por plasma, un fuerte campo eléctrico ioniza y excita moléculas y radicales, que luego bombardean la superficie de las nanopartículas, induciendo el crecimiento de cadenas en la superficie a través de la deposición de plasma. En la Figura 7 se muestra una representación del reactor de plasma utilizado para la modificación de la superficie, el cual consta con 3 partes principales.

1. Cámara de reacción: un matraz de vidrio donde tiene lugar la reacción, conectado a un evaporador rotatorio (que actúa como puente entre los múltiples componentes del reactor y como sistema de agitación).
2. Sistema de suministro de gas monómero: un tubo Schlenk que contiene el monómero, conectado al cuerpo principal del evaporador rotatorio a través de una manguera y una válvula de gas regulada. El flujo de monómero se obtiene como resultado del vacío en el sistema (adquirido con una bomba de vacío conectada al evaporador rotatorio).
3. Sistema de excitación eléctrica: el campo electromagnético se obtiene gracias a un hilo de cobre, que actúa como electrodo, en-rollado alrededor del matraz de vidrio con un extremo conectado a un generador de radiofrecuencia (Advance Energy RFX600/13.56 MHz).

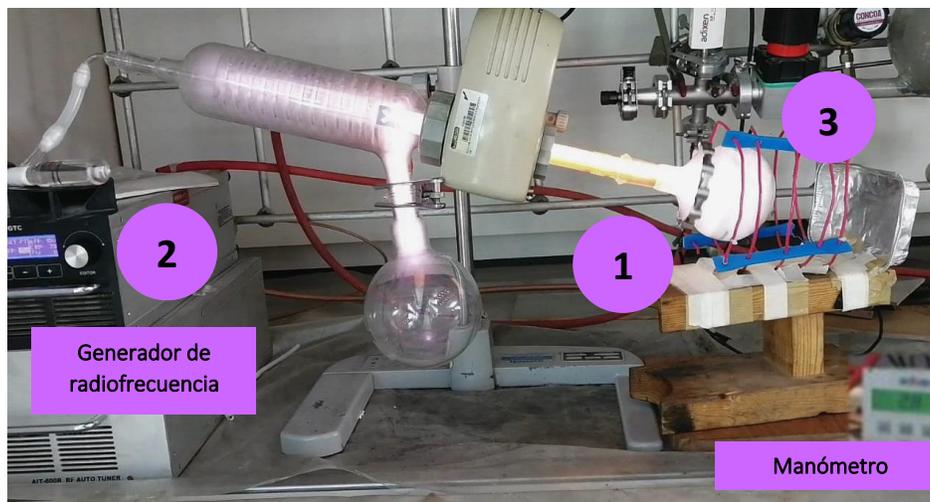


Figura 7. Reactor de plasma utilizado para llevar a cabo la modificación superficial de las nanopartículas de celulosa.

Por cada modificación tanto de las NFC como de los NCC se utilizaron 2 g, los cuales se introdujeron a la cámara de reacción, el matraz previamente sellado fue sometido a vacío hasta alcanzar una presión estable de 1.5×10^{-1} mbar.

Una vez lograda la presión base, se introdujo el monómero correspondiente (*trans*- β -farneseno) y se dejó fluir hasta alcanzar una presión estable en el interior del reactor. Posteriormente, se indujo la fuente de plasma con el generador de radiofrecuencia (13,56 MHz a una potencia de plasma de 150 W). Las nanopartículas se trataron en las condiciones establecidas anteriormente durante 60 minutos. Finalmente, transcurrido el tiempo establecido se apagó el generador de plasma y el sistema se despresurizó. Las nanopartículas fueron removidas de la cámara de reacción y almacenadas en viales de vidrio para su posterior caracterización.

7.4. Síntesis de polifarneseno polimerizado en solución vía coordinación (PFA1)

La polimerización por coordinación se llevó a cabo en un reactor bajo atmósfera de nitrógeno a 65 °C y 150 rpm. De igual forma todo el material utilizado durante la reacción fue acondicionado con el fin de evitar cualquier contaminante. Para dar inicio a la polimerización se utilizó un sistema catalítico Ziegler Natta ternario a base de $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{DMDCS}$ (Fig. 8) con una relación molar de 1/25/1 respectivamente. La activación del sistema catalítico se

realizó en atmósfera inerte a temperatura ambiente, se añadió a un vial de 30 mL el co-catalizador de Al, y posteriormente se agregó gota a gota el catalizador de NdV_3 con el fin de iniciar la alquilación, manteniéndolos en agitación durante 5 min. Transcurrido este periodo, se añadió el DMDCS (cloración), y se mantuvo en agitación por un periodo de 30 min (tiempo de envejecimiento) a temperatura ambiente, dando lugar a la formación de la especie activa.

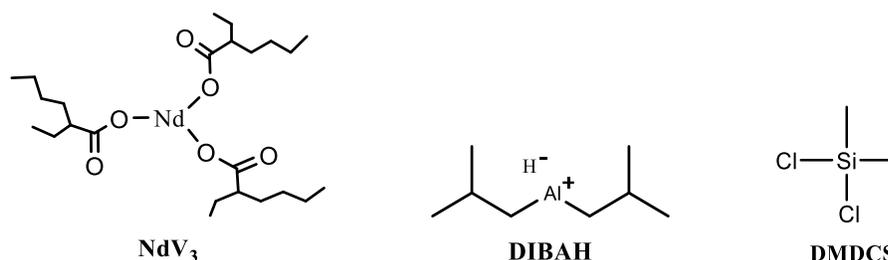


Figura 8. Componentes del catalizador ternario tipo Ziegler Natta a base de neodimio (Nd).

Una vez transcurrido el tiempo de envejecimiento, la especie activa se añadió al reactor de 1 L, el reactor previamente fue cargado con 520 g de ciclohexano y 65 g de monómero (relación monómero/solvente de 8:1) con una temperatura de 65 °C. La reacción se mantuvo bajo agitación constante a 150 rpm hasta alcanzar una alta conversión. Durante este periodo la conversión de la polimerización se monitoreó cada 60 minutos gravimétricamente.

Transcurrido el periodo de polimerización, se terminó la reacción añadiendo metanol al reactor y finalmente se añadieron 0.5 mL de una solución de Irganox 1076 en metanol al 0.5 % p/p como antioxidante para proteger el polímero de posteriores reacciones de degradación. Posteriormente se almacenó el material obtenido de la reacción en recipientes de 1 L.

Cabe hacer mención que se llevaron a cabo un total de 9 reacciones de polimerización en el reactor de 1 litro con el fin de obtener aproximadamente 500 g de polifarneseno.

7.5. Síntesis de polifarneseno polimerizado en emulsión vía radicales libres (PFA2)

La polimerización en emulsión iniciada con persulfato de amonio (APS) de *trans*- β -farneseno se realizó en un reactor de acero inoxidable a 75 °C a presión atmosférica y 750

rpm. Se usó dodecilsulfato de sodio (SDS) como tensoactivo y se usó bicarbonato de sodio como buffer. Todos los componentes de la formulación fueron adicionados completamente al reactor desde el inicio de la reacción.

La polimerización se llevó a cabo de acuerdo con la formulación mencionada en la Tabla 2. El procedimiento general seguido para la polimerización en emulsión fue el siguiente, en primer lugar, se preparó una solución micelar que contenía: tensoactivo (SDS), agua desionizada (DI) y buffer (bicarbonato de sodio, NaHCO_3), y se mantuvo en agitación para dar paso a la formación de micelas [21]. A continuación, se añadió el monómero *trans*- β -farneseno y se desgasificó el reactor con ciclos de nitrógeno-vacío y se estabilizó a una temperatura de 75 °C. Finalmente, se añadió el iniciador (APS) a la mezcla para dar inicio a la reacción de polimerización.

Tabla 2. Componentes para la polimerización en emulsión iniciada con persulfato de amonio.

Ingredientes	Cantidad (phr) ^a
Monómero	100
Agua desionizada (DI)	250
Dodecil sulfato de sodio (SDS)	2
Persulfato de amonio (APS)	3
Bicarbonato de sodio (NaHCO_3)	0.3

^a Partes por cien de hule

La reacción se monitoreó cada 60 minutos por gravimetría durante 13 horas hasta alcanzar una alta conversión. Transcurrido el tiempo de polimerización, se detuvo la reacción y el material polimérico se coaguló con un exceso de etanol y con agitación continua (Fig. 9). Se obtuvo polifarneseno (PFA2) y se secó en un horno de vacío durante 24 h. Se realizaron un total de 5 reacciones con el fin de obtener 500 g de polifarneseno para llevar a cabo la formulación con los agentes de vulcanización (sección 7.6). Es importante mencionar, que el polifarneseno producto de la polimerización en emulsión, presentó una parcial reticulación debido a las altas temperaturas de reacción, lo cual fue suficiente para impedir la determinación de los pesos moleculares. No obstante, el material con una consistencia hulosa mostró un comportamiento preferentemente plástico al aplicarle algún esfuerzo (ver Fig. 9b)

y fue capaz de ser completamente procesable tanto en la cámara de mezclado interno para su formulación, como así también en la preparación de placas a una temperatura de 160 °C.

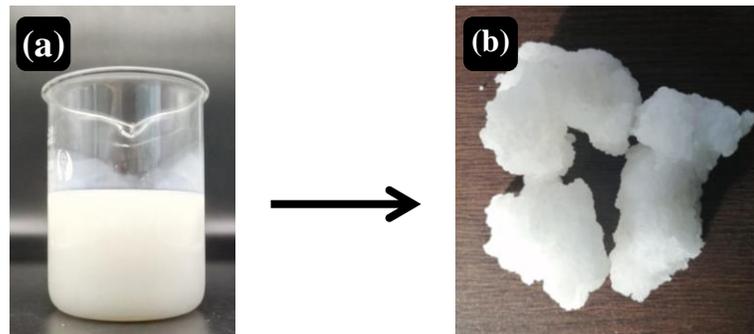


Figura 9. (a) Látex de polifarneseno obtenido por emulsión vía radicales libres a 75 °C y 750 rpm y (b) polifarneseno obtenido después del coagularse con etanol y secado a vacío durante 24 h.

7.6. Preparación de los nanocompuestos (polifarneseno/nanopartículas de celulosa)

Se incorporaron las nanopartículas de celulosa modificadas superficialmente (NCCM y NFCM, respectivamente) a la matriz de polifarneseno (PFA1 y PFA2) en solución de ciclohexano a distintas concentraciones de 2, 3, 6 y 12 % en peso (Fig. 10) y se trataron mediante sonicación durante 15 minutos con una amplitud de 30 % con la finalidad de promover una mejor dispersión de las nanopartículas. La incorporación de las nanopartículas en la matriz de PFA1 se realizó directamente, dado que el polímero se obtuvo en solución de ciclohexano. Por otra parte, la incorporación de las nanopartículas de celulosa al PFA2 implicó la preparación de un masterbatch para cada concentración de nanopartículas de celulosa, que finalmente se agregó al PFA2 en la cámara de mezclado interno. Cuyo procedimiento se detalla más adelante.



Figura 10. Nanocompuestos de polifarneseno reforzado con nanopartículas de celulosa (NCCM y NFCM) a diferentes concentraciones.

Una vez obtenidos los nanocompuestos a distintas concentraciones se precipitaron con un exceso de metanol y se secaron a vacío durante 24 horas.

Para llevar a cabo la mezcla de los componentes requeridos para la vulcanización y los nanocompuestos (incluyendo el testigo de PFA1 y PFA2) se utilizaron dos métodos diferentes.

Los nanocompuestos obtenidos por polimerización en solución por coordinación (PFA1) se mezclaron y formularon en un molino de rodillos (de Delta Reactory) de acuerdo con la fórmula reportada en la Tabla 3, específicamente, el nanocompuesto se pasó primero a través de un molino de rodillos a una distancia de rodillos de aproximadamente 5 mm; a continuación, la distancia del rodillo se amplió para mezclar óxido de zinc (ZnO) y ácido esteárico, los cuales se agregaron lentamente uno a la vez hasta mezclarse completamente, posterior a esto, se agregó el acelerante N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS) y azufre (S), y se mezclaron completamente hasta que el nanocompuesto presentó un aspecto homogéneo. Todo el proceso de mezcla se llevó a cabo a 60 °C [49]. Para el caso de la formulación (Tabla 3) de los nanocompuestos obtenidos por polimerización en emulsión por radicales libres (PFA2), se utilizó un mezclador interno (Brabender) a una velocidad de 30 rpm y 90 °C, los componentes se agregaron en el mismo orden que en el caso del PFA1.

En total se obtuvieron 18 nanocompuestos con distintas concentraciones de nanopartículas de celulosa modificadas (NCCM y NFCM) de acuerdo con la Tabla 3.

Tabla 3. Formulación de compuestos de polifarneseno (PFA) con nanocristales de celulosa (NCCM) y nanofibras de celulosa (NFCM) modificados.

Muestra (ID)	NCCM (% p/p)	NFCM (% p/p)	ZnO (phr)	Ácido esteárico (phr)	CBS (phr)	Azufre (S) (phr)
PFA1 BCO	-	-	5	2	0.8	2
PFA1-NCCM2%	2	-	5	2	0.8	2
PFA1-NCCM3%	3	-	5	2	0.8	2
PFA1-NCCM6%	6	-	5	2	0.8	2
PFA1-NCCM12%	12	-	5	2	0.8	2
PFA1-NFCM2%	-	2	5	2	0.8	2
PFA1-NFCM3%	-	3	5	2	0.8	2
PFA1-NFCM6%	-	6	5	2	0.8	2
PFA1-NFCM12%	-	12	5	2	0.8	2
PFA2 BCO	-	-	5	2	0.8	2
PFA2-NCCM2%	2	-	5	2	0.8	2
PFA2-NCCM3%	3	-	5	2	0.8	2
PFA2-NCCM6%	6	-	5	2	0.8	2
PFA2-NCCM12%	12	-	5	2	0.8	2
PFA2-NFCM2%	-	2	5	2	0.8	2
PFA2-NFCM3%	-	3	5	2	0.8	2
PFA2-NFCM6%	-	6	5	2	0.8	2
PFA2-NFCM12%	-	12	5	2	0.8	2

A continuación, se obtuvieron las placas correspondientes a cada nanocompuesto por medio de una prensa hidráulica CARVER (Fig. 11). Las condiciones utilizadas fueron de 20 toneladas de presión, 160 °C (temperatura a la cual se realizó la vulcanización) y el tiempo para cada prueba fue obtenido de acuerdo con los resultados de las pruebas de curado (sección 8.2.4.). Finalmente se elaboraron probetas de cada placa, las cuales fueron acondicionadas para su posterior caracterización.

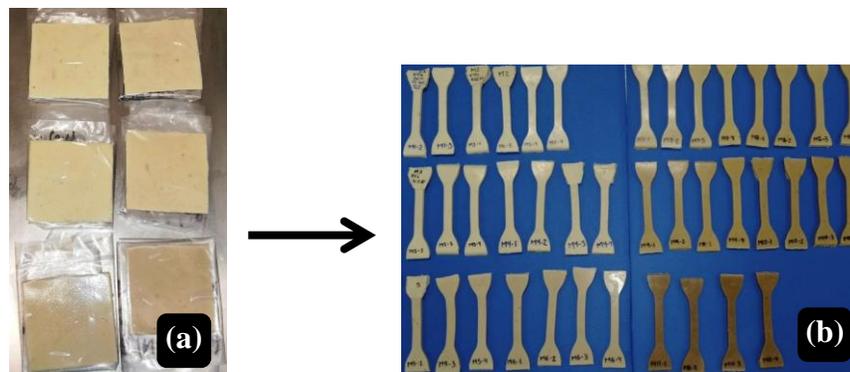


Figura 11. (a) Placas de los nanocompuestos de polifarneseno reforzado con nanopartículas de celulosa y (b) probetas tipo Dogbone de las placas obtenidas por medio de la prensa hidráulica CARVER.

7.7. Caracterización de las nanopartículas de celulosa modificados (NCCM y NFCM) y sin modificar (NCC y NFC)

7.7.1. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

Los análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de la nanocelulosa modificada y sin modificar (NCC, NCCM, NFC y NFCM) se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 en el rango de frecuencia de 4000 a 400 cm^{-1} . Se empleó la técnica de reflectancia total atenuada (ATR).

7.7.2. Difracción de rayos-X (XRD)

El índice de cristalinidad de las nanopartículas de celulosa modificadas (NCCM y NFCM) y sin modificar (NCC y NFC) se estudió utilizando la técnica de rayos X (XRD) utilizando un difractómetro marca Bruker, modelo Eco D8 Advance, en el rango de 2θ de 5° a 80° con una velocidad de barrido de $10^\circ/\text{min}$. Para la determinación del porcentaje del índice de cristalinidad (IC) se empleó la ecuación desarrollada por Segal *et al.*

$$IC(\%) = \left(1 - \frac{I_{am}}{I_{002}}\right) (100\%) \quad (1)$$

Donde, I_{002} es la intensidad máxima de difracción del pico cristalino [0 0 2], y I_{am} es la del material amorfo donde la intensidad es mínima.

7.7.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de las nanopartículas se obtuvo mediante análisis termogravimétrico (TGA) usando un termoanalizador SDT-Q500 (TA instruments). Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 600 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

7.7.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

El análisis de la composición química superficial de las nanopartículas de celulosa modificadas (NCCM y NFCM) y sin modificar (NCC y NFC) se determinó mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X, utilizando un espectrofotómetro marca Riber LDM-32, usando un ánodo de aluminio operando a 150 W con un paso de 20 eV para las líneas de fotoelectrones individuales. Para la deconvolución del espectro de alta resolución del C 1s se realizó un ajuste utilizando una sustracción de fondo Shirley y una serie de picos Voight.

7.7.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las nanopartículas de celulosa modificadas y sin modificar se estudió utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6460LV con un voltaje de aceleración de 15 kV. El material analizado se depositó sobre una cinta metálica de Cu y fue recubierta con una capa de oro de aproximadamente 15 nm.

7.7.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La morfología de las nanopartículas antes y después de su modificación se examinaron mediante un microscopio electrónico de transmisión TITAN 80-150 kV. Las muestras para analizar se diluyeron en una solución acuosa y se dejaron en el ultrasonido durante 30 minutos antes de colocarlas en las rejillas de Lacey Carbon para su posterior caracterización.

7.8. Caracterización de los polifarnesenos

7.8.1. Gravimetría

El seguimiento de la conversión se realizó mediante gravimetría utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ de sólidos teóricos totales} = \left(\frac{\text{masa de monómero}}{\text{masa del monómero} + \text{masa del disolvente}} \right) (100) \quad (2)$$

$$\% \text{ de sólidos por muestreo} = \left(\frac{\text{masa de la muestra seca}}{\text{masa de la muestra húmeda}} \right) (100) \quad (3)$$

$$\% \text{ de conversión} = \left(\frac{\% \text{ de sólidos por muestreo}}{\% \text{ de sólidos teóricos totales}} \right) (100) \quad (4)$$

7.8.2. Determinación de pesos moleculares por cromatografía de permeación en gel (GPC)

El estudio de la distribución de pesos moleculares de los polímeros obtenidos en cada reacción se realizó haciendo uso del equipo Agilent Technologies modelo PL-GPC 50, configurado con una columna tipo mixta de 5 μm a una presión de 2.34 MPa y detector de índice de refracción calibrado con estándares de poliestireno. Se prepararon muestras de cada uno de los polifarnesenos obtenidos en las distintas reacciones, se disolvieron en THF a una relación 1:1 (mg/ml), después se filtraron a través de un filtro con tamaño de poro de 0.2 μm para su posterior análisis.

7.8.3. Resonancia magnética nuclear (RMN)

A partir de resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN) y de carbono 13 (^{13}C RMN) se determinó la microestructura de los polifarnesenos obtenidos (PFA1 y PFA2) haciendo uso de un espectrofotómetro Bruker Ultrashield Plus de 500 MHz. Para las ^1H RMN se emplearon entre 15-20 mg de material y en el caso de las ^{13}C RMN el material usado fue de 80-90 mg en ambos casos el material fue disuelto con cloroformo deuterado (CDCl_3).

Las fórmulas empleadas para el cálculo de la relación porcentual para la microestructura 3,4 y 1,4 *cis/trans* por ^1H RMN se presentan a continuación [50].

$$\%PFA_{3,4} = \left(\frac{a}{b}\right) (100) \quad (5)$$

$$\%PFA_{1,4} = 100 - PFA_{3,4} \quad (6)$$

Donde:

- $\%PFA_{3,4}$, contenido porcentual correspondiente a la microestructura 3,4 presente en el polímero.
- $\%PFA_{1,4}$, contenido porcentual correspondiente a la microestructura 1,4-*cis/trans* presente en el polímero.
- **a**, corresponde al área bajo la curva obtenida al integrar la señal presente al desplazamiento químico de 4.8 ppm correspondiente a la señal 3,4.
- **b**, corresponde al área bajo la curva obtenida al integrar la señal presente al desplazamiento químico de 5.2 ppm correspondiente a la microestructura 1,4 *cis/trans*.

Las fórmulas utilizadas para el cálculo de la relación porcentual para el isómero *cis*-1,4 y *trans*-1,4 por ^{13}C RMN se presentan a continuación.

$$cis_{1,4} = \left(\frac{(b')-(c')}{(b')-(c')+(a')}\right) \quad (7)$$

$$trans_{1,4} = 1 - (cis_{1,4}) \quad (8)$$

$$\%cis_{1,4} = (cis_{1,4})(\%PFA_{1,4}) \quad (9)$$

$$\%trans_{1,4} = (trans_{1,4})(\%PFA_{1,4}) \quad (10)$$

$$\therefore \%cis_{1,4} + \%trans_{1,4} + \%PFA_{3,4} = 100 \quad (11)$$

Donde:

- $\%cis_{1,4}$, contenido porcentual correspondiente al isómero *cis* presente en el polímero.
- $\%trans_{1,4}$, contenido porcentual correspondiente al isómero *trans* presente en el polímero.

- **a'**, corresponde al área bajo la curva obtenida al integrar la señal presente al desplazamiento químico de 123.5 ppm correspondiente al isómero *trans*-1,4.
- **b'**, corresponde al área bajo la curva obtenida al integrar la señal presente al desplazamiento químico de 124.5 ppm correspondiente al isómero *cis*-1,4.
- **c'**, corresponde al área bajo la curva obtenida al integrar la señal presente al desplazamiento químico de 135.7 ppm.

Para llevar a cabo el cálculo en ^{13}C RMN se integró en referencia a la señal de isómero *trans*, mientras que para ^1H RMN, se integró en referencia a la señal presentada en 4.8 ppm correspondiente a la microestructura 3,4.

7.8.4. Dispersión de luz dinámica (DLS)

El diámetro de las partículas del polifarneseno obtenido por emulsión vía radicales libres se midió en un equipo de dispersión de luz Zetasizer nano-S90. Para ello, el equipo se estabilizó a 25 °C y se realizaron 3 corridas para obtener el promedio final.

7.9. Caracterización de los nanocompuestos: PFA1-NCCM, PFA1-NFCM, PFA2-NCCM y PFA2-NFCM

7.9.1. Estudio reológico

El estudio de las propiedades reológicas de los nanocompuestos se realizó mediante un reómetro rotativo RPA elite Rubber Process Analyzer. Las pruebas se llevaron a cabo a una temperatura de 160 °C con una frecuencia de 1.67 Hz.

7.9.2. Ensayos de tensión

El comportamiento de tensión-deformación de los nanocompuestos elastoméricos sintetizados se estudió utilizando una máquina de prueba universal SFM-100KN-E con una celda de carga de 500 lbf. Las pruebas se realizaron a 23 °C con una velocidad de 50 mm/min. La distancia entre las mordazas fue de 50 mm. Las probetas utilizadas fueron tipo Dogbone y se realizaron de acuerdo con la norma ASTM D-412.

7.9.3. Ensayo de dureza

La dureza de las muestras se midió según la norma ASTM D 2240. Se determinó utilizando un durómetro tipo Shore A.

7.9.4. Densidad de entrecruzamiento

Se cortaron cinco muestras de caucho (piezas de aproximadamente 10 x 10 x 2 mm). Las muestras fueron inmersas en hexano (~100 ml) por 2 días. Posteriormente, se sumergieron en tetrahidrofurano (~100 ml) por 3 días. Las muestras se secaron por 48 horas a temperatura ambiente, se pesaron las muestras obteniendo W_i . Se procedió a sumergir las muestras en tolueno a aproximadamente 22 °C durante un período de 24 h en viales oscuros sellados, para proteger la muestra hinchada de la luz. Las muestras se secaron superficialmente con papel para eliminar el exceso de disolvente y se pesaron inmediatamente para obtener W_s . Finalmente, las muestras se secaron en un horno de vacío durante 24 horas a 60°C hasta obtener un peso constante W_d . Finalmente, la densidad se determinó de acuerdo con la Ecuación de Flory-Rehner [51].

$$V_1 = \frac{\frac{W_d - W_f}{\rho_r}}{\frac{W_d - W_f}{\rho_r} + \frac{W_s - W_d}{\rho_s}} \quad (12)$$

$$v = \frac{1}{2M_c} = - \frac{\ln(1 - V_1) + V_1 + \chi V_1^2}{2\rho_r V_0 \left(V_1^{\frac{1}{3}} - \frac{V_1}{2} \right)} \quad (13)$$

donde,

v	Densidad de entrecruzamiento aparente	W_d	Peso de la muestra deshinchada (posterior a secar a vacío las muestras hinchadas en tolueno)
M_c	Peso molecular entre entrecruzamientos	W_f	Peso de la carga en el compuesto
χ	Parámetro de interacción	W_s	Peso de la muestra hinchada
V_s	Volumen molar del tolueno	ρ_s	Densidad del solvente
V_1	Fracción volumétrica del hule en el gel hinchado al equilibrio	ρ_r	Densidad del polímero
R	Constante de los gases ideales	δ_s	Parámetro de solubilidad del solvente
T	Temperatura experimental en Kelvin	δ_r	Parámetro de solubilidad del polímero

Tomando en cuenta que el parámetro de solubilidad del mirceno ($16.4 \text{ MPa}^{1/2}$) [52] es muy cercano a del polimirceno ($16.8 \text{ MPa}^{1/2}$) [53, 54] y dado que no se encontraron reportes respecto al parámetro de solubilidad del polifarneseno, pero si del monómero cuyo valor es $14.4 \text{ MPa}^{1/2}$ [52], se decidió entonces tomar este valor para considerarse en el cálculo del parámetro de interacción, el cual fue determinado a partir de la Ecuación de Hildebrand (Ec. 14).

$$\chi = \frac{V_s}{RT} (\delta_s - \delta_r)^2 \quad (14)$$

La densidad del PFA se tomó en 0.87 g/cm^3 para ambos sistemas (coordinación y emulsión), obtenida a partir del desplazamiento de volúmenes en función de un cierto peso de muestra.

7.9.5. Análisis mecánico dinámico (DMA)

Las propiedades mecánicas dinámicas se midieron en un equipo DMA Q800 (TA Instruments) en modo de tensión. Las muestras se analizaron a una frecuencia constante de 1 Hz, a una velocidad de calentamiento de $3 \text{ }^\circ\text{C/min}$ y una amplitud de deformación de $50 \text{ }\mu\text{m}$, en un rango de temperatura de $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Las dimensiones de las probetas fueron de 35 mm de largo, 15 mm de ancho y 3 mm de espesor, que se midieron antes de cada análisis.

7.9.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis se realizó utilizando un equipo TGA Q50 (TA Instruments) desde temperatura ambiente hasta $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Para cada prueba se utilizaron aproximadamente 10 mg de muestra de los nanocompuestos de polifarneseno con nanopartículas de celulosa modificada (NCCM y NFCM).

VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la etapa experimental, partiendo de la polimerización del *trans*- β -farneseno mediante polimerización en solución por coordinación y polimerización en emulsión por radicales libres, así como su mezclado con nanopartículas de celulosa tales como nanocristales de celulosa (NCC) y nanofibras de celulosa (NFC) modificadas mediante plasma. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en reactores de acero inoxidable hasta obtener 500 g de polifarneseno con altos pesos moleculares cercanos a los 1,000,000 g/mol.

8.1. Modificación superficial de nanocristales de celulosa (NCC) y nanofibras de celulosa (NFC) por polimerización por plasma

8.1.1. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La modificación superficial de las nanopartículas se estudió mediante FTIR usando la técnica de ATR (Reflectancia Total Atenuada). Los espectros correspondientes a los nanocristales y nanofibras de celulosa modificados (NCCM y NFCM) y sin modificar (NCC y NFC) se muestran en la Fig. 12 y 13, respectivamente, en los cuales se observan señales de banda a números de onda similares a los reportados en la literatura, lo que ratifica que los compuestos obtenidos presentan los grupos funcionales característicos de la nanocelulosa.

La señal observada en la longitud de onda 3400-3200 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de flexión y estiramiento de los grupos -OH encontrados en la nanocelulosa, mientras que la señal en 2900-2800 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H. La señal correspondiente al agua absorbida (OH) se muestra a una longitud de onda de 1650 cm^{-1} . Las vibraciones simétricas de flexión del grupo -CH₂ se encuentran en 1430 y 1420 cm^{-1} . Las vibraciones de flexión de los grupos C-H y C-O de los polisacáridos se encuentran a longitudes de onda de 1380-1330 cm^{-1} , y las vibraciones asimétricas de estiramiento del C-O-C presente en el anillo de piranosa a longitudes de onda de 1161 cm^{-1} , y la vibración debida a las interacciones entre enlaces glucosídicos a una longitud de onda de 900 cm^{-1} .

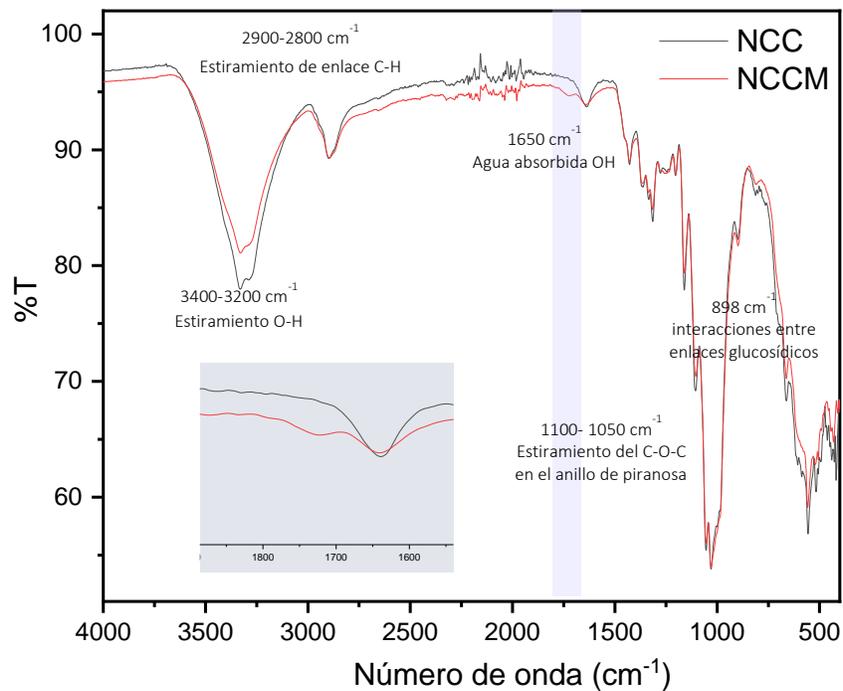


Figura 12. Espectros de FTIR comparativos de nanocrisales de celulosa modificados (NCCM) y sin modificar (NCC).

En los espectros (Fig. 12 y 13), se aprecia una disminución ligera en la intensidad de las bandas de 3400-2800 cm⁻¹ para el caso de las nanopartículas de celulosa modificadas (NCCM y NFCM), lo cual se atribuye a una interacción entre la película polimérica y los grupos hidroxilo situados en la superficie de las nanopartículas [47]. Cabe resaltar la aparición de una pequeña señal situada cercana a 1700 cm⁻¹ contigua a la señal generada por los grupos hidroxilo del agua absorbida por la muestra (1650 cm⁻¹), lo cual, puede ser atribuida a la frecuencia de vibración de estiramiento del doble enlace presente en la película polimérica depositada de la modificación con farneseno [55]. Cabe hacer mención que para la modificación superficial de NCC con el terpeno farneseno mediante plasma, previamente ya se ha reportado el espectro de infrarrojo que coincide con el presentado en este trabajo [45].

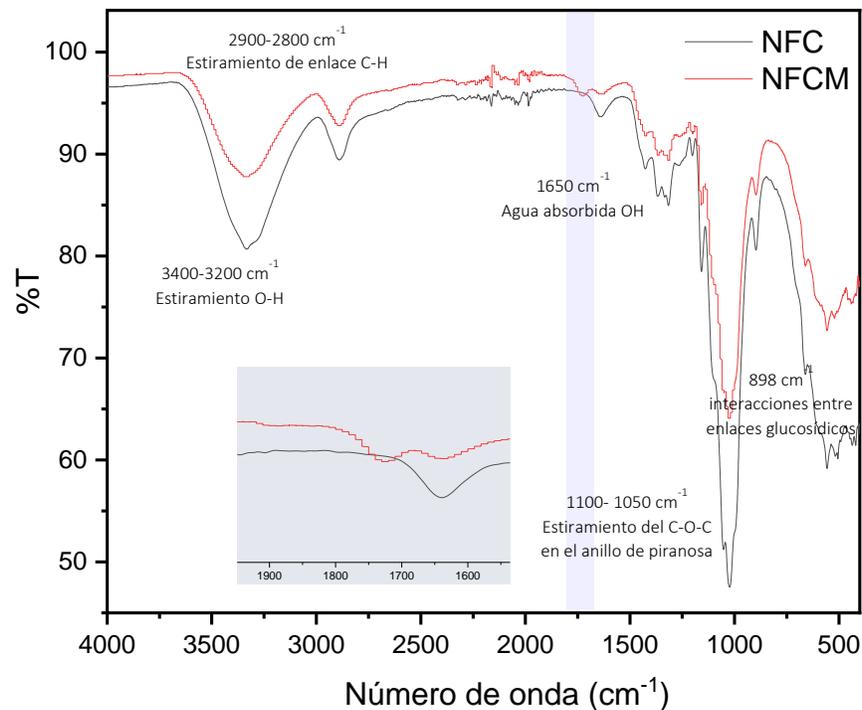


Figura 13. Espectros de FTIR comparativos de nanofibras de celulosa modificados (NFCM) y sin modificar (NFC).

Las señales de los grupos funcionales descritos anteriormente comprueban cualitativamente la presencia de dobles enlaces correspondientes a los politerpenos usados para la modificación de los nanocristales y las nanofibras de celulosa usando la técnica de polimerización por plasma.

8.1.2. Difracción de rayos X (XRD)

Se realizó un análisis XRD (Fig. 14 y 15) para evaluar el índice de cristalinidad de las nanopartículas antes y después de la modificación por plasma. Los difractogramas consisten en picos cristalinos asignados al plano [0 0 2] a $2\theta \approx 22.4\text{-}22.9^\circ$ y parte amorfa a $2\theta \approx 18.2\text{-}19.2^\circ$ que representan la estructura típica de celulosa I [56].

Para medir el índice de cristalinidad (IC) se utilizó el método de altura de pico desarrollado por Segal y colaboradores (Ec. 1) debido a que es el más ampliamente usado y permite hacer una estimación cualitativa de dicho índice de cristalinidad. En este caso, se calculó a partir

de la relación entre la intensidad máxima del pico [0 0 2] (I_{002}) y la intensidad del mínimo (I_{am}) entre los picos [0 0 2] y [1 0 1] (Tabla 4).

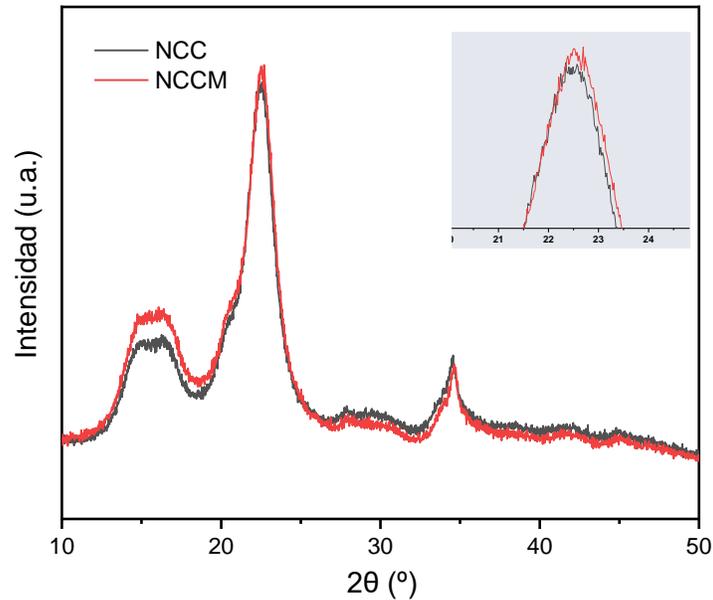


Figura 14. Patrón de difracción de rayos X de los nanocristales de celulosa modificados (NCCM) y sin modificar (NCC).

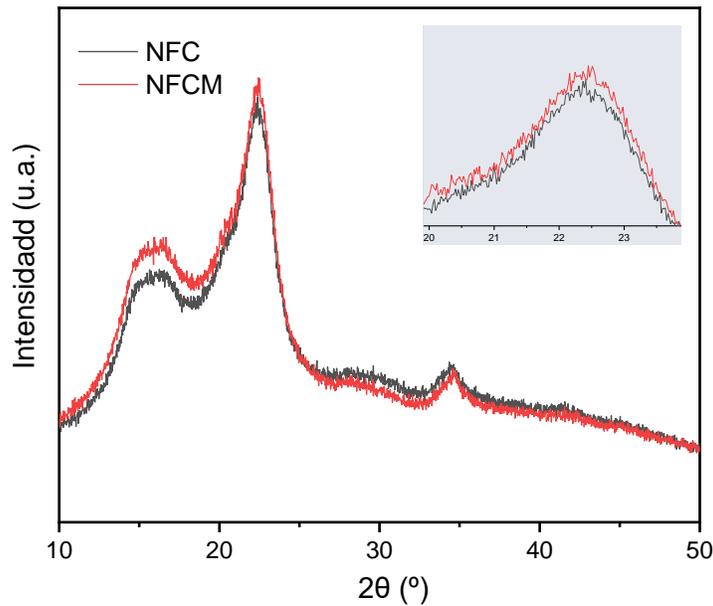


Figura 15. Patrón de difracción de rayos X de las nanofibras de celulosa modificados (NFCM) y sin modificar (NFC).

En los difractogramas (Fig. 14 y 15) se observa un aumento en las intensidades correspondientes a la parte amorfa para el caso de las nanopartículas modificadas (NCCM y NFCM), lo que se le atribuye a la deposición de la película polimérica sobre la superficie de las nanopartículas de celulosa. Lo anterior se comprobó calculando el índice de cristalinidad (CI), el cual se describe como la cantidad relativa de material cristalino en la celulosa. El cálculo se basa en una relación entre la altura del pico [0 0 2] (I_C) y la altura del punto mínimo de la región amorfa (I_{am}) que se encuentra entre el pico [0 0 2] y [1 0 1] de acuerdo con la ecuación 1 (sección 7.7.2). Los valores de CI para las nanopartículas de celulosa modificados y sin modificar se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Índice de cristalinidad (CI) de las nanopartículas de celulosa modificadas (NCCM y NFCM) y sin modificar (NCC y NFC).

Muestra (ID)	I_{002}	I_{am}	IC (%)
NCC	6422	1757	72.64
NCCM	6649	1938	70.85
NFC	5377	2655	50.63
NFCM	5618	2928	47.88

En base a los resultados del índice de cristalinidad (CI) mostrados en la Tabla 4, es posible apreciar un decremento en el caso de las nanopartículas modificadas (NCCM y NFCM) con *trans*- β -farneseno en referencia a las nanopartículas sin modificar (NCC y NFC). Esto se debe principalmente a la contribución del recubrimiento de polímero de naturaleza amorfa depositado en la superficie de las nanopartículas, el cual provoca una reducción en la componente cristalina de la celulosa. El grado de cristalinidad de los nanocristales de celulosa disminuyó de 72.64 % a 70.85% y en el caso de las nanofibras de celulosa de 50.63% a 47.88%.

8.1.3. Análisis térmico de las nanopartículas de celulosa antes y después de su modificación por plasma

La influencia del recubrimiento superficial sobre el comportamiento de degradación térmica de las nanopartículas modificadas se estudió mediante análisis termogravimétrico (TGA) y los resultados se presentan en la Figura 16 y 17 donde se muestran los termogramas de los

nanocristales y nanofibras de celulosa modificados y sin modificar, respectivamente. El análisis térmico puede proporcionar información sobre los cambios estructurales de las nanopartículas después de los tratamientos con plasma debido a que estos cambios se reflejan en un comportamiento térmico diferente.

En el termograma de la Figura 16, correspondiente a los NCC y NCCM se pueden observar pérdidas de peso en tres regiones; la primera ocurre cerca de los 100 °C, la cual se atribuye a la pérdida de humedad adsorbida por la muestra, la segunda etapa de pérdida de peso comienza cerca de los 250 °C, donde inicia la degradación de la celulosa mediante el rompimiento de los enlaces glicosídicos, se aprecia que los nanocristales modificados exhiben una disminución en el % de peso atribuida a la presencia de una capa sustancial de polímero en la superficie de los nanocristales, que se degrada a temperaturas ligeramente más altas que la celulosa debido a su naturaleza alifática, lo que corrobora la exitosa modificación de esta técnica. La tercera caída de peso comienza después de los 300 °C correspondiente a la segunda parte de la descomposición de la celulosa, lo cual es consistente con lo reportado en la literatura [57].

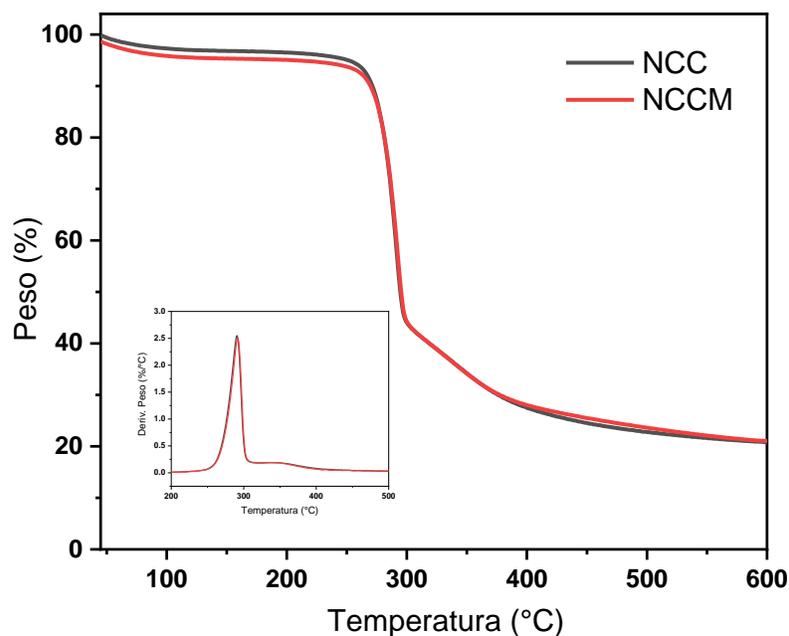


Figura 16. Termograma de los nanocristales de celulosa modificados (NCCM) y sin modificar (NCC).

En la Figura 17 se presenta el termograma de la descomposición térmica de las nanofibras de celulosa modificadas y sin modificar. Entre la región de 250–350 °C se produce la degradación y descomposición de la estructura química de la nanocelulosa, junto con la descomposición de la región cristalina. La segunda etapa ocurre (350–440 °C) debido a la degradación oxidativa térmica del carbón producido. De igual forma que para los nanocristales, las nanofibras presentan una pérdida de peso inicial a 100 °C debido a la evaporación de la humedad en las fibras [57].

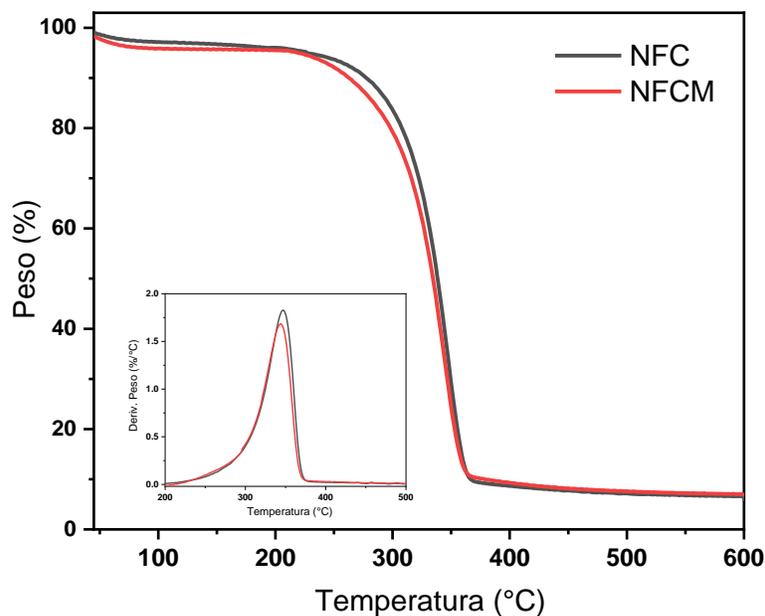


Figura 17. Termograma de las nanofibras de celulosa modificadas (NFCM) y sin modificar (NFC).

La pérdida de humedad (%) y la temperatura de degradación (°C), así como la velocidad máxima de degradación (%/°C) y la pérdida máxima de peso (%) se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Temperatura máxima de degradación y porcentaje de pérdida de peso para las nanopartículas de celulosa modificadas y sin modificar.

Muestra (ID)	Pérdida de humedad (%)	Temperatura de degradación (°C)	Velocidad máxima de degradación (%/°C)	Pérdida máxima de peso (%)
NCC	4.660	292	2.55	59.34
NCCM	3.192	291	2.50	58.49
NFC	4.318	347	1.83	34.88
NFCM	3.255	345	1.69	32.79

La pérdida de peso atribuida a la humedad adsorbida (~100°C) se aprecia claramente que los nanocristales de celulosa modificados presentan un carácter hidrofóbico ya que tienden a adsorber menos humedad del ambiente disminuyendo la pérdida de peso a esta temperatura, esto implica la posibilidad de mejorar compatibilidad con la matriz polimérica.

8.1.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

Se utilizó espectroscopia de fotoelectrones de rayos X para estudiar la superficie química de las nanopartículas modificadas y sin modificar. Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, en la que la superficie a analizar se irradia con fotones de rayos X para medir la energía cinética de los electrones emitidos con el propósito de obtener un espectro de energías de enlace de los electrones de los átomos.

La Figura 18 muestra los espectros obtenidos, en los cuales se observan las líneas correspondientes a C 1s y O 1s que se vinculan a la composición principal de las nanopartículas de celulosa (NCC, NFC, NCCM y NFCM). En la Tabla 6 se muestra la composición superficial en porcentaje de cada uno de los elementos.

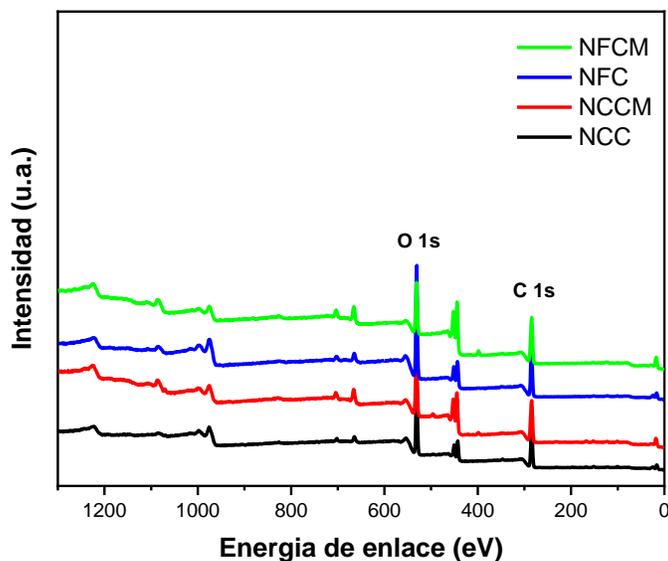


Figura 18. Espectro de XPS de las nanopartículas de celulosa modificadas (NCCM y NFCM) y sin modificar (NCC y NFC).

En la Figura 19 y 20 se presentan exploraciones de alta resolución de los espectros XPS de los niveles de C 1s con su descomposición en cuatro componentes de acuerdo con el número de átomos de oxígeno (O) unidos al carbono (C), que se asignaron de acuerdo con la energía de enlace a [47] [58] [56]:

- i. C1 corresponde a enlaces **C – C** y **C – H**, y normalmente se indica con una energía de enlace de 284.6 ± 0.1 eV.
- ii. C2 revela los enlaces **C – O** y **C – OH** y aparece a energía de enlace más alto en comparación con C1 a $286,3 \pm 0,1$ eV.
- iii. C3 corresponde a átomos de carbono unidos a un carbonilo o dos átomos de oxígeno, **C = O** y **O – C – O** con una energía de enlace a aproximadamente $287.9 \pm 0,1$ eV.
- iv. C4 está asociada con átomos de carbono unidos a un átomo de oxígeno carbonilo y no carbonilo, **O = C – O** a 289.5 ± 0.1 eV.

Las señales antes mencionadas corresponden al pico de C 1s de las nanopartículas de celulosa sin modificar (NCC y NFC), la composición química, como se puede ver en los espectros de estudio XPS (Fig. 19 y 20) muestra un aumento significativo en el porcentaje atómico de carbono tras la modificación (Tabla 6), debido a la estructura alifática de la capa de polímero, por otra parte, las nanopartículas modificadas (NCCM y NFCM) con el *trans*- β -farneseno

presentan una señal adicional a una energía de enlace de 284 eV, la cual corresponde al enlace sp^2 presente en la estructura del dieno conjugado del polifarneseno [45].

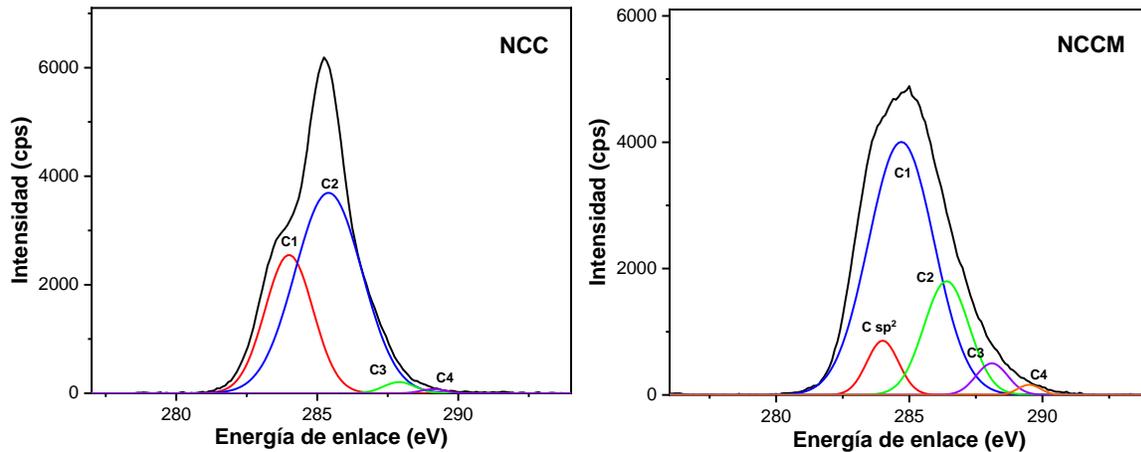


Figura 19. Espectros de XPS para nanocristales de celulosa sin modificar (NCC) y nanocristales de celulosa modificados (NCCM) mediante polimerización por plasma a con *trans*- β -farneseno.

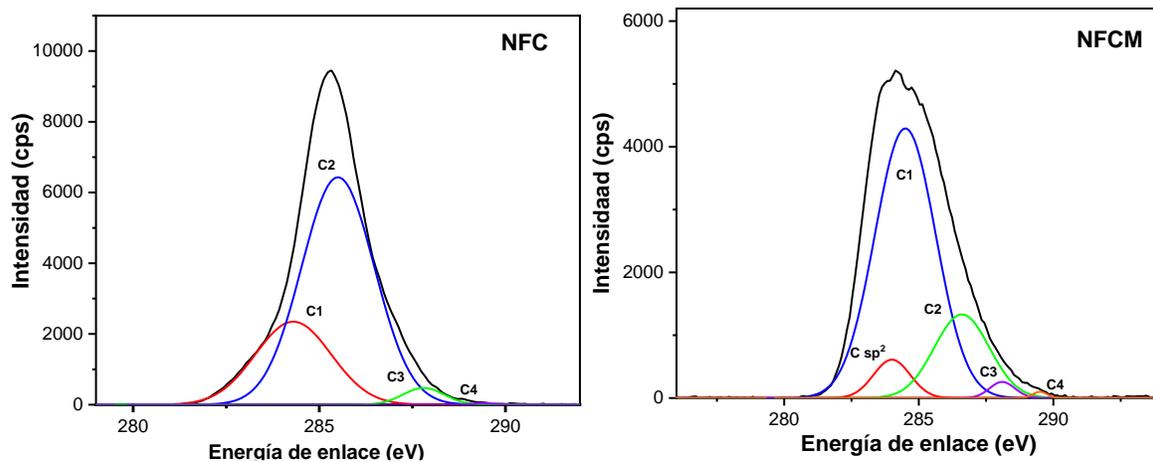


Figura 20. Espectros de XPS para nanofibras de celulosa sin modificar (NFC) y nanofibras de celulosa modificadas (NFCM) mediante polimerización por plasma con *trans*- β -farneseno.

De acuerdo con la figura 19 y 20 se muestran las diferentes señales de deconvolución del C 1s, como se mencionó anteriormente el C1 corresponde a los átomos de carbono enlazados

únicamente con átomos de carbono o hidrógeno y en base a las señales se observa un aumento para el caso de las nanopartículas modificadas mediante polimerización por plasma (NCCM y NFCM), lo que se adjunta a la presencia del material polimérico depositado en la superficie de las nanopartículas. Respecto a las señales de C2, C3 y C4 correspondientes a los carbonos unidos a átomos de oxígeno, se observa una disminución lo que se atribuye a un menor porcentaje respecto a los enlaces polisacáridos expuestos en la superficie. Por su parte la señal de C sp² se observa únicamente para los espectros de XPS de NCCM y NFCM atribuido a la estructura del dieno conjugado del polifarneseno.

En la Tabla 6 se presenta el porcentaje de composición de oxígeno y carbono, así como la relación C/O y el porcentaje obtenido de la integración de las áreas de cada uno de los estados de carbono en el espectro de alta resolución de C 1s mencionados anteriormente.

Tabla 6. Análisis de la composición superficial del espectro de alta resolución de C 1s para las nanopartículas modificadas (NCCM y NFCM) y sin modificar (NCC y NFC).

Muestra (ID)	O%	C%	C/O	C sp ² % (284 eV)	C1 % (285 eV)	C2 % (287 eV)	C3 % (288 eV)	C4 % (289 eV)
NCC	43.19	56.51	1.30	-	27.4%	41.1%	17.8%	13.7%
NCCM	36.90	63.10	1.71	16.1%	33.6%	23.0%	15.7%	11.6%
NFC	46.59	53.41	1.15	-	29.8%	45.6%	16.1%	8.4%
NFCM	31.28	68.72	2.19	19.5%	35.3%	24.3%	13.4%	7.5%

De acuerdo con los resultados de la Tabla 6, se observa un aumento en el porcentaje de carbono lo que se atribuye a la deposición del polifarneseno sobre la superficie de las nanopartículas después de su modificación por plasma. En el caso de los nanocristales se observó un aumento de 56 a 63% y en las nanofibras de 53 a 69% lo que resultó en valores mayores para las nanopartículas modificadas respecto a la relación de C/O. Por lo tanto, de acuerdo con las señales y la composición presentada en la Tabla 6, la modificación por plasma de los nanocristales y nanofibras de celulosa se considera una técnica efectiva para modificar la superficie de las nanopartículas.

8.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las nanofibras de celulosa antes y después del tratamiento de polimerización por plasma se estudió mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM). La Figura 21a y 21b muestra imágenes de las NFC sin modificar, mientras que en la Figura 21c y 21d se presentan las NFC modificadas por plasma. Las nanofibras muestran una superficie irregular característica de estas. Por el contrario, las NFC modificadas por plasma presentan una incrustación en las fibras, lo que se atribuye al material polimérico depositado en su superficie.

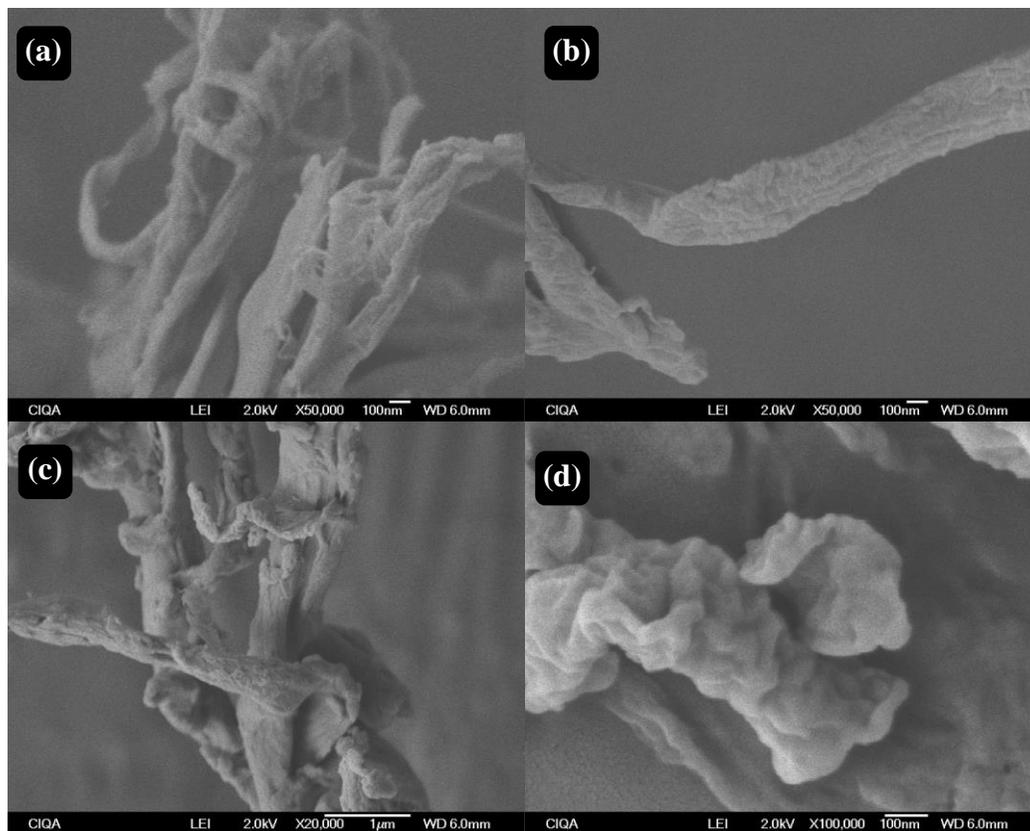


Figura 21. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de (a, b) nanofibras de celulosa sin modificar (NFC) y (c, d) nanofibras de celulosa modificada (NFCM).

8.1.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En base a los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión se observa que NFC al igual que en SEM, exhiben una estructura típica en forma de ovillo, lo que implica que la modificación no altera el comportamiento anisotrópico que es característico de las nanofibras. La Figura 22c y 22d corresponden a las nanofibras modificadas donde se puede apreciar la presencia de la capa de polímero incrustado como estructuras que decoran la superficie de las nanofibras, lo que demuestra que fueron modificados por plasma.

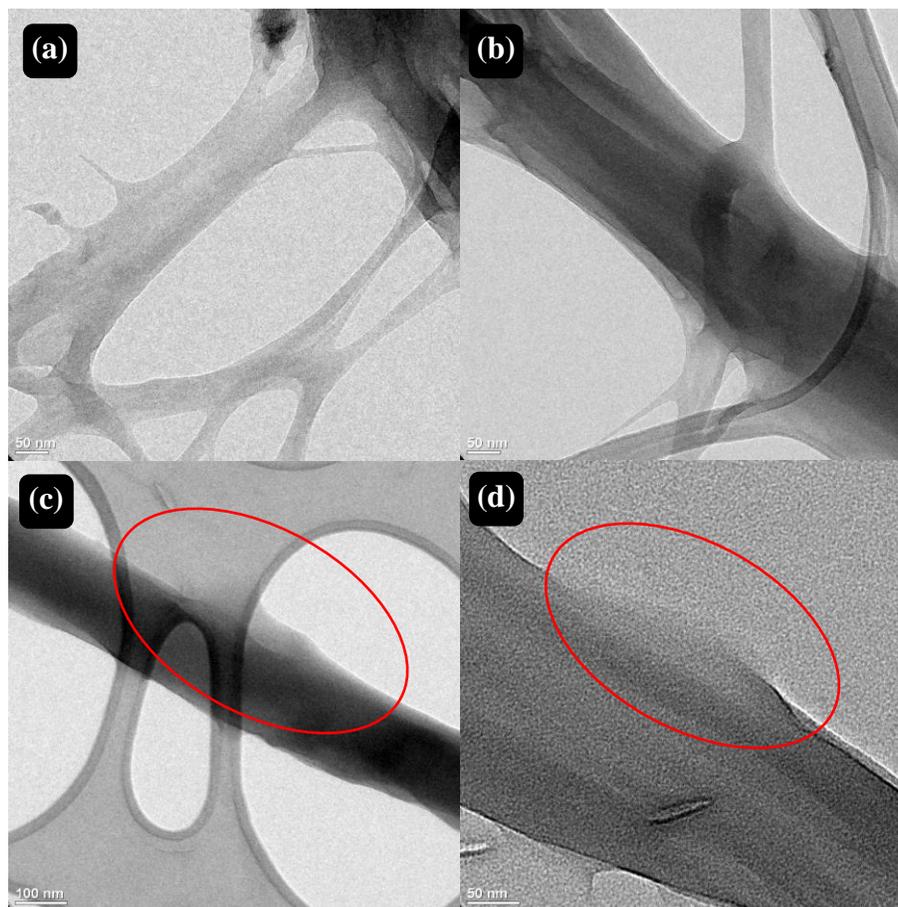


Figura 22. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de (a, b) nanofibras de celulosa sin modificar (NFC) y (c, d) nanofibras de celulosa modificadas (NFCM).

8.2. Síntesis de los compuestos elastoméricos reforzados con nanocristales y nanofibras de celulosa modificados (NCCM y NFCM)

8.2.1. Conversión del polifarneseno (PFA): PFA1 y PFA2

El avance de la conversión se obtuvo mediante gravimetría (sección 7.8.1) tomando muestras cada 60 minutos. La Figura 23 muestra la transición de la conversión del polifarneseno, se muestra que el tiempo de reacción próximo al 100% de conversión es de 7 h para una polimerización por coordinación. En este caso la polimerización requiere de ese tiempo de reacción debido a la relación $[\text{mónomero}]/[\text{Nd}]$ utilizada = 3000, la cual es considerablemente alta dado que se pretendía obtener altos pesos moleculares. No obstante, el sistema catalítico permite la obtención de una alta conversión en la polimerización.

En la Figura 23 se observa que al transcurrir los primeros 60 minutos se alcanzó una conversión cercana al 40 % para el PFA1 obtenido por polimerización por coordinación, mientras que para el PFA2 alcanzó un 20 % de conversión, la reacción por coordinación se monitoreó durante 7 horas hasta alcanzar un 97 % de conversión en comparación con la polimerización por emulsión, la cual se obtuvo un 91% de conversión en 14 horas de reacción.

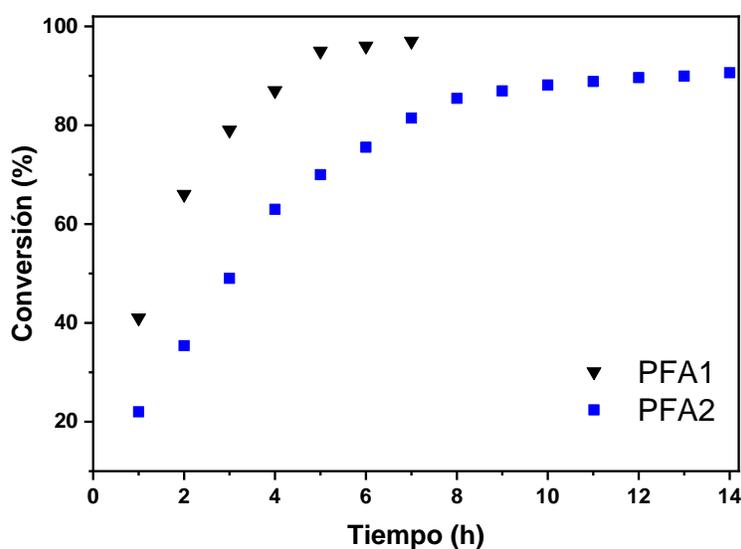


Figura 23. Evolución de la conversión en función del tiempo para la síntesis de polifarneseno obtenido en solución vía coordinación (PFA1) a 65 °C y 150 rpm y en emulsión vía radicales libres (PFA2) a 75 °C y 750 rpm.

8.2.2. Pesos moleculares y distribución de pesos moleculares del polifarneseno (PFA1)

Se obtuvieron los valores de M_n , M_w y \mathcal{D} de la mezcla de los distintos polifarnesenos además de la respectiva distribución de pesos moleculares (Fig. 24) dando valores de $M_n = 271,000$ g/mol, $M_w = 1,372,000$ g/mol, así como una dispersidad (\mathcal{D}) de 5.

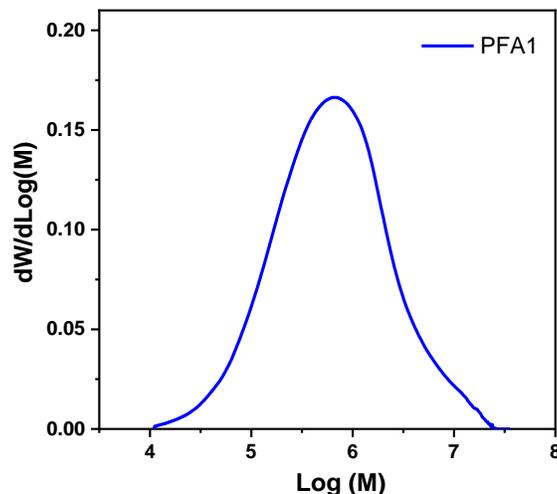


Figura 24. Distribución de pesos moleculares del polifarneseno obtenido por polimerización en solución por coordinación (PFA1) a 65 °C y 150 rpm.

Tal y como se mencionó previamente, el polímero obtenido por polimerización en emulsión no se logró determinar el peso molecular, se realizaron intentos desde bajas conversiones, sin embargo, el material presentó entrecruzamientos dificultando su disolución para la determinación del peso molecular, este entrecruzamiento se atribuyó a las altas temperaturas de reacción.

No obstante, se realizó el estudio de dispersión de luz dinámica (DLS), donde se obtuvo el tamaño promedio de las partículas de látex para el PFA2. En la Figura 25, se observa que el PFA2 presenta una distribución estrecha y monomodal, dando un valor promedio de tamaño de partículas de polímero de 85 nm.

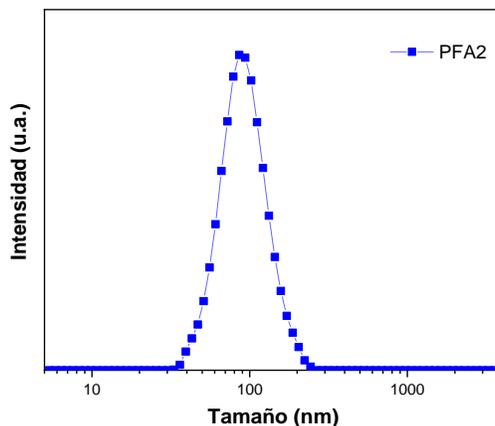


Figura 25. Distribución de tamaño de partículas del PFA2 a 25 °C obtenido por DLS.

8.2.3. Microestructura de los polifarnesenos sintetizados

A partir del espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón (^1H) y carbono 13 (^{13}C), se obtuvo la microestructura del polifarneseno. En el caso del polifarneseno obtenido por coordinación, su estereoselectividad depende de la posición que tome la última unidad monomérica insertada, si esta inserción se lleva a cabo a través del enlace $\text{M}_\text{T}-\text{C}_1$ (en forma *anti* o *syn*) da lugar a la formación de una unidad monomérica 1,4 (*cis* o *trans*, respectivamente), pero si se da a través del enlace $\text{M}_\text{T}-\text{C}_3$ da lugar a una unidad monomérica vinílica. La Figura 26 proporciona los isómeros microestructurales potenciales del *trans*- β -farneseno [11, 59].

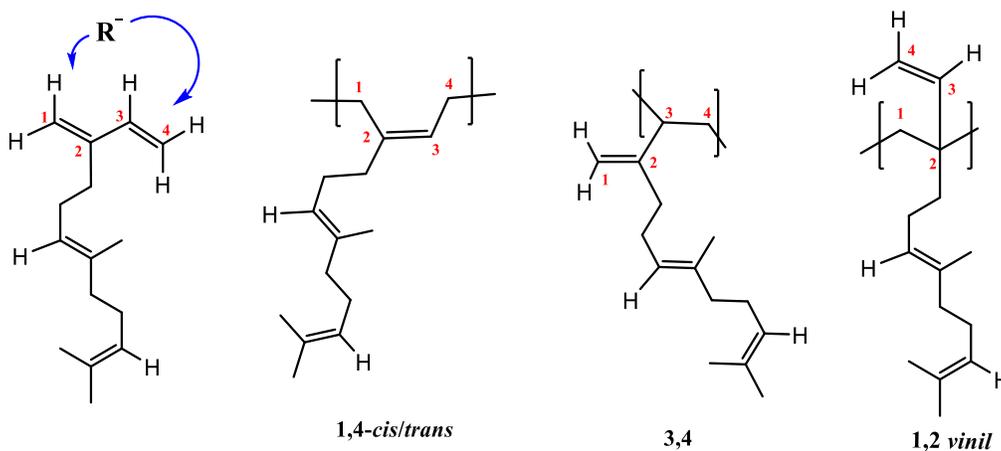


Figura 26. Isómeros microestructurales del *trans*- β -farneseno.

Se sugiere que la adición de 1,2 no está presente en cantidades significativas debido al impedimento estérico que presenta el grupo colgante, característico del farneseno [11]. La adición de 1,4 es posiblemente el modo de propagación más importante en estos sistemas. Sin embargo, se puede obtener una imagen más clara de la microestructura del polifarneseno a partir de los estudios de RMN que se presentan a continuación.

El espectro característico de ^1H RMN del polifarneseno polimerizado en solución vía coordinación (PFA1) se muestra en la Figura 27 donde las señales importantes para el cálculo del contenido porcentual de la adición 1,4 y 3,4, se encuentran a desplazamientos químicos de δ 5.1 ppm (**b**) y δ 4.8 ppm (**a**), los cuales corresponden respectivamente a los protones diénicos presentes en la estructura 1,4 (*cis* y *trans*) y al grupo $=\text{CH}_2$ presente en la adición 3,4 [59]. Por el contrario, la señal correspondiente de la microestructura 1,2 que se presenta a un desplazamiento químico de 5.6 ppm no se observa en el espectro, lo que se atribuye a una cantidad mínima por debajo de los límites de detección de los instrumentos de medición empleados en RMN [59].

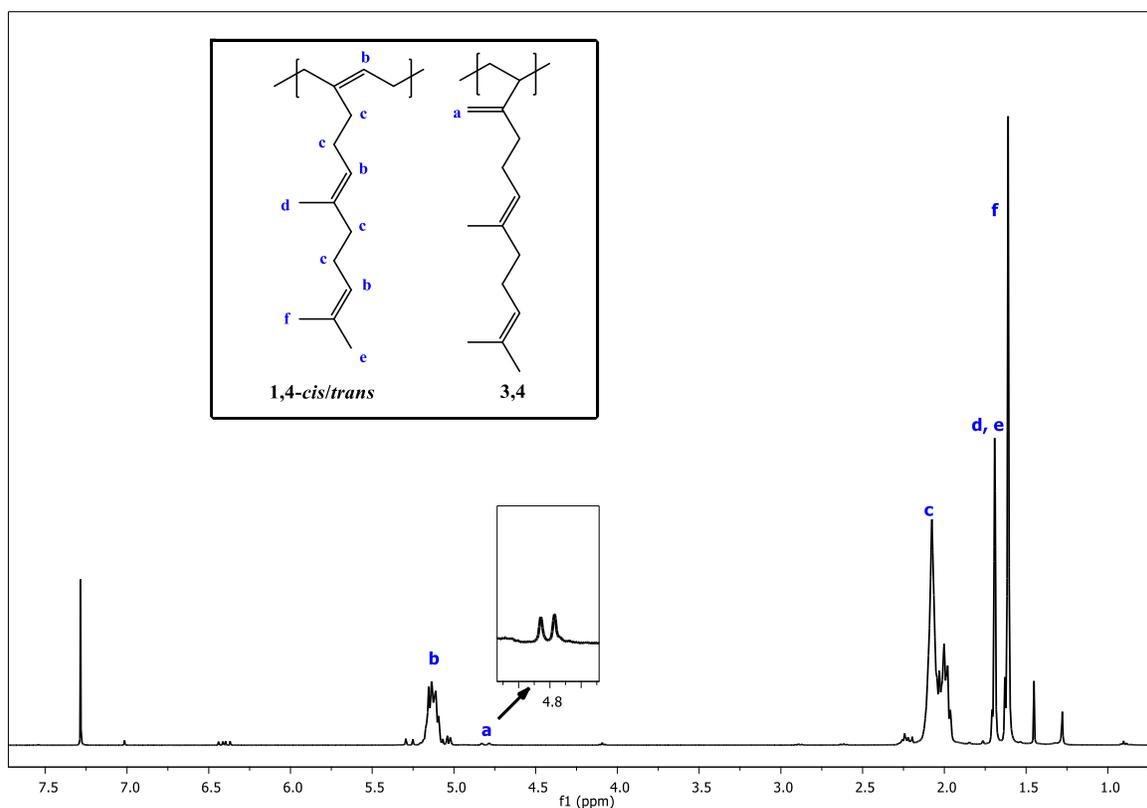


Figura 27. Espectro de ^1H RMN del polifarneseno obtenido por polimerización en solución vía coordinación (PFA1).

De acuerdo con el espectro de ^1H RMN (Fig. 27) el contenido porcentual de la microestructura 1,4-*cis/trans* es de 98.8% mientras que la microestructura 3,4 solo corresponde a un 1.2%. Lo anterior indica que la adición del monómero a la cadena fue preferentemente mediante la inserción 1,4-*cis/trans*, la cual resulta de la participación de dos dobles enlaces en la coordinación con el metal de transición. Los porcentajes de adición 1,4 superan el 98% sobreponiéndose a la adición 3,4 que se da a través de la coordinación de un solo doble enlace con el neodimio (Nd).

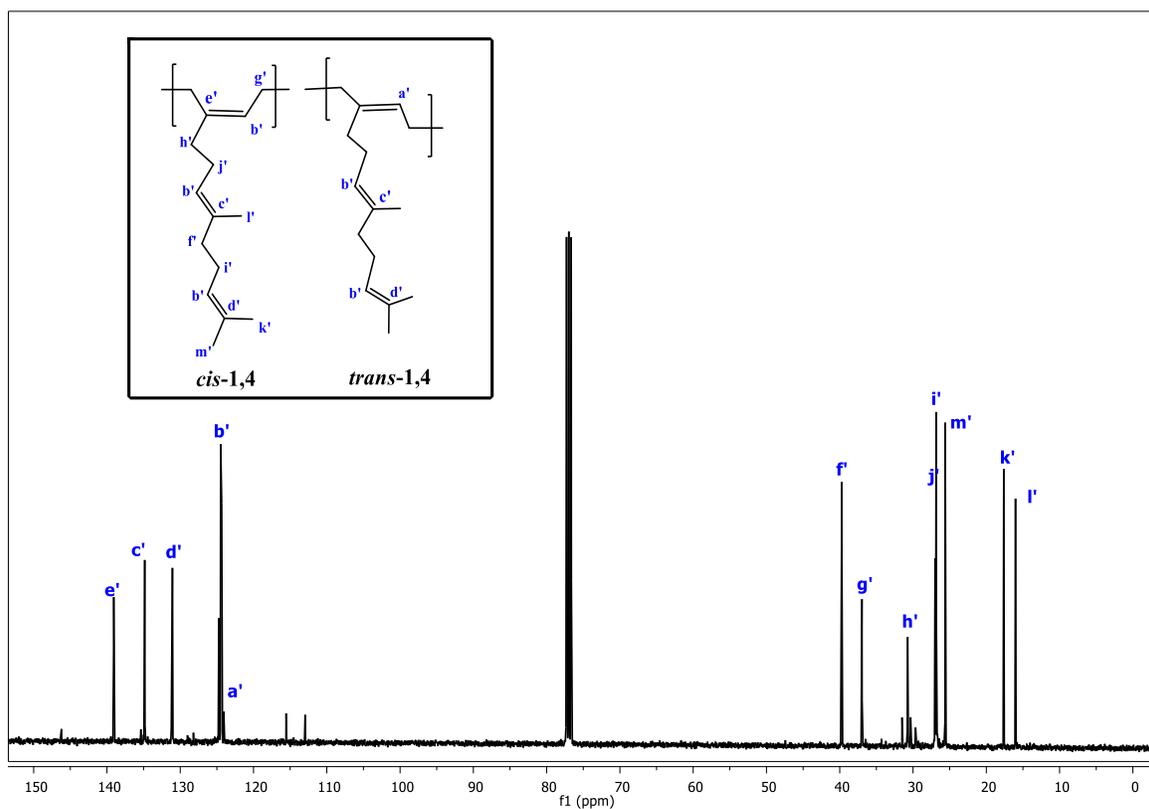


Figura 28. Espectro de ^{13}C RMN del polifarneseno obtenido por polimerización en solución vía coordinación (PFA1).

El espectro de ^{13}C RMN del polifarneseno (Fig. 28) muestra los picos correspondientes a los carbonos sp^2 ubicados a campo bajo y sp^3 ubicados a campo alto, señales ya reportadas en la literatura. Con este estudio se analizó el contenido de *cis*-1,4 y *trans*-1,4 de la muestra (PFA1). El contenido porcentual de la microestructura del PFA1 es de un 95.6 % para el isómero *cis*-1,4 y un 3.2 % para el isómero *trans*-1,4.

En la Figura 29, se presenta espectro de ^1H RMN para el polifarneseno obtenido por emulsión vía radicales libres (PFA2). De igual manera se obtuvo el contenido porcentual de la adición 1,4-*cis/trans* y 3,4, que se encuentran a desplazamientos químicos de δ 5.1 ppm y δ 4.8 ppm. El polifarneseno presentó una microestructura 1,4-*cis/trans* de 96.8 % mientras que la microestructura 3,4 correspondió a un 3.2 %.

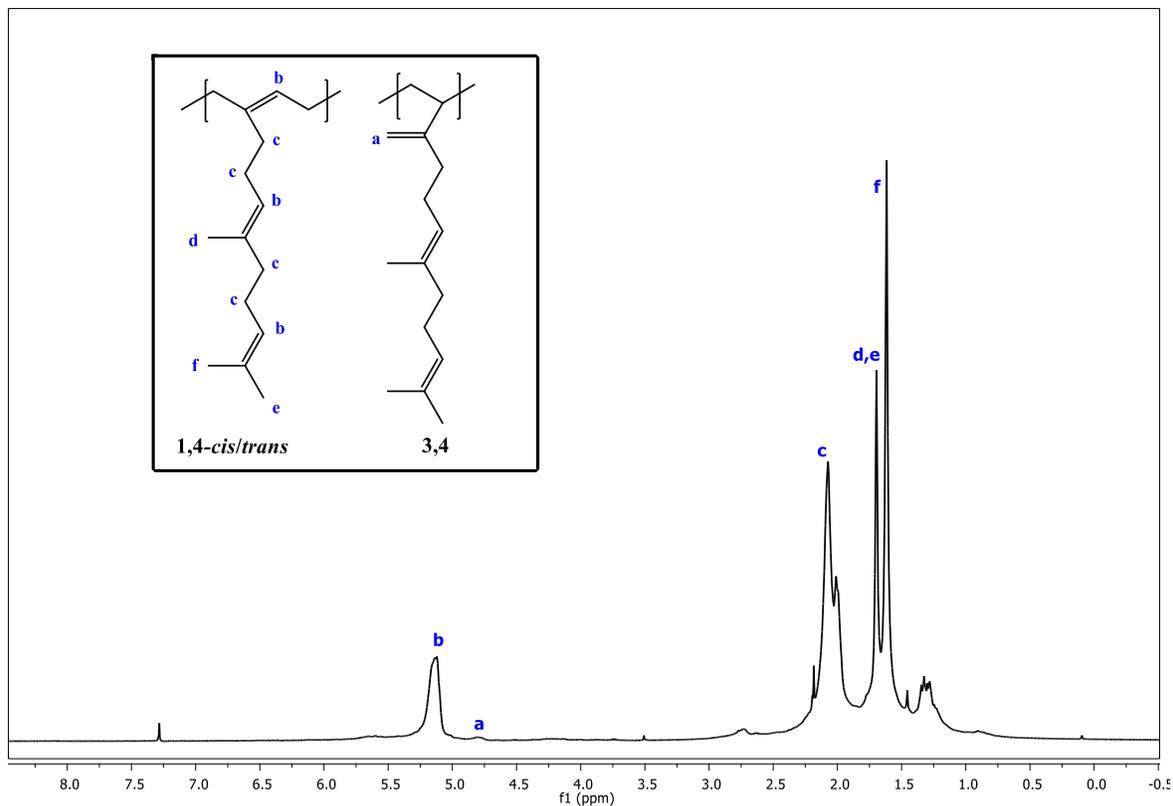


Figura 29. Espectro de ^1H RMN del polifarneseno obtenido por polimerización en emulsión vía radicales libres (PFA2).

De manera similar que para el caso del PFA1, se obtuvo el análisis del contenido *cis*-1,4 y *trans*-1,4 del polifarneseno obtenido por polimerización en emulsión vía radicales libres (PFA2) mediante RMN de ^{13}C , los resultados se muestran en la figura 30 en la cual se observan las señales asignadas a los carbonos presentes en la unidad monomérica del polifarneseno, a un δ de 124.5 ppm se presenta la señal correspondiente al carbono representado por la letra **b'** que corresponde al isómero *cis*, mientras que la señal del isómero *trans* se presenta a un δ de 123.5 ppm representado por la letra **a'**. En base a las señales

presentadas se obtuvo la relación porcentual de ambos isómeros *cis*-1,4 y *trans*-1,4. El contenido porcentual de la microestructura es de un 48.2 % para el isómero *cis*-1,4 y un 48.6 % para el isómero *trans*-1,4.

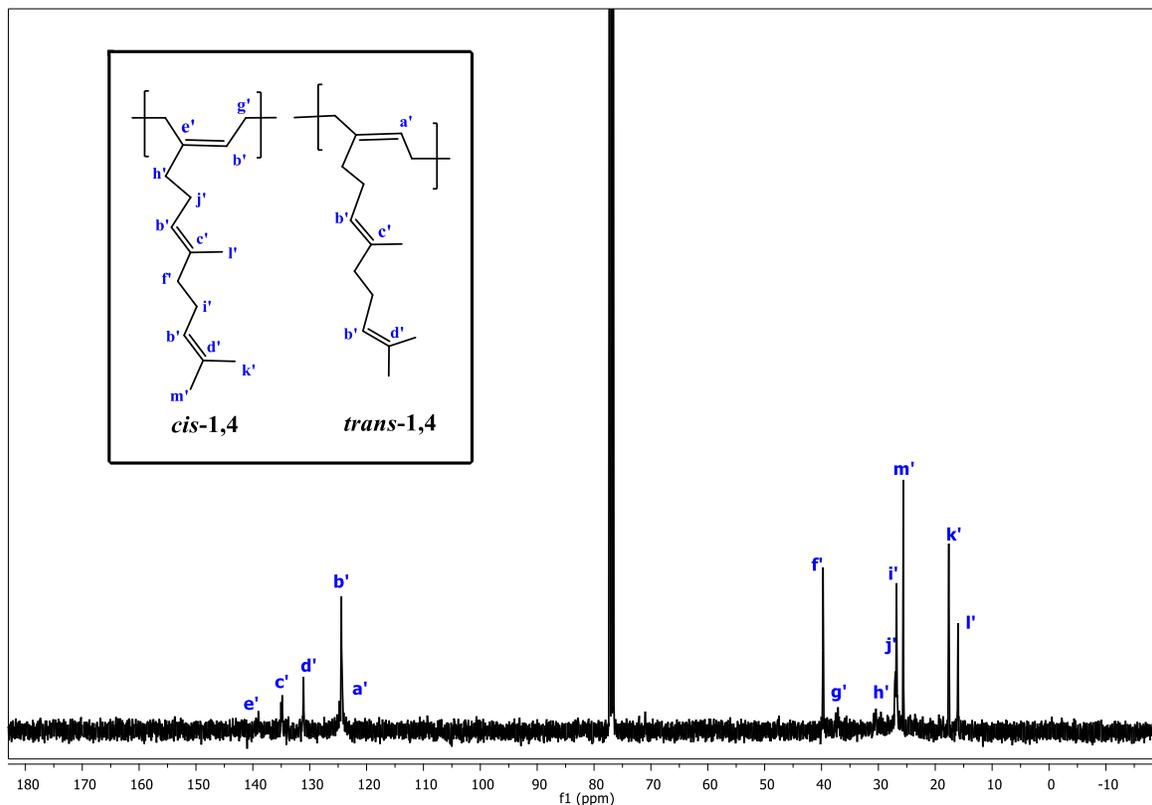


Figura 30. Espectro de ^{13}C RMN del polifarneseno obtenido por polimerización en emulsión vía radicales libres (PFA2).

8.2.4. Características de curado de los nanocompuestos

Se realizaron pruebas de curado a través de reometría de vulcanización, en donde se monitoreó el cambio en el torque que se le aplicó a la muestra para generarle una deformación constante bajo condiciones isotérmicas.

Al avanzar la reacción de vulcanización se presenta un aumento en el torque, debido a que la rigidez del material se incrementa de manera proporcional a la densidad de enlaces entrecruzados elásticamente activos entre las cadenas del polifarneseno [60]. A medida que la reacción de vulcanización avanza, aumenta el entrecruzamiento, no obstante, esta técnica

no permite cuantificar la densidad de entrecruzamiento, sino que permite calcular el grado de vulcanización como la relación entre el torque en un momento dado y el valor máximo del torque, dado que cuando el torque alcanza este máximo, es porque se alcanzó la máxima densidad de enlaces elásticamente activos [61]. Por lo tanto, el grado de vulcanización será entonces cero para un compuesto totalmente crudo en el cual no ha iniciado la reacción de entrecruzamiento, y será uno cuando el compuesto alcanzó la máxima densidad de entrecruzamiento posible con el sistema de vulcanización empleado en la formulación [60]. Los resultados obtenidos durante la prueba de curado de los nanocompuestos se presentan en Tabla 7.

En la Tabla 7, se observa que el tiempo de curado del nanocompuesto cargado con nanopartículas (NCCM y NFCM) es mayor que el PFA sin nanopartículas (PFA1 y PFA2). Esto se puede atribuir a que las nanopartículas tienen superficies más activas que pueden absorber los aceleradores, retrasando así la reacción de curado [33]. El inicio retardado de la reacción de curado en el caso de los compuestos reforzados con nanocristales y nanofibras de celulosa puede atribuirse a la posible interacción de las nanopartículas con los aceleradores durante la vulcanización, lo que los hace indisponibles para la reacción de curado [34].

Como se mencionó anteriormente, el torque mínimo es un indicativo de la viscosidad del material y se relaciona con el grado de vulcanización, y como se observa en la tabla 7 se presentan valores mayores para el PFA2 que en el caso del PFA1, el cual fue obtenido por emulsión vía radicales libres lo que se le atribuye a posibles entrecruzamientos durante su reacción de polimerización, sin embargo, a medida que avanza la reacción de vulcanización hay un aumento en el valor del torque de 0.43 a 3.24 dNm, indicando un entrecruzamiento entre las cadenas moleculares del PFA2 con los agentes de entrecruzamiento. Por su parte, Dominic C.D. *et al.*, en el 2020 evaluaron la eficiencia del refuerzo de las NFC en una matriz de caucho natural (NR) comercial suministrado por el Rubber Research Institute of India, el cual presentó cierto grado de entrecruzamiento, mismo que se vio reflejado en las pruebas de curado donde el valor aumento de 0.15 a 6.7 dNm para el NR crudo sin NFC [33].

Respecto al torque diferencial, esta es una medida de la formación de enlaces durante el proceso de vulcanización y la contribución con la interacción de las nanopartículas de

celulosa con la matriz polimérica. El aumento del torque diferencial se debe a la restricción de las cadenas del elastómero que aportan las nanopartículas de celulosa. A medida que aumenta la carga de nanopartículas (NCCM y NFCM), la interacción de las cadenas de polifarneseno con los NCC o las NFC dan como resultado una menor movilidad de las cadenas de la matriz polimérica, esto provoca una mayor rigidez y un torque diferencial más alto. Esta interacción se atribuye a la modificación por plasma en las nanopartículas de celulosa y asimismo a la dispersión por sonicación. En el caso de una disminución en el torque diferencial, se puede atribuir a una agregación en las nanopartículas provocando una mala interacción de las cadenas del polifarneseno hacia las nanopartículas.

Tabla 7. Parámetros de curado determinados para los nanocompuestos de polifarneseno reforzados con nanopartículas de celulosa.

Muestra (ID)	Tiempo de scorch, t_{s2} (min)	Tiempo de curado óptimo, t_{90} (min)	Torque mínimo, M_L (dNm)	Torque máximo, M_H (dNn)	Torque diferencial, $M_H - M_L$ (dMn)
PFA1 BCO	10.97	16.14	0.02	1.23	1.21
PFA1-NCCM2%	10.66	15.42	0.02	1.21	1.19
PFA1-NCCM3%	11.15	16.15	0.02	1.22	1.20
PFA1-NCCM6%	11.14	16.36	0.02	1.28	1.26
PFA1-NCCM12%	11.34	16.16	0.02	1.31	1.29
PFA1-NFCM2%	10.97	15.82	0.02	1.23	1.21
PFA1-NFCM3%	11.20	15.81	0.02	1.24	1.22
PFA1-NFCM6%	6.88	11.43	0.02	1.30	1.28
PFA1-NFCM12%	8.84	12.12	0.03	1.34	1.31
PFA2 BCO	1.59	4.44	0.43	3.24	2.81
PFA2-NCCM2%	2.11	5.13	0.47	2.52	2.05
PFA2-NCCM3%	2.24	5.58	0.56	3.15	2.59
PFA2-NCCM6%	2.44	5.08	0.53	3.33	2.80
PFA2-NCCM12%	2.04	5.15	0.50	4.25	3.75
PFA2-NFCM2%	2.64	6.04	0.50	3.27	2.77
PFA2-NFCM3%	1.83	4.53	0.46	3.47	3.01
PFA2-NFCM6%	2.72	5.58	0.50	3.42	2.92
PFA2-NFCM12%	1.92	4.44	0.62	4.58	3.96

Se analizó el efecto de la incorporación de las nanopartículas en la matriz polimérica a través de un estudio de efecto Payne. El efecto Payne se refiere a la observación de que, con el aumento de la deformación, la rigidez disminuye [62]. Este efecto de no linealidad depende en gran medida de la dispersión y agregación del relleno y, en consecuencia, del tratamiento de la superficie del relleno [63].

Los resultados para el PFA1 y el PFA2 reforzado con nanocristales y nanofibras de celulosa modificados se muestran en la Figura 31 y 32, respectivamente, donde se observa que a medida que aumenta el porcentaje en peso de las nanopartículas de celulosa (NCCM y NFCM), se presenta un mayor módulo, esto se debe a una mayor rigidez en el nanocompuesto aportado principalmente por las interacciones relleno-relleno [64, 65], donde se observa que el módulo del nanocompuesto disminuye con el aumento de la deformación.

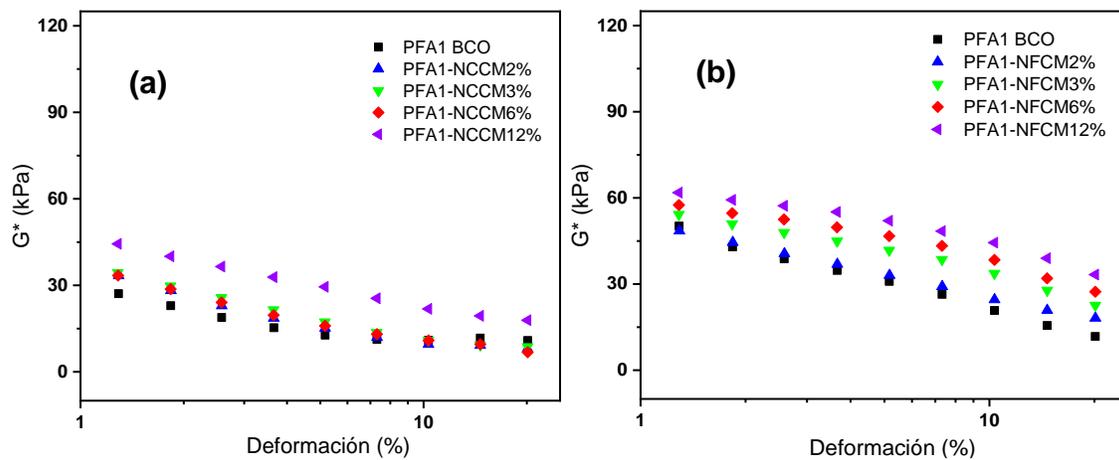


Figura 31. Graficas de efecto Payne de los nanocompuestos de polifarneseno obtenido vía polimerización por coordinación reforzado con (a) nanocristales y (b) nanofibras de celulosa modificada.

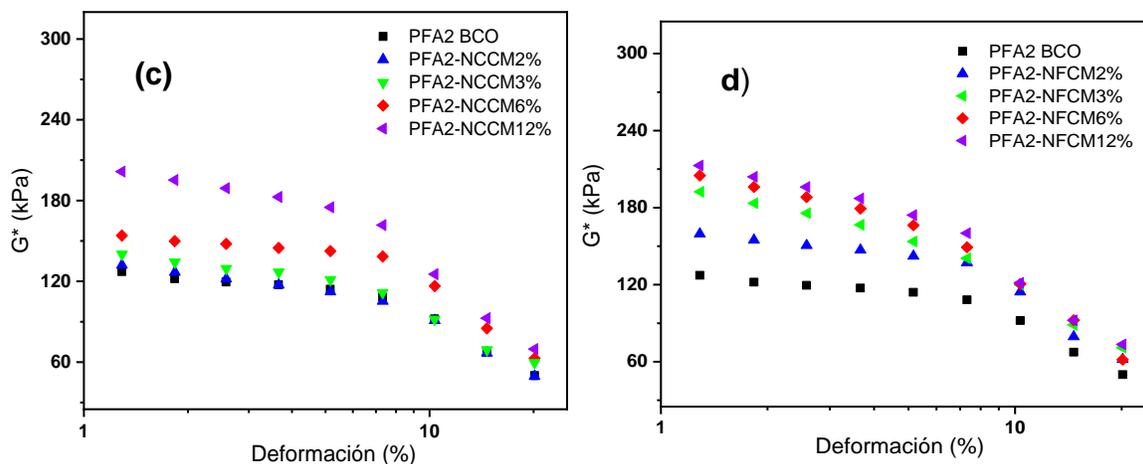


Figura 32. Graficas de efecto Payne de los nanocompuestos de polifarneseno obtenido vía polimerización por emulsión reforzado con (c) nanocristales y (b) nanofibras de celulosa modificada.

8.2.5. Densidad de entrecruzamiento

Se realizaron estudios de hinchamiento de los distintos nanocompuestos para comprender la interacción entre partícula-matriz. La densidad de entrecruzamiento es una medida que permite establecer una aproximación a la estructura química de la red del compuesto elastomérico formada durante el proceso de vulcanización. La densidad de entrecruzamiento se midió a través de la técnica de hinchamiento en solventes y se utilizó la ecuación de Flory-Rehner (sección 7.9.4.). Se puede observar que independientemente de la naturaleza del polifarneseno, en la medida que se incorpora una mayor cantidad de refuerzo celulósico ya sea NCCM o bien NFCM, la densidad de entrecruzamiento aumenta. Lo cual puede asociarse a un efecto cooperativo por parte de la naturaleza celulósica del refuerzo y la estructura del polifarneseno que contiene dobles enlaces en su estructura lateral. De igual modo se observa un incremento mayor en la densidad de entrecruzamiento al incorporar las NFCM en comparación con los NCCM, lo cual puede atribuirse a las redes que presenta la morfología de las nanofibras que podrían ser responsables de la entrada restringida del solvente en la matriz polimérica [33]. También se puede ver que la densidad de entrecruzamiento es un orden de magnitud mayor para el sistema de polifarneseno obtenido por emulsión vía radicales libres, el cual presenta una densidad de entrecruzamiento de 3.46×10^{-5} mol/g, mientras que el PFA1 presenta una densidad de 8.54×10^{-6} mol/g, con lo cual se respalda el

comentario realizado previamente en el sentido de que el polifarneseno de emulsión sufre entrecruzamiento durante la reacción de obtención.

Tabla 8. Densidad de entrecruzamiento de los nanocompuestos de polifarneseno obtenido por coordinación reforzado con nanocelulosa.

Muestra (ID)	NCCM (% p/p)	NFCM (% p/p)	Densidad de entrecruzamiento ($\times 10^{-6}$ mol/g)
PFA1 BCO	-	-	8.54
PFA1-NCCM2%	2	-	8.62
PFA1-NCCM3%	3	-	8.65
PFA1-NCCM6%	6	-	8.68
PFA1-NCCM12%	12	-	8.82
PFA1-NFCM2%	-	2	8.56
PFA1-NFCM3%	-	3	8.69
PFA1-NFCM6%	-	6	8.81
PFA1-NFCM12%	-	12	8.93

Tabla 9. Densidad de entrecruzamiento de los nanocompuestos de polifarneseno obtenido por emulsión reforzado con nanocelulosa.

Muestra (ID)	NCCM (% p/p)	NFCM (% p/p)	Densidad de entrecruzamiento ($\times 10^{-5}$ mol/g)
PFA2 BCO	-	-	3.46
PFA2-NCCM2%	2	-	3.59
PFA2-NCCM3%	3	-	3.63
PFA2-NCCM6%	6	-	3.65
PFA2-NCCM12%	12	-	3.77
PFA2-NFCM2%	-	2	3.62
PFA2-NFCM3%	-	3	3.66
PFA2-NFCM6%	-	6	3.71
PFA2-NFCM12%	-	12	3.81

8.2.6. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos de polifarneseno reforzado con nanocristales y nanofibras de celulosa modificados por plasma.

Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de PFA1-NCCM y PFA1-NFCM se muestran en la Figura 33, mientras que de los nanocompuestos PFA2-NCCM y PFA2-NFCM se muestran en la Figura 34. Se observó que el polifarneseno incorporado con NCCM y NFCM, respectivamente, muestra una resistencia a la tensión mejorada en comparación con el polifarneseno sin refuerzo (PFA1 BCO y PFA2 BCO), presentando una mayor contribución con la incorporación de las NFCM. De igual manera se observó un mayor módulo para los nanocompuestos reforzados con NFCM, el cual incrementó de 0.06 a 0.10 MPa para el caso del PFA1 BCO y el PFA1-NFC12%, mientras que, para el PFA2 BCO, incrementó de 0.13 a 0.19 MPa con la incorporación de un 12 % de NFCM. Este incremento puede atribuirse tanto a las propiedades de la nanocelulosa como al tratamiento a través de la polimerización por plasma, el cual mostró una mejora respecto a la adhesión entre la nanocelulosa y la matriz de PFA [55], y asimismo al procesamiento con sonicación, donde se mejoró la dispersión de las nanopartículas de celulosa. Cabe mencionar que, si la interfaz entre la matriz de PFA y las nanopartículas es fuerte, mayor es la resistencia y rigidez del nanocompuesto, mientras que, si la interfaz es débil, la eficiencia de la transferencia de tensión de la matriz a las nanopartículas podría reducirse.

La curva de esfuerzo-deformación para el PFA1 BCO (Fig. 33) muestra un valor mayor de resistencia a la deformación en comparación con el PFA2 BCO (Fig. 34), mostrando una resistencia de 135 % en el caso de PFA1 BCO, mientras que el PFA2 BCO de 37 %. Esto se puede relacionar con la microestructura presente en cada polifarneseno (sección 8.2.3), donde el PFA1 presentó una alta microestructura *cis*-1,4 lo que conduce a una atracción intermolecular débil y por lo tanto una mayor resistencia a la deformación, mientras que el PFA2 obtenido por emulsión presentó *cis/trans* dando lugar a un mejor acomodo en las cadenas poliméricas, lo cual no es posible para una configuración alto *cis* y por lo tanto el material exhibe menores propiedades elásticas, reduciendo su resistencia a la deformación.

Por otro lado, la incorporación de nanocristales de celulosa modificados mejoró la resistencia a la deformación en ambos casos. El PFA1 BCO mejoró desde 136 % hasta 205 % en el caso del PFA1-NCCM12%, mientras que el PFA2 desde 38 % hasta un 49 % en el caso del PFA2-

NCCM12%. Sin embargo, a medida que se incrementó el % de nanopartículas la resistencia a la elongación disminuyó, esta disminución se puede atribuir a la movilidad cada vez más restringida de las cadenas del PFA a concentraciones más altas de nanopartículas.

En el caso de los nanocompuestos PFA1-NFCM y PFA2-NFCM, se observó una contribución mayor al incorporar una 12 % de NFCM en la resistencia a la tensión, siendo más notable este comportamiento en la matriz de PFA1 BCO, que aumentó de 4.5 a 7 N, mientras que en el PFA2 BCO de 4.1 a 5 N. Este comportamiento se debe principalmente a la forma fibrilar del material (es decir, alta relación de aspecto) y alta resistencia y módulo. Por otro lado, la elongación a la ruptura de los nanocompuestos disminuyó gradualmente con el aumento del contenido de NFCM atribuido a la inmovilización de las cadenas de polímero por la red NFCM. La incorporación de fibra en la matriz del polímero reduce la movilidad de la matriz, lo que resulta en un aumento en la rigidez del compuesto. Este comportamiento posiblemente esté relacionado con la restricción de la movilidad de la cadena de polímero al incorporar las nanopartículas. En el caso del comportamiento de esfuerzo vs deformación correspondiente a la Figura 34 empleando NFCM, se puede observar un comportamiento diferente comparado al resto de los sistemas evaluados en donde para casos prácticos la capacidad de deformación disminuye al incorporar el refuerzo celulósico, y esta deformación disminuye a medida que se aumenta la concentración de NFC. Este comportamiento se atribuye de acuerdo a lo reportado en la literatura a una inmovilización de las cadenas politerpénicas causada por la red creada de NFC, de esta manera la incorporación en este caso de nanofibras reduce la movilidad de la matriz, provocando un aumento en su rigidez, lo cual también sería la causa de la disminución en la deformación del nanocompuesto [33].

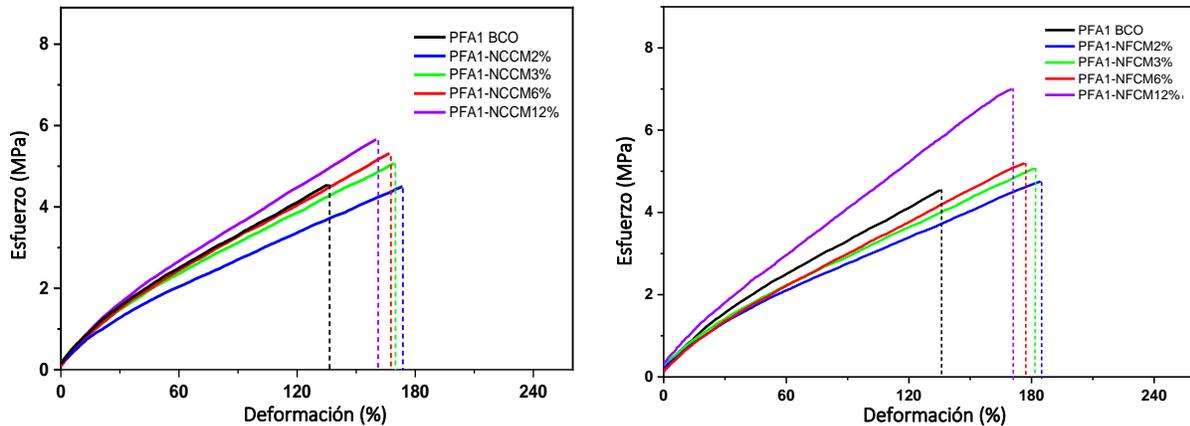


Figura 33. Curva de esfuerzo-deformación del nanocompuesto de polifarneseno obtenido por polimerización por coordinación reforzado con nanocelulosa modificada (PFA1-NCCM y PFA1-NFCM).

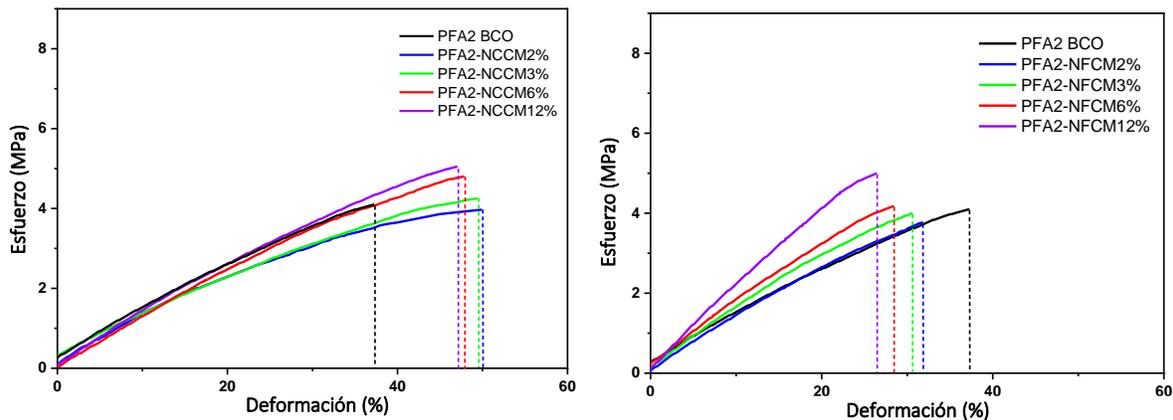


Figura 34. Curva de esfuerzo-deformación del nanocompuesto de polifarneseno obtenido por polimerización por emulsión reforzado con nanocelulosa modificada (PFA2-NCCM y PFA2-NFCM).

En la Tabla 10 y 11 se muestran los resultados obtenidos para cada nanocompuesto, incluyendo su dureza (Shore A). Se observó que la dureza de los nanocompuestos se incrementa conforme aumenta el % de carga (NCCM y NFCM). Como se observó anteriormente, a altas concentraciones de nanopartículas (12 % en peso), el compuesto presentó un aumento en la rigidez, lo que es la razón de la mejora en la dureza de los nanocompuestos en comparación con el polifarneseno sin refuerzo (PFA1 BCO y PFA2 BCO).

Tabla 10. Propiedades de tensión de los nanocompuestos de polifarneseno (PFA1) reforzados con nanopartículas de celulosa (NCCM y NFCM).

Muestra (ID)	NCCM (% p/p)	NFCM (% p/p)	Resistencia a la tensión (MPa)	Elongación máxima (%)	Módulo de Young (MPa)	Dureza (Shore A)
PFA1 BCO	-	-	4.5	135.6	0.06	11
PFA1-NCCM2%	2	-	4.5	172.5	0.05	12
PFA1-NCCM3%	3	-	5.1	168.8	0.06	12
PFA1-NCCM6%	6	-	5.4	167.1	0.07	8
PFA1-NCCM12%	12	-	5.6	158.2	0.09	9
PFA1-NFCM2%	-	2	4.7	184.4	0.05	9
PFA1-NFCM3%	-	3	5.1	181.6	0.06	9
PFA1-NFCM6%	-	6	5.2	176.8	0.07	10
PFA1-NFCM12%	-	12	7.0	170.5	0.10	13

Tabla 11. Propiedades de tensión de los nanocompuestos de polifarneseno (PFA2) reforzados con nanopartículas de celulosa (NCCM y NFCM).

Muestra (ID)	NCCM (% p/p)	NFCM (% p/p)	Resistencia a la tensión (MPa)	Elongación máxima (%)	Módulo de Young (MPa)	Dureza (Shore A)
PFA2 BCO	-	-	4.1	37.3	0.13	26
PFA2-NCCM2%	2	-	4.0	50.0	0.13	27
PFA2-NCCM3%	3	-	4.3	49.1	0.13	28
PFA2-NCCM6%	6	-	4.8	48.2	0.14	29
PFA2-NCCM12%	12	-	5.0	46.1	0.16	29
PFA2-NFCM2%	-	2	3.8	31.9	0.13	29
PFA2-NFCM3%	-	3	4.1	30.7	0.15	31
PFA2-NFCM6%	-	6	4.2	28.4	0.17	32
PFA2-NFCM12%	-	12	5.0	26.5	0.19	35

La mejora en las propiedades mecánicas se puede atribuir a la modificación superficial de las nanopartículas, donde los grupos $-C=C$ presentes polímero depositado en la superficie de las NFCM y los NCCM se unen covalentemente a las cadenas del PFA durante el proceso de vulcanización con azufre. Esta interacción química aumenta la transferencia de tensión entre

las dos fases cuando los materiales compuestos están bajo carga y restringe la movilidad de las cadenas del PFA, lo que conduce a un refuerzo mejorado en comparación con nanopartículas sin modificar. De igual manera se atribuye al proceso de dispersión por sonicación que mostró ser eficaz para dispersar las nanopartículas de celulosa en la matriz polimérica [34, 55].

8.2.7. Propiedades mecánicas dinámicas de los nanocompuestos

Se realizaron análisis mecánicos-dinámicos del PFA1 BCO y PFA2 BCO y de los nanocompuestos a diferentes concentraciones de nanocelulosa (NCCM y NFCM). En la Figura 35 y 36 se muestran las curvas del módulo de almacenamiento y $\tan \delta$ (tangente del ángulo de pérdida) versus la temperatura, respectivamente.

En la Figura 35 y 36 se observó un incremento en el módulo, tanto para el PFA1 BCO como el PFA2 BCO, en donde el módulo de almacenamiento incrementó al aumentar el contenido de carga hasta un 12 % en peso en ambos casos. A una alta concentración de nanopartículas, cuando se aplica tensión al polifarneseno cargado, la tensión es controlada principalmente por la carga de manera que la interfase se tensa en menor medida. No obstante, en el caso de la incorporación de nanopartículas de celulosa para el PFA1, es claro notar que al inicio al adicionar 2 % el módulo disminuye, lo cual de acuerdo a lo reportado en la literatura [66, 67], las nanoestructuras de celulosa pueden llegar a actuar como un plastificante, con lo cual se esperaría una disminución en el módulo del material. Sin embargo, posterior a esa concentración el módulo tiende a incrementar debido a la contribución de las nanoestructuras en propiciar un aumento en el grado de entrecruzamiento, aunado con la rigidez de las mismas nanoestructuras celulósicas.

La temperatura de transición vítrea (T_g) de un polímero juega un papel importante al determinar si un polímero en particular está en estado gomoso a temperatura ambiente. Los elastómeros son de naturaleza amorfa y, por tanto, su T_g es por debajo de la temperatura ambiente, preferiblemente en el intervalo bajo cero. Se observa que a bajas concentraciones de nanocelulosa, las nanopartículas se dispersan uniformemente dentro de la matriz por lo que no se observa un cambio muy notable en la T_g dado que no se reduce la movilidad de las

cadena débilmente unidas en las regiones interfaciales [68]. Por el contrario, a concentraciones más altas de las nanopartículas, la distancia entre las partículas se reduce, lo que también puede causar una mayor interacción en las nanocapas interfaciales, aumentando así el volumen de las cadenas inmovilizadas y, en consecuencia, la T_g del nanocompuesto aumenta en comparación al polímero sin relleno o un compuesto con menos relleno.

La T_g de la muestra se puede estimar a partir de los valores máximos del módulo de pérdida o $\tan \delta$. Generalmente, si las interacciones interfaciales entre la matriz y las partículas de relleno son lo suficientemente fuertes, el valor máximo de $\tan \delta$ se reduce y la T_g se desplaza hacia temperaturas más altas. Con el aumento de la concentración de nanopartículas en un polímero relleno, el valor del pico $\tan \delta$, típicamente, se reduce debido al aumento de las interacciones interfaciales.

El pico de la curva $\tan \delta$ se utilizó para estimar la T_g (Fig. 35b y 36d). En las gráficas se observa que el valor de $\tan \delta$ disminuyó a medida que aumentó la concentración de carga. Esta disminución en el valor de $\tan \delta$ se atribuyó a la reducción en la fracción de cadenas de polímero disponibles para participar en la primera transición con el aumento del contenido de nanopartículas de celulosa en el nanocompuesto. Con el aumento del contenido de nanopartículas, la T_g se corrió ligeramente a mayores temperaturas. Se encontró que el área bajo los picos de $\tan \delta$ disminuyó al aumentar el contenido de NCCM y NFCM, respectivamente; es decir, las curvas de $\tan \delta$ se hicieron más estrechas con un alto contenido de relleno, lo que indica que hay menos cadenas de polímero que participan en la transición vítrea.

La mejora en el módulo muestra la interacción efectiva entre la matriz polimérica de polifarneseno y las nanopartículas de celulosa modificadas superficialmente por plasma. La incorporación de fibra en la matriz polimérica reduce la movilidad de las cadenas poliméricas, lo que da como resultado la rigidez del material compuesto. La movilidad restringida de las cadenas de polímero es responsable de la mejora del módulo.

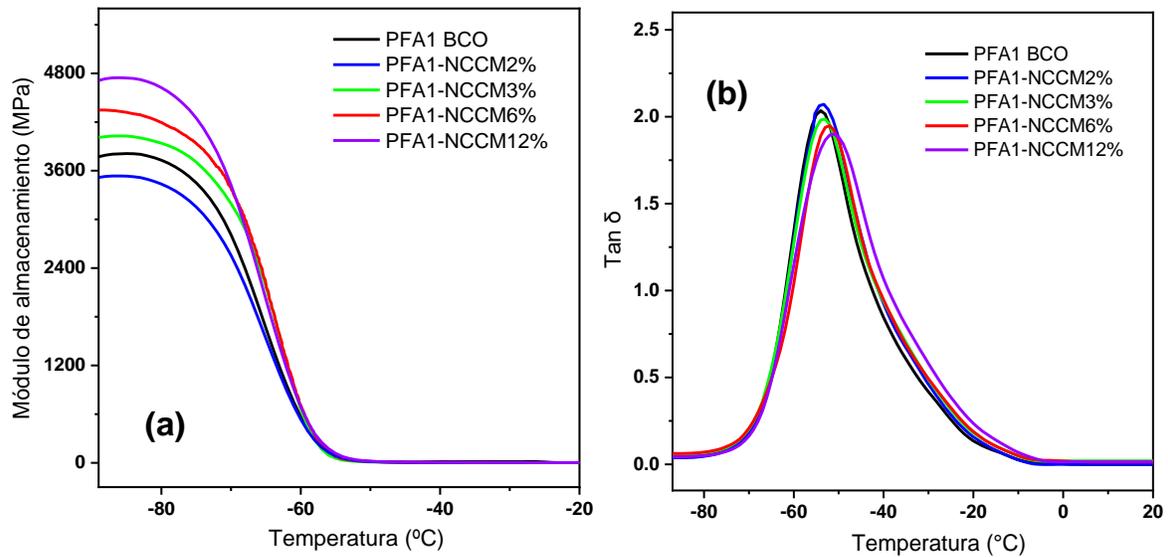


Figura 35. Gráficos de (a) variación del módulo de almacenamiento con la temperatura, (b) variación de tan delta con la temperatura de nanocompuestos de PFA1-NCCM.

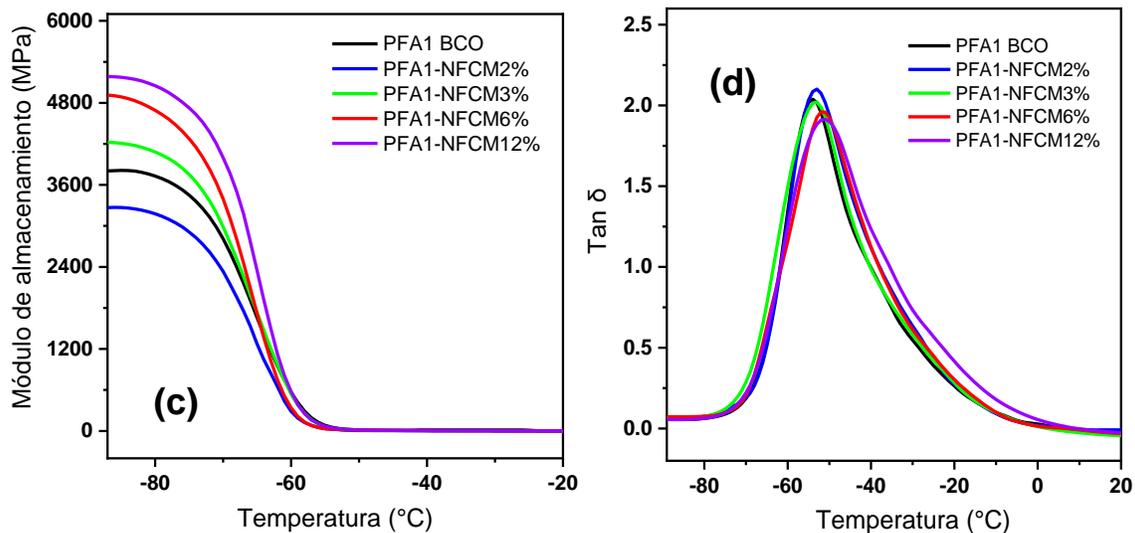


Figura 36. Gráficos de (c) variación del módulo de almacenamiento con la temperatura, (d) variación de tan delta con la temperatura de nanocompuestos de PFA1-NFCM.

El factor de pérdida mecánica, **tan δ** , a menudo llamado amortiguación, es la relación entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento. La curva de tan δ presenta un pico ubicado en el rango de temperatura de la transición vítrea del material (polifarneseno).

Como se muestra en la Tabla 12, la temperatura en el máximo del pico $\tan \delta$ se desplazó ligeramente a temperaturas más altas al agregar las nanopartículas de celulosa. También se observó una reducción en la magnitud del pico de $\tan \delta$, tras la adición de la carga tanto para el caso de la adición de los NCCM como de las NFCM. Esto puede atribuirse a (i) una disminución de la cantidad de material de la matriz, responsable de las propiedades de amortiguación, es decir, una disminución en el número de unidades móviles que participan en el fenómeno de relajación o (ii) una posible restricción del movimiento de las cadenas del polímero en la interfaz de relleno/matriz [36].

Tabla 12. Datos de análisis mecánico dinámico de polifarneseno PFA1 reforzado con nanopartículas de celulosa, NCCM y NFCM.

Muestra (ID)	NCCM (% p/p)	NFCM (% p/p)	Tg, $\tan(\delta)$ (°C)	Módulo de almacenamiento (MPa)
PFA1 BCO	-	-	-54.1	3808.6
PFA1-NCCM2%	2	-	-53.6	3535.4
PFA1-NCCM3%	3	-	-53.4	4029.8
PFA1-NCCM6%	6	-	-52.1	4348.6
PFA1-NCCM12%	12	-	-51.2	4746.5
PFA1-NFCM2%	-	2	-53.1	3271.7
PFA1-NFCM3%	-	3	-53.0	4223.0
PFA1-NFCM6%	-	6	-51.6	4905.4
PFA1-NFCM12%	-	12	-51.2	5286.0

En la Figura 37 y 38 se observa el módulo de almacenamiento y el $\tan \delta$ de los compuestos polimerizados por emulsión vía radicales libres (PFA2) reforzados con NCCM y NFCM, respectivamente. De manera similar se encontró que conforme aumenta el % de carga (NCCM ó NFCM) el módulo de almacenamiento aumenta haciendo más rígido el nanocompuesto. En el caso de PFA2 BCO (sin carga) el módulo aumentó de 3509 MPa a 4903 MPa con un 12 % p/p de NCCM y 4852 MPa con un 12% p/p de NFCM. Se puede observar que el módulo aumenta conforme aumenta el contenido de carga haciendo más rígido el nanocompuesto.

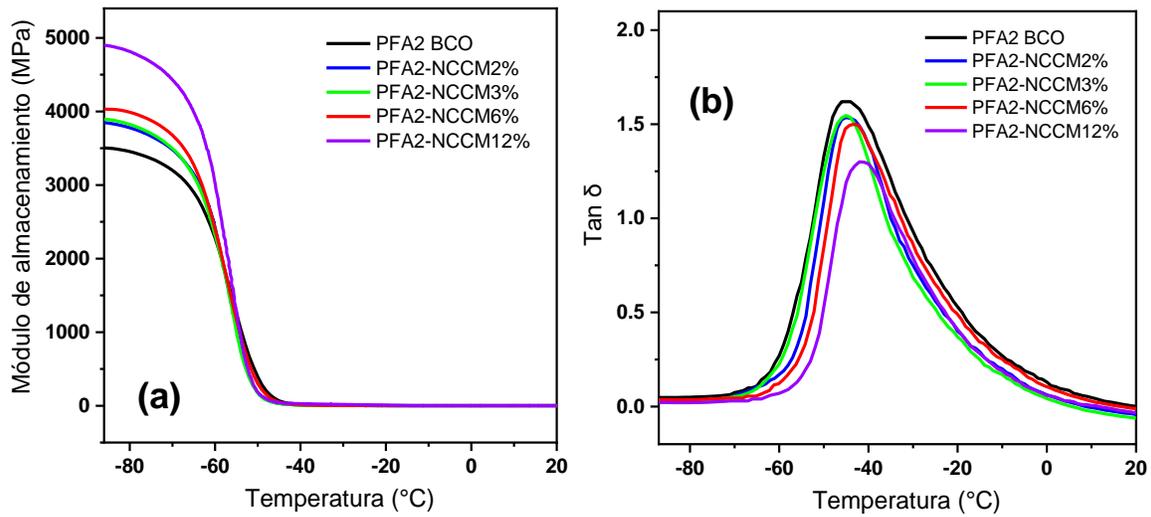


Figura 37. Gráficos de (a) variación del módulo de almacenamiento con la temperatura, (b) variación de tan delta con la temperatura de nanocompuestos de PFA2-NCCM.

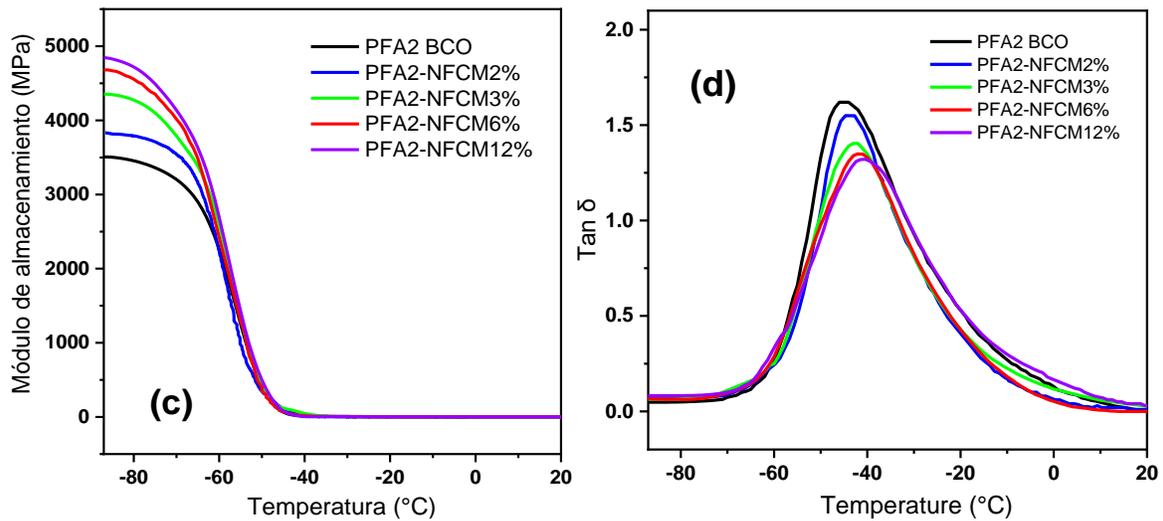


Figura 38. Gráficos de (c) variación del módulo de almacenamiento con la temperatura, (d) variación de tan delta con la temperatura de nanocompuestos de PFA2-NFCM.

Tabla 13. Datos de análisis mecánico dinámico de polifarneseno PFA2 reforzado con nanopartículas de celulosa, NCCM y NFCM.

Muestra (ID)	NCCM (% p/p)	NFCM (% p/p)	Tg, tan δ (°C)	Módulo de almacenamiento (MPa)
PFA2 BCO	-	-	-46.0	3509.0
PFA2-NCCM2%	2	-	-45.1	3853.2
PFA2-NCCM3%	3	-	-44.8	3898.1
PFA2-NCCM6%	6	-	-42.3	4033.6
PFA2-NCCM12%	12	-	-41.8	4908.2
PFA2-NFCM2%	-	2	-44.7	3831.8
PFA2-NFCM3%	-	3	-43.0	4352.6
PFA2-NFCM6%	-	6	-42.0	4681.5
PFA2-NFCM12%	-	12	-40.8	4852.7

8.2.8. Estabilidad térmica de los polímeros elastoméricos reforzados con nanocristales de celulosa modificados (NCCM) y nanofibras de celulosa modificadas (NFCM)

La estabilidad térmica de los nanomateriales de polifarneseno con NCCM y NFCM, respectivamente, fue determinada mediante su análisis termogravimétrico (TGA). Las Figuras 39 y 40 muestran los termogramas correspondientes al polifarneseno obtenido por polimerización por coordinación (PFA1) reforzado con nanopartículas de celulosa (NCCM y NFCM). Se observa cómo el polifarneseno (PFA1 BCO) presenta dos regiones de pérdida de peso, donde la degradación máxima de las cadenas poliméricas se presenta a 350 y 402 °C, en el caso de los nanocompuestos reforzados con nanocristales se presenta una pequeña pérdida de peso a alrededor de 290 °C debido a la degradación de estos y para los nanocompuestos reforzados con nanofibras se presenta una pérdida peso alrededor de 342 °C.

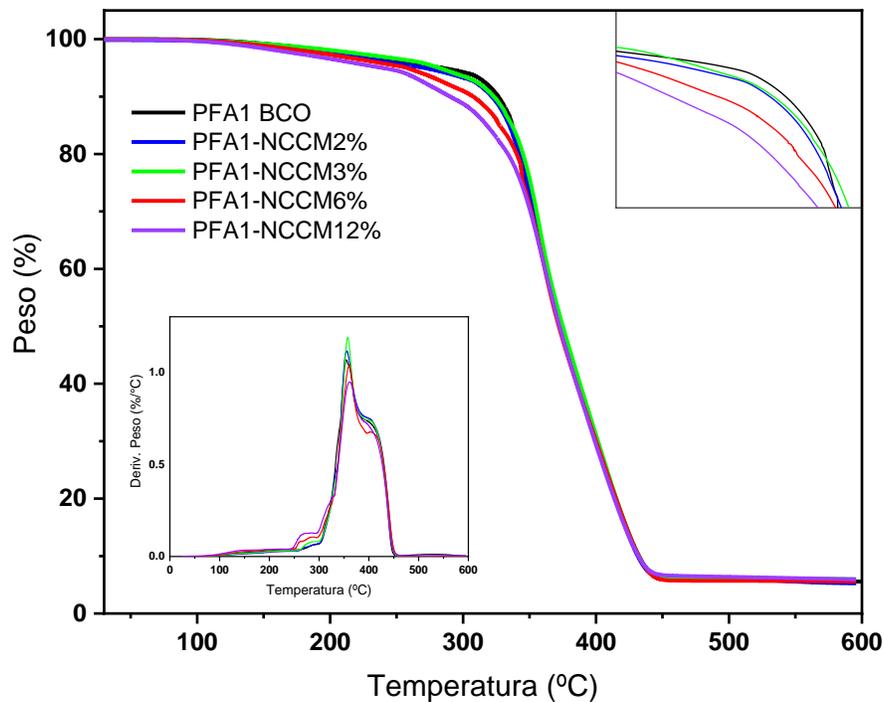


Figura 39. Estabilidad térmica de los nanocompuestos de polifarneseno obtenido por coordinación (PFA1) con nanocristales de celulosa modificada (NCCM).

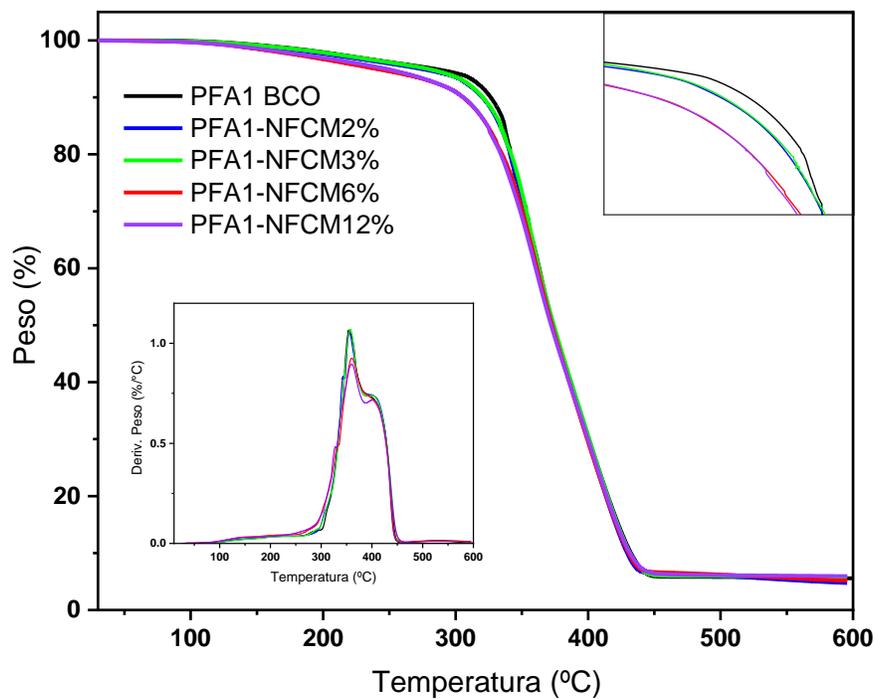


Figura 40. Estabilidad térmica de los nanocompuestos de polifarneseno obtenido por coordinación (PFA1) con nanofibras de celulosa modificada (NFCM).

Tabla 14. Temperaturas de degradación de los nanocompuestos de polifarneseno obtenido por coordinación (PFA1) reforzado con nanopartículas de celulosa.

Muestra (ID)	NCCM (% p/p)	NFCM (% p/p)	Temperatura de degradación de las nanopartículas (°C)	Temperatura máxima de degradación (°C)
PFA1 BCO	-	-	-	350.46
PFA1-NCCM2%	2	-	292.33	355.97
PFA1-NCCM3%	3	-	291.66	357.68
PFA1-NCCM6%	6	-	288.62	360.54
PFA1-NCCM12%	12	-	285.54	361.26
PFA1-NFCM2%	-	2	343.87	355.70
PFA1-NFCM3%	-	3	337.12	357.69
PFA1-NFCM6%	-	6	331.23	360.05
PFA1-NFCM12%	-	12	327.63	360.63

La Tabla 14 muestra los valores de la temperatura de degradación de las nanopartículas de celulosa (NCCM y NFCM) registrada para cada uno de los nanocompuestos con porcentajes en peso de 0 a 12 %, así como la temperatura de degradación máxima. Se observa la mejora de la estabilidad térmica a medida que aumenta la concentración del bio-refuerzo hasta un 12% en peso. Con la incorporación de un 12 % en peso de NCCM se mejoró la estabilidad térmica para el PFA1 BCO de 350 a 361 °C y con la adición de un 12 % en peso de NFCM mejoro de 350 a 360 °C, en ambos casos se obtuvo un buen resultado, indicativo de una buena incorporación hacia la matriz polimérica

Los termogramas mostrados en la Figura 41 y 42 corresponden al polifarneseno obtenido por polimerización en emulsión (PFA2) reforzado con nanopartículas de celulosa. Al igual que en el caso anterior, el PFA2 presenta dos regiones de pérdida de peso, donde las degradaciones máximas de presentan alrededor de 353 y 411 °C, para el caso de los nanocompuestos reforzados con NCCM se presenta una pérdida de peso alrededor de 293 °C y para los nanocompuestos reforzados con NFCM se presenta una perdida alrededor de 340 °C.

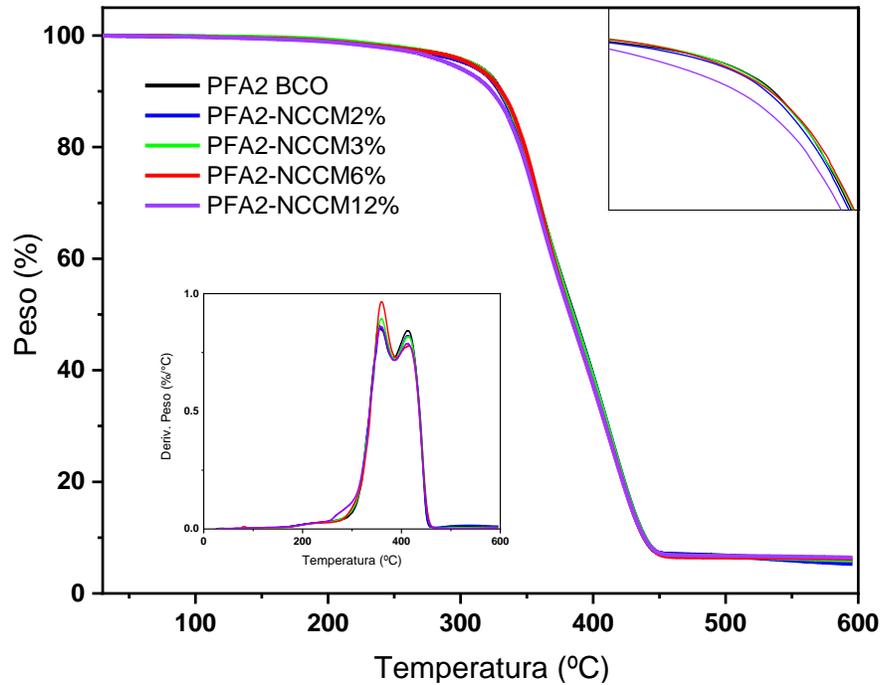


Figura 41. Estabilidad térmica de los nanocompuestos de polifarneseno obtenido por emulsión (PFA2) con nanocristales de celulosa modificada (NCCM).

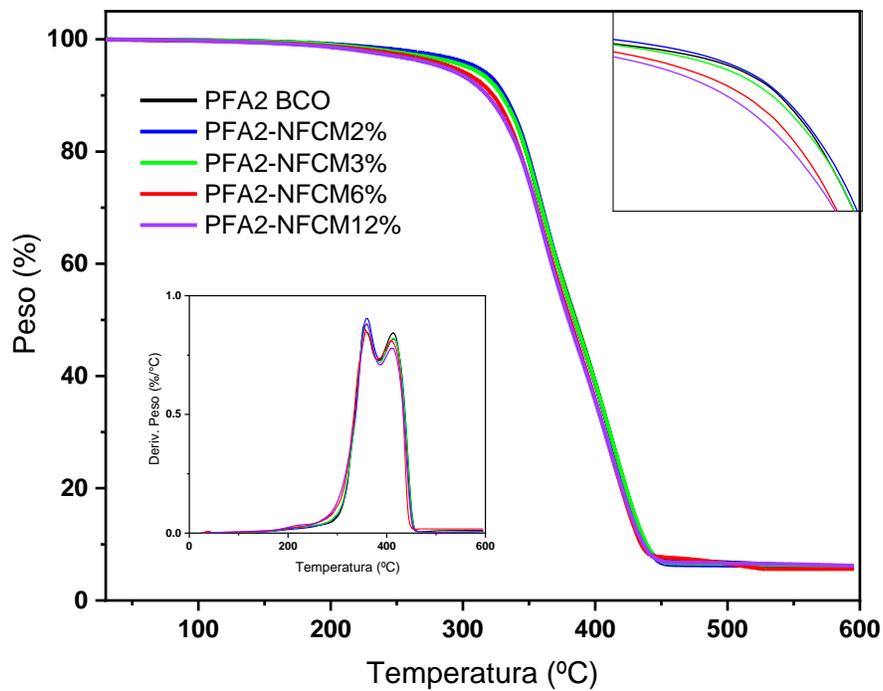


Figura 42. Estabilidad térmica de los nanocompuestos de polifarneseno obtenido por emulsión (PFA2) con nanofibras de celulosa modificada (NFCM).

La Tabla 15 presenta los valores de la temperatura de degradación de los diferentes nanocompuestos. Se observa que la incorporación de las nanopartículas favoreció la estabilidad térmica de la matriz polimérica, de 353 a 360 °C para el caso de PFA2-NCCM12% y de 353 a 359 °C para el caso de PFA2-NFCM12%. En el caso de la estabilidad térmica, las mejores propiedades se obtuvieron a una concentración de 12 % en peso de NCCM tanto para el PFA1 como para el PFA2. Esta mejora en las propiedades térmicas se puede atribuir a las interacciones moleculares entre la nanocelulosa y la matriz polimérica. Los enlaces intermoleculares formados debido a la afinidad entre las nanopartículas y la fase continua pueden mejorar la estabilidad térmica del nanocompuesto, lo que resulta en un incremento de la energía térmica necesaria para llevar a cabo la ruptura o disociación de estos enlaces [69]. Por lo tanto, una mejora en la estabilidad térmica requiere de nanopartículas de celulosa dispersas y compatibilizadas que permitan una buena adhesión interfacial con la matriz polimérica.

Tabla 15. Temperaturas de degradación de los nanocompuestos de polifarneseno obtenido por emulsión (PFA2) reforzado con nanopartículas de celulosa.

Muestra (ID)	NCCM (% p/p)	NFCM (% p/p)	Temperatura de degradación de las nanopartículas (°C)	Temperatura máxima de degradación (°C)
PFA2 BCO	-	-	-	353.67
PFA2-NCCM2%	2	-	293.04	356.54
PFA2-NCCM3%	3	-	287.17	359.83
PFA2-NCCM6%	6	-	286.56	359.96
PFA2-NCCM12%	12	-	282.56	360.64
PFA2-NFCM2%	-	2	344.7	359.87
PFA2-NFCM3%	-	3	332.07	358.54
PFA2-NFCM6%	-	6	329.46	358.74
PFA2-NFCM12%	-	12	328.91	359.66

IX. CONCLUSIONES

Se polimerizó con éxito el *trans*- β -farneseno a través de dos técnicas distintas: i) polimerización en solución por coordinación vía transferencia de cadena coordinativa, ii) polimerización por emulsión vía radicales libres, obteniendo conversiones finales de ~90-95%. Se comprobó que el sistema catalítico terciario de Ziegler-Natta a base de Nd permite obtener polifarneseno de alto peso molecular alcanzando valores de 1×10^6 en M_w .

Este estudio demostró que la técnica de polimerización por plasma con el monómero *trans*- β -farneseno modificó la química superficial de las nanopartículas de celulosa. La modificación de la superficie mejoró su dispersabilidad en la matriz polimérica y mejoró sus propiedades mecánicas y térmicas conforme se aumentó la concentración de las partículas.

A través del estudio del efecto Payne, se observó una adecuada incorporación de los NCCM y las NFCM a la matriz de polifarneseno, mostrando un incremento en la viscosidad del material proporcional a la concentración de las nanopartículas modificadas; esto se atribuyó a la alta área superficial, lo cual puede producir una mayor interacción entre las nanopartículas y la matriz y asimismo a la modificación por plasma que compatibilizó a las nanopartículas de celulosa con la matriz polimérica de PFA.

Se comprobó que la adición de nanopartículas de celulosa como bio-refuerzos a un 12 % en peso mejora el módulo elástico de los compuestos, haciendo más rígida la fase elastomérica. En el caso del PFA1 BCO, el módulo de almacenamiento mejoró de 3806.6 a 4746.5 MPa con NCCM12% y a 5286 MPa con NFCM12%, mientras que, para el PFA2 BCO, mejoró de 3509 a 4908.2 MPa con NCCM12% y a 4852.7 MPa con NFCM12%.

En las pruebas de resistencia a la tensión se observó una mayor contribución con la adición de NFCM en la matriz de PFA1, presentando una mejora de 4.1 a 7 MPa con la incorporación de un 12 % en peso, atribuido a la relación de forma de los NFC y al entrelazamiento de fibras, sin embargo, se presentó una menor resistencia a la deformación debido a los aglomerados de fibras relativamente grandes.

La estabilidad térmica presentó ligeros cambios con la incorporación de nanopartículas de celulosa de donde la mayor contribución se obtuvo al incorporar un 12 % en peso. La temperatura de degradación del PFA1 BCO mejoró de 350 a 361 °C con un 12 % de NCCM y a 360 °C con un 12% de NFCM, mientras que en el caso del PFA2 BCO de 353 °C a 360 °C con un 12 % de NCCM y a 359 °C con un 12 % de NFCM. En general, los mejores resultados se obtuvieron para una concentración de 12 % en peso de NCCM y NFCM, respectivamente.

X. PERSPECTIVAS O TRABAJO A FUTURO

Un siguiente paso es desarrollar nanocompuestos híbridos PFA/NCCM/negro de humo, PFA/NFCM/negro de humo. De igual forma estudiar la polimerización por emulsión del polifarneseno y extender más su potencial para la obtención de copolímeros (**p. ej.**, farneseno-estireno), así como estudiar su reforzamiento con nanoestructuras de celulosa.

XI. REFERENCIAS

1. Díaz de León Gómez, R. E., Enríquez-Medrano, F. J., Maldonado Textle, H., Mendoza Carrizales, R., Reyes Acosta, K., López González, H. R., Olivares Romero J. L., Lugo Uribe, L. E. (2016). *Synthesis and characterization of highcis-polymyrcene using neodymium-based catalysts*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 94(5), 823–832. doi:10.1002/cjce.22458
2. Laur, E., Welle, A., Vantomme, A., Brusson, J.-M., Carpentier, J.-F., & Kirillov, E. (2017). *Stereoselective Copolymerization of Styrene with Terpenes Catalyzed by an Ansa-Lanthanidocene Catalyst: Access to New Syndiotactic Polystyrene-Based Materials*. *Catalysts*, 7(12), 361. doi:10.3390/catal7120361
3. Quilter, H. C., Hutchby, M., Davidson, M. G., & Jones, M. D. (2017). *Polymerisation of a terpene-derived lactone: a bio-based alternative to ϵ -caprolactone*. *Polymer Chemistry*, 8(5), 833–837. doi:10.1039/c6py02033j
4. Zhang, Y., & Dubé, M. A. (2017). *Green Emulsion Polymerization Technology*. *Advances in Polymer Science*. doi:10.1007/12_2017_8
5. Wilbon, P. A., Chu, F., & Tang, C. (2013). *Progress in Renewable Polymers from Natural Terpenes, Terpenoids, and Rosin*. *Macromolecular Rapid Communications*, 34(1), 8–37. doi:10.1002/marc.201200513
6. Zhao, J., & Schlaad, H. (2011). *Synthesis of Terpene-Based Polymers*. *Advances in Polymer Science*, 151–190. doi:10.1007/12_2012_166
7. Gonzalez-López y Quiñones Aguilar, Evangelina Esmeralda y Rincón-Enríquez. NanoBio: los compuestos bioactivos y tecnologías de extracción. s.l. : CIATEJ, 2016. pp. 33-49
8. Sahu, P., & Bhowmick, A. K. (2019). *Redox Emulsion Polymerization of Terpenes: Mapping the Effect of the System, Structure and Reactivity*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. doi:10.1021/acs.iecr.9b02001
9. Sahu, P., Bhowmick, A. K., & Kali, G. (2020). *Terpene Based Elastomers: Synthesis, Properties, and Applications*. *Processes*, 8(5), 553. doi:10.3390/pr8050553
10. Liu, B.; Li, L.; Sun, G.; Liu, D.; Li, S.; Cui, D. *Isoselective 3,4- (co)polymerization of bio-renewable myrcene using NSN-ligated rare-earth metal precursor: An approach to a new elastomer*. *Chem. Commun.* 2015, 51, 1039–1041.
11. Yoo, T., & Henning, S. K. (2017). *Synthesis and characterization of farnesene-based polymers*. *Rubber Chemistry and Technology*, 90(2), 308–324. doi:10.5254/rct.17.82683
12. Iacob, C., Yoo, T., & Runt, J. (2018). *Molecular Dynamics of Polyfarnesene*. *Macromolecules*, 51(13), 4917–4922. doi:10.1021/acs.macromol.8b00851

13. Moriguchi, N., Ph.D., Hirata, K., Sasaki, H., & Uehara, Y. (2015). Development of a new styrenic elastomer using renewable monomer.
14. Ruvanthi N. Kularatne. (2018). Neodymium based catalytic system for the polymerization of dienes, lactones, and vinyl monomers. the university of texas at dallas.
15. Wang, F., Zhang, C., Hu, Y., Jia, X., Bai, C., & Zhang, X. (2012). *Reversible coordinative chain transfer polymerization of isoprene and copolymerization with ϵ -caprolactone by neodymium-based catalyst.* *Polymer*, 53(26), 6027–6032. doi:10.1016/j.polymer.2012.10.044
16. Wang, F., Liu, H., Zheng, W., Guo, J., Zhang, C., Zhao, L., ... Zhang, X. (2013). *Fully-reversible and semi-reversible coordinative chain transfer polymerizations of 1,3-butadiene with neodymium-based catalytic systems.* *Polymer*, 54(25), 6716–6724. doi:10.1016/j.polymer.2013.10.031
17. Loughmari, S., Hafid, A., Bouazza, A., El Bouadili, A., Zinck, P., & Visseaux, M. (2012). Highly stereoselective coordination polymerization of β -myrcene from a lanthanide-based catalyst: Access to bio-sourced elastomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50(14), 2898–2905. doi:10.1002/pola.26069
18. Kwag, G. (2002). *A Highly Reactive and Monomeric Neodymium Catalyst†.* *Macromolecules*, 35(13), 4875–4879. doi:10.1021/ma012123p
19. Díaz de León, R., López, R., Valencia, L., Mendoza, R., Cabello, J., & Enríquez, J. (2018). *Towards Bioelastomers via Coordination Polymerization of Renewable Terpenes Using Neodymium-Based Catalyst Systems.* *Key Engineering Materials*, 779, 115–121. doi:10.4028/www.scientific.net/kem.779.115
20. BAHENA, A. (2019). Desarrollo de nanocompuestos sustentables mediante polimerización in situ de elastómeros bio-basados de nueva generación con óxido de grafeno modificado. CIQA, Saltillo, Coahuila.
21. Sarkar, P., & Bhowmick, A. K. (2014). *Synthesis, characterization and properties of a bio-based elastomer: polymyrcene.* *RSC Adv.*, 4(106), 61343–61354. doi:10.1039/c4ra09475a
22. Hilschmann, J., & Kali, G. (2015). Bio-based polymyrcene with highly ordered structure via solvent free controlled radical polymerization. *European Polymer Journal*, 73, 363–373. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.10.021
23. James E. Mark, Burak, Erman & C. Michael Roland. (2013). *Science and technology of rubber.* Fourth Edition.
24. Ramos, A. M., Lobo, L. S., & Bordado, J. M. (1998). *Polymers from pine gum components: Radical and coordination homo and copolymerization of pinenes.* *Macromolecular Symposia*, 127(1), 43–50. doi:10.1002/masy.19981270109
25. Gardon, J. L. (1968). *Emulsion polymerization. I. Recalculation and extension of the Smith-Ewart theory.* *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 6(3), 623–641. doi:10.1002/pol.1968.150060318

26. Gardon, J. L. (1968). *Emulsion polymerization. II. Review of experimental data in the context of the revised Smith-Ewart theory*. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 6(3), 643–664. doi:10.1002/pol.1968.150060319
27. El-hoshoudy, A. N. M. B. (2018). *Emulsion Polymerization Mechanism*. *Recent Research in Polymerization*. doi:10.5772/intechopen.72143
28. Chern, C. S. (2006). *Emulsion polymerization mechanisms and kinetics*. *Progress in Polymer Science*, 31(5), 443–486. doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.02.001
29. Camacho-Cruz, L. A., Velazco-Medel, M. A., & Bucio, E. (2020). Aqueous polymerizations. Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science, 275–318. doi:10.1016/b978-0-12-819542-0.00009-9
30. Sarkar, P., & Bhowmick, A. K. (2018). *Terpene-Based Sustainable Elastomers: Vulcanization and Reinforcement Characteristics*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(15), 5197–5206. doi:10.1021/acs.iecr.8b00163
31. Sahu, P., Sarkar, P., & Bhowmick, A. K. (2017). *Synthesis and Characterization of a Terpene-Based Sustainable Polymer: Poly-alloocimene*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(9), 7659–7669. doi:10.1021/acssuschemeng.7b00990
32. Luk, S. B., & Marić, M. (2021). Polymerization of Biobased Farnesene in Miniemulsions by Nitroxide-Mediated Polymerization. *ACS Omega*, 6(7), 4939–4949. doi:10.1021/acsomega.0c05992
33. Dominic C.D., M., Joseph, R., Begum, P. M. S., Joseph, M., Padmanabhan, D., Morris, L. A., ... Formela, K. (2020). *Cellulose Nanofibers Isolated from the Cuscuta Reflexa Plant as a Green Reinforcement of Natural Rubber*. *Polymers*, 12(4), 814. doi:10.3390/polym12040814
34. Sinclair, A., Zhou, X., Tangpong, S., Bajwa, D. S., Quadir, M., & Jiang, L. (2019). High-Performance Styrene-Butadiene Rubber Nanocomposites Reinforced by Surface-Modified Cellulose Nanofibers. *ACS Omega*. doi:10.1021/acsomega.9b01313
35. Xu, X., Liu, F., Jiang, L., Zhu, J. Y., Haagenon, D., & Wiesenborn, D. P. (2013). *Cellulose Nanocrystals vs. Cellulose Nanofibrils: A Comparative Study on Their Microstructures and Effects as Polymer Reinforcing Agents*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(8), 2999–3009. doi:10.1021/am302624t
36. Flauzino Neto, W. P., Mariano, M., da Silva, I. S. V., Silvério, H. A., Putaux, J.-L., Otaguro, H., ... Dufresne, A. (2016). *Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with high aspect ratio cellulose nanocrystals isolated from soy hulls*. *Carbohydrate Polymers*, 153, 143–152. doi:10.1016/j.carbpol.2016.07.073
37. Zhang, C., Dan, Y., Peng, J., Turng, L.-S., Sabo, R., & Clemons, C. (2014). *Thermal and Mechanical Properties of Natural Rubber Composites Reinforced with Cellulose Nanocrystals from Southern Pine*. *Advances in Polymer Technology*, 33(S1), n/a–n/a. doi:10.1002/adv.21448

38. Klemm, D., Cranston, E. D., Fischer, D., Gama, M., Kedzior, S. A., Kralisch, D., ... Rauchfuß, F. (2018). *Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state. Materials Today*. doi:10.1016/j.mattod.2018.02.001
39. French, A. D., Pérez, S., Bulone, V., Rosenau, T., & Gray, D. (2018). Cellulose. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1–69. doi:10.1002/0471440264.pst042.pub2
40. Butron, A., Llorente, O., Fernandez, J., Meaurio, E., & Sarasua, J.-R. (2019). *Morphology and Mechanical Properties of Poly(ethylene brassylate)/Cellulose Nanocrystal composites. Carbohydrate Polymers*. doi:10.1016/j.carbpol.2019.05.091
41. Visakh, P. M., Thomas, S., Oksman, K., & Mathew, A. P. (2012). *Crosslinked natural rubber nanocomposites reinforced with cellulose whiskers isolated from bamboo waste: Processing and mechanical/thermal properties. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(4), 735–741. doi:10.1016/j.compositesa.2011.12
42. Trovatti, E., Carvalho, A. J. F., Ribeiro, S. J. L., & Gandini, A. (2013). *Simple Green Approach to Reinforce Natural Rubber with Bacterial Cellulose Nanofibers. Biomacromolecules*, 14(8), 2667–2674. doi:10.1021/bm400523h
43. Lizundia, E., Meaurio, E., & Vilas, J. L. (2016). *Grafting of Cellulose Nanocrystals. Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements*, 61–113. doi:10.1016/b978-0-323-44248-0.00003-1
44. Parambath Kanath, B., Claudino, M., Johansson, M., Berglund, L. A., & Zhou, Q. (2015). *Biocomposites from Natural Rubber: Synergistic Effects of Functionalized Cellulose Nanocrystals as Both Reinforcing and Cross-Linking Agents via Free-Radical Thiol–ene Chemistry. ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(30), 16303–16310. doi:10.1021/acsami.5b03115
45. Alanis, A., Valdés, J. H., María Guadalupe, N.-V., Lopez, R., Mendoza, R., Mathew, A. P., ... Valencia, L. (2019). *Plasma surface-modification of cellulose nanocrystals: a green alternative towards mechanical reinforcement of ABS. RSC Advances*, 9(30), 17417–17424. doi:10.1039/c9ra02451d
46. Chu, P. (2002). *Plasma-surface modification of biomaterials. Materials Science and Engineering: R: Reports*, 36(5-6), 143–206. doi:10.1016/s0927-796x(02)00004-9
47. Panaitescu, D. M., Vizireanu, S., Nicolae, C. A., Frone, A. N., Casarica, A., Carpen, L. G., & Dinescu, G. (2018). *Treatment of Nanocellulose by Submerged Liquid Plasma for Surface Functionalization. Nanomaterials*, 8(7), 467. doi:10.3390/nano8070467
48. Gaiolas, C., Belgacem, M. N., Silva, L., Thielemans, W., Costa, A. P., Nunes, M., & Santos Silva, M. J. (2009). *Green chemicals and process to graft cellulose fibers. Journal of Colloid and Interface Science*, 330(2), 298–302. doi:10.1016/j.jcis.2008.10.059
49. Zhang, J., Lu, J., Wang, D., & Han, B. (2020). *Preparation, carbon black dispersibility and performances of novel biobased integral solution-polymerized styrene–butadiene rubber*

- with β -myrcene bottlebrush segments. *Journal of Materials Science*. doi:10.1007/s10853-020-05218-w
50. Raynaud, J., Wu, J. Y., & Ritter, T. (2012). *Iron-Catalyzed Polymerization of Isoprene and Other 1,3-Dienes*. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(47), 11805–11808. doi:10.1002/anie.201205152
51. Flory, P. J., & Rehner, J. (1943). *Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling*. *The Journal of Chemical Physics*, 11(11), 521–526. doi:10.1063/1.1723792
52. Luk, S. B., & Maric, M. (2021). *Farnesene and norbornenyl methacrylate block copolymers: Application of thiol-ene clicking to improve thermal and mechanical properties*. *Polymer*, 230, 124106. doi:10.1016/j.polymer.2021.124106
53. Guo, X., Liu, X., Shan, S., Zhao, W., Su, H., & Jia, Q. (2018). *Green approach toward sustainable adhesive: Synthesis and characterization of poly(myrcene sulfone)*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. doi:10.1016/j.jtice.2018.07.004
54. Sarkar, P., & Bhowmick, A. K. (2016). *Green Approach toward Sustainable Polymer: Synthesis and Characterization of Poly(myrcene-co-dibutyl itaconate)*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(4), 2129–2141. doi:10.1021/acssuschemeng.5b01591
55. Magaña, I. I. (2020). *Desarrollo de Nanocompuestos Elastoméricos Bio-basados reforzados con Nanocristales de Celulosa*. CIQA, Saltillo, Coahuila.
56. Pan, M., Zhou, X., & Chen, M. (2013). *Cellulose Nanowhiskers Isolation and Properties from Acid Hydrolysis Combined with High Pressure Homogenization*. *BioResources*, 8(1). doi:10.15376/biores.8.1.933-943
57. Borsoi, C., Zimmermann, M. V. G., Zattera, A. J., Santana, R. M. C., & Ferreira, C. A. (2016). *Thermal degradation behavior of cellulose nanofibers and nanowhiskers*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 126(3), 1867–1878. doi:10.1007/s10973-016-5653-x
58. Inari, G. N., Petrisans, M., Lambert, J., Ehrhardt, J. J., & Gérardin, P. (2006). *XPS characterization of wood chemical composition after heat-treatment*. *Surface and Interface Analysis*, 38(10), 1336–1342. doi:10.1002/sia.2455
59. Cawse, J. L., Stanford, J. L., & Still, R. H. (1986). *Polymers from renewable sources. III. Hydroxy-terminated myrcene polymers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 31(7), 1963–1975. doi:10.1002/app.1986.070310702.
60. Urrego-Yepes, William, Velásquez-Restrepo, Sandra M., Giraldo-Vásquez, Diego H., & Posada Correa, Juan Carlos. (2017). REVIEW- EFFECT OF THE VULCANIZATION SYSTEM IN THE CROSSLINKED AND IN THE CHEMICAL VULCANIZATION REACTION OF NATURAL RUBBER. *Revista EIA*, 14(28), 99-115. <https://doi.org/10.24050/reia.v14i28.1144>
61. Coran, A. Y. (2005). *Vulcanization*. *Science and Technology of Rubber*, 321–366. doi:10.1016/b978-012464786-2/50010-9

62. Jayalakshmy, M. S., & Mishra, R. K. (2019). *Applications of Carbon-Based Nanofiller-Incorporated Rubber Composites in the Fields of Tire Engineering, Flexible Electronics and EMI Shielding. Carbon-Based Nanofiller and Their Rubber Nanocomposites*, 441–472. doi:10.1016/b978-0-12-817342-8.00014-7
63. Cassagnau, P. (2015). *Rheology of Carbon Nanoparticle Suspensions and Nanocomposites. Rheology of Non-Spherical Particle Suspensions*, 59–75. doi:10.1016/b978-1-78548-036-2.50003-4
64. Tang, L.-C., Zhao, L., Qiang, F., Wu, Q., Gong, L.-X., & Peng, J.-P. (2019). *Mechanical Properties of Rubber Nanocomposites Containing Carbon Nanofillers. Carbon-Based Nanofiller and Their Rubber Nanocomposites*, 367–423. doi:10.1016/b978-0-12-817342-8.00012-3
65. J. Fröhlich; W. Niedermeier; H.-D. Luginsland (2005). *The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement*. 36(4), 0–460. doi:10.1016/j.compositesa.2004.10.004
66. Xu, S. H., Gu, J., Luo, Y. F., & Jia, D. M. (2012). Effects of partial replacement of silica with surface modified nanocrystalline cellulose on properties of natural rubber nanocomposites. *Express Polymer Letters*, 6(1), 14–25. doi:10.3144/expresspolymlett.2012.3
67. Bai, W., & Li, K. (2009). *Partial replacement of silica with microcrystalline cellulose in rubber composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(10), 1597–1605. doi:10.1016/j.compositesa.2009.07.006
68. Bashir, M. A. (2021). *Use of Dynamic Mechanical Analysis (DMA) for Characterizing Interfacial Interactions in Filled Polymers. Solids*, 2(1), 108–120. doi:10.3390/solids2010006
69. Maiti, S., Jayaramudu, J., Das, K., Reddy, S. M., Sadiku, R., Ray, S. S., & Liu, D. (2013). *Preparation and characterization of nano-cellulose with new shape from different precursor. Carbohydrate Polymers*, 98(1), 562–567. doi:10.1016/j.carbpol.2013.06.029