



GOBIERNO DE
MÉXICO



CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología



CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 12 de diciembre de 2022

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 **GABRIEL CISNEROS GÓMEZ** titulado Síntesis y caracterización de bio elastómeros reforzados con biocomponentes hacia el remplazo de fuentes no renovables pensando en alternativas sustentables el cual fue presentado el día 5 de diciembre de 2022, 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,

SINODALES

Héctor Ricardo López González
Presidente

Dra. María Guadalupe Neira Velázquez
Secretario

Dr. Edgar Nazario Cabrera Álvarez
Vocal

ASESORES

Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez

Dr. Luis Valencia López



TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: GABRIEL CISNEROS GÓMEZ

FIRMA



TITULO: Síntesis y caracterización de bio elastómeros reforzados con biocomponentes hacia el remplazo de fuentes no renovables pensando en alternativas sustentables

ASESORES: Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez

FIRMA



Dr. Luis Valencia López

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.

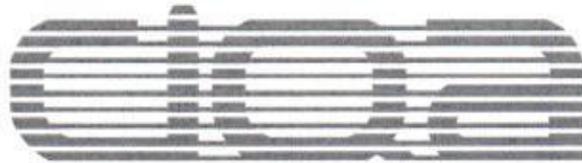
Saltillo, Coahuila, a 05 de Diciembre de 2022



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

**Síntesis y caracterización de bio elastómeros reforzados con biocomponentes
hacia el remplazo de fuentes no renovables pensando
en alternativas sustentables**

Presentada por:

GABRIEL CISNEROS GÓMEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez
Dr. Luis Valencia López

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

TESIS

**Síntesis y caracterización de bio elastómeros reforzados con biocomponentes
hacia el remplazo de fuentes no renovables pensando
en alternativas sustentables**

Presentada por:

GABRIEL CISNEROS GÓMEZ

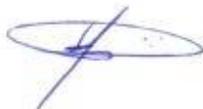
Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

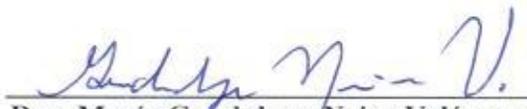
Asesorado por:

**Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez
Dr. Luis Valencia López**

SINODALES



Dr. Héctor Ricardo López González
Presidente



Dra. María Guadalupe Neira Velázquez
Secretario



Dr. Edgar Nazario Cabrera Álvarez
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 5 de diciembre de 2022



GABRIEL CISNEROS GÓMEZ

Nombre y Firma

Dedicatorias

A ti madre santa, Silvia, que, sin juzgarme, siempre has confiado en mí y me has motivado a seguir mis sueños por más locos que estos parezcan. Que a pesar de que no te encontraras en las mejores condiciones tu esfuerzo, apoyo, amor y educación me han sumado para poder convertirme en la mejor versión de mí al momento. Estaré eternamente agradecido contigo, te amo mucho, ma. A mi papá que me abrió los ojos en momentos de incertidumbre y contribuyó en mi decisión de estudiar un posgrado. A mis hermanos, Miguel, Rafael, Angélica y Benjamín que estuvieron al pendiente de mí y cuidándome tanto cerca como a la distancia. Los amo a todos.

A Carmen y Francisco, que siempre me procuraron y me quisieron ver en lo más alto y siempre confiaron en mí hasta el último de sus días. Que Dios los tenga en su gloria. Los amo, abuelitos.

A ti, Li. Te agradezco por tu apoyo incondicional, tu cariño, tu preocupación, que me escucharas y que estes para mí. A pesar de los momentos difíciles, logramos nuestros objetivos y formamos un gran equipo juntos. Agradezco haberte conocido y el tenerte en mi vida. Gracias por existir. Te amo, Pincesa.

A Louis, mi hermano. Que siempre has estado presente sin importar que pase. Soy afortunado por contar con un amigo, un hermano como tú que sé que sin importar la situación, puedo contar contigo. Siempre presente.

A ti, tía Carme que me has apoyado tanto en sustancia como espíritu dándome consejos y nunca te has dejado de preocupar por mí. Te quiero, Mímia.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el otorgamiento de la beca para mi sustento a lo largo de la maestría.

Se agradece al proyecto interno “Sistemas Híbridos Biobasados para Aplicaciones en la Industria del Hule” con clave 6677, por su apoyo en la finalización de la presente Tesis.

Al CIQA que me abrió las puertas de sus prestigiadas instalaciones en su programa de maestría en tecnología de polímeros

Al departamento de procesos de polimerización con su apoyo y asesoramientos a lo largo de mi trabajo experimental

Al Dr. Ramón Díaz de León y el Dr. Luis Valencia por darme la oportunidad de formar parte del equipo de trabajo y la oportunidad para desarrollar mi tema de tesis y apoyándome con lo que se requería para poder culminar este proceso así como su paciencia y apoyo incondicional en momentos difíciles.

Al Dr. Ricardo López que me motivó y se preocupó por este estudiante de maestría impulsando el trabajo realizado y de igual manera enriqueciendo no solo la parte científica sino también de cultura general. Gracias, Doc. Ric.

A los maestros, doctores, cuerpo técnico y administrativo que nos impartieron las clases correspondientes al programa de posgrado, me orientaron en mi proceso experimental, y nos apoyaron en los trámites de este proceso, siempre contando con los conocimientos, experiencia, paciencia y accesibilidad para los estudiantes.

Al M. en C. Nelson Jiménez. Por su apoyo, amistad y aportación de conocimientos en mi proceso experimental

Al Dr. José Luis Zapata por su apoyo en el laboratorio y buen compañero.

Dra. Leticia Larios que fue la primera en confiar en mí para entrar en este gran posgrado, muchas gracias, Doctora.

De manera especial agradezco a mi familia y a mis amigos, por la fe que depositaron en mí, por su confianza, apoyo, paciencia y amor incondicional en todo momento. Su apoyo.

A la Ing. María Maya, que vio un gran potencial en mí desde el principio.

Contenido

Contenido.....	3
Resumen.....	6
Introducción	7
1. Antecedentes	9
1.1. Terpenos.....	9
1.1.1. Regla del isopreno.....	10
1.1.2. Trans- β -Farneseno.....	11
1.2. Polifarneseno	12
1.2.1. Polimerización vía emulsión	12
1.2.1.1. Concentración micelar crítica (CMC).....	13
1.2.1.2. Intervalos de la polimerización en emulsión.	15
1.2.2. Polimerización por coordinación con Catalizadores Ziegler/Natta (ZN) basados en Neodimio (Nd)	18
1.2.3. Microestructura obtenida en la polimerización de dienos	21
1.3. Nanorefuerzos.....	22
1.3.1. Tipo de cargas y relación de aspecto de materiales de refuerzo	22
1.3.2. Negro de humo	24
1.4. Celulosa	25
1.5. Nanocelulosa.....	26
1.6. Matrices elastoméricas y materiales reforzantes	29
1.6.1. Vulcanización por azufre / acelerantes	30
1.6.2. Densidad de entrecruzamiento.....	32
1.7. Modificación de nanofibras de celulosa	34
1.8. Nanofibras de celulosa como reforzantes	35
2. Contribución científica del tema a desarrollar	36
3. Objetivo general.....	36
3.1. Objetivos específicos	36
3.2. Hipótesis	38
4. Desarrollo experimental.....	39
4.1. Materiales	39
4.1.1. Reactivos para polimerizaciones	39
4.1.2. Reactivos para modificación de Nanofibras de Celulosa (NFC).....	39

4.1.3.	Reactivos para el proceso de vulcanización	40
4.2.	Procedimientos	40
4.2.1.	Purificación del <i>trans</i> - β farneseno	40
4.2.2.	Purificación de ciclohexano	40
4.2.3.	Síntesis de copolímero de polibutadieno-polifarneseno polimerizado vía coordinación	41
4.2.4.	Síntesis de polifarneseno polimerizado en emulsión vía radicales libres.....	42
4.2.5.	Tratamiento químico superficial para nanofibras de celulosa	43
4.2.5.1.	Oxidación vía TEMPO	43
4.2.5.2.	Modificación superficial con agentes catiónicos	45
4.2.6.	Nanocompuestos de polifarneseno, butadieno y copolímero Polibutadieno-Polifarneseno (Bd-PFa).....	46
4.3.	Caracterización	48
4.3.1.	Caracterización Polimérica	48
4.3.2.	Caracterización de las nanopartículas de celulosa modificados	50
4.3.3.	Caracterización de nanocompuestos	51
5.	Resultados y Discusión	54
5.1.	Peso molecular y distribución de pesos moleculares	54
5.1.1.	Polifarneseno sintetizado por emulsión	55
5.1.2.	Polibutadieno (PB) y Polibutadieno-Polifarneseno PB-PFa sintetizado por coordinación	56
5.2.	Determinación de microestructura de las matrices utilizadas	57
5.3.	Obtención de Nanofibras de celulosa (NFC) a partir de Microfibras de celulosa (MFC) 60	
5.3.1.	Oxidación TEMPO.....	60
5.3.2.	Fibrilación de microfibras de celulosa oxidadas	60
5.4.	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	61
5.5.	Análisis termogravimétrico de nanofibras modificadas utilizando la técnica de TGA 64	
5.6.	Espectroscopia foto electrónica de rayos-X (XPS)	66
5.7.	Características de curado de los nanocompuestos	69
5.8.	Densidad de entrecruzamiento	72
5.9.	Propiedades mecánicas de los nanocompuestos reforzados con nanofibras de celulosa modificadas.....	74
5.10.	Propiedades dinámicas de los nanocompuestos	80

5.11. Análisis por microscopia SEM	90
6. Conclusiones.....	93
7. Bibliografía.....	96

Resumen

Se sintetizó polifarneseno (PFa) a partir del monómero *trans*- β -Farneseno vía polimerización en emulsión utilizando una formulación de solución buffer de bicarbonato de sodio (NaHCO_3), tensoactivo SDS (Disulfato de sodio) y un iniciador de persulfato de amonio (APS) en medio acuoso obteniendo altas conversiones y altos pesos moleculares. Por otro lado, se sintetizaron diferentes matrices de copolímeros de polibutadieno con polifarneseno (PB-PFa) a distintas composiciones PB/PFa: 100/0, 65/35. Los hules obtenidos fueron caracterizados con diferentes técnicas como: cromatografía por permeación en gel (GPC) para la determinación del peso molecular promedio y la dispersidad (\bar{M}_w/\bar{M}_n), resonancia magnética nuclear (RMN) de protón ^1H y carbono ^{13}C para la determinar la microestructura dada por los isómeros *cis*-1,4 y *trans*-1,4 y la adición 3,4. Para la obtención de las nanofibras de celulosa (NFC) modificadas fueron oxidadas vía TEMPO. Posteriormente, las nanofibras oxidadas se hicieron reaccionar con cada uno de los surfactantes seleccionados Bromuro de hexadecyltrimethylamonio (HDTAB), Bromuro de didodecyldimethylamonio (DDMAB), Cloruro de trimethylphenylamonio (TPACl) obteniendo nanofibras modificadas. La modificación superficial se caracterizó utilizando la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) discriminando los grupos funcionales característicos y espectroscopia foto electrónica de rayos X (XPS). Al final, se obtuvieron nanocompuestos formados de una matriz politerpénica a diferentes concentraciones de nanofibra de celulosa NFC-1942 (1%, 2%, 3% y 5% p/p) llevándose a cabo la caracterización de los nanocompuestos finales, tanto mecánica como térmica. Posteriormente, fue incorporado un 3 % p/p de las nanofibras de celulosa al homopolímero de PB, así como al copolímero de Polibutadieno-Polifarneseno y se le realizaron pruebas de desempeño mecánicas a las probetas hechas de estos nanocompositos.

Introducción

En un mundo globalizado donde el consumo de materiales sintéticos, en su mayoría de procedencia no renovable, aumenta día con día y esto a su vez incrementa la cantidad de residuos (también en su mayor proporción no reciclables) impacta tanto a la sociedad como al ecosistema. Es por ello, que en las últimas décadas se ha optado por el uso de materiales provenientes de fuentes renovables que sustituyan dichos materiales sintéticos.

Ahora bien, dentro del contexto, el consumo mundial de elastómeros rebasa los 13 millones de toneladas anuales incrementándose un 4% anualmente. Como se sabe, al ser un material entrecruzado y vulcanizado, las llantas de uso comercial en la industria automotriz son difícil o muy poco probable que se puedan reutilizar debido a su composición química, ya que antes de poder ser reprocesadas éstas tienden a descomponerse molecularmente. A partir de la necesidad de disminuir el consumo de polímeros de fuentes fósiles, como lo es la obtención del monómero de butadieno mediante craqueo por vapor de hidrocarburos de fuentes no renovables, una opción (nueva corriente) entra en nuestros días para impactar esta y muchas problemáticas que aquejan el planeta, la cual se asocia con la economía circular. Esta alternativa o corriente, es una base que la sociedad puede adoptar donde todos los elementos de un producto comercial cumplen una función de manera continua y son reutilizados para su aprovechamiento en diferentes etapas de la vida útil de este producto. Una economía como esta, apuesta por la utilización de la mayor cantidad de materiales biobasados y/o degradables en la fabricación de bienes de consumo para que estos puedan volver a la naturaleza sin causar daños al medio ambiente al agotar su vida útil. El objetivo es claro, sin embargo, la sustitución total de materiales sintéticos por biobasados llevará un largo camino para lograr esta meta.

Este trabajo de tesis propone la sustitución de materias primas convencionales de origen fósil por matrices poliméricas biobasadas, las cuales proyectan un panorama de sustentabilidad hacia las próximas décadas tratándose de la síntesis de una matriz de β -polifarneseno, a partir de un monómero acíclico de una familia de

compuestos químicos de origen natural llamados terpenos, compuestos que pueden ser fácilmente encontrados en la naturaleza en forma de cáscaras de frutas o algunas plantas que lo contengan, siendo estos de fácil acceso. Para poder producir una matriz de este compuesto se puede recurrir a diferentes vías de síntesis, y dentro de ellas las que han sido reportadas con mayor éxito en la literatura son la polimerización vía radicales libres y por coordinación usando catalizadores Ziegler/Natta a base de Neodimio.

Por otro lado, una matriz elastómerica requiere de un refuerzo para adquirir mayor rigidez, resistencia a la rodada y resistencia a la abrasión, mejora la procesabilidad y propiedades como aumento de la tensión bajo un esfuerzo mecánico, entre otras. El refuerzo más empleado dentro del campo de los elastómeros para distintas aplicaciones incluyendo los neumáticos es el negro de humo obtenido de fuentes fósiles. La sustitución de este compuesto puede darse también por nanocompuestos y en este sentido, se ha elegido en este trabajo el uso de nanofibras de celulosa para tal fin ya que cuentan con alta resistencia mecánica, es un nanocompuesto altamente accesible y se ha demostrado que puede llegar a incorporarse efectivamente en matrices terpénicas. Se puede notar que la investigación y desarrollo de este tipo de nuevos materiales es, de manera general, una alternativa a mediano plazo para la sustitución, parcial y posiblemente total, de materiales sintéticos por unos más amigables con el ambiente.

1. Antecedentes

1.1. Terpenos

Existen una numerosa y variada cantidad de productos orgánicos y naturales muy extendidos en plantas y animales que estructuralmente están constituidos por la unión de dos o más unidades de isopreno. Son típicos constituyentes de los aceites esenciales de las plantas (esencias de naranja, menta, lavanda, laurel, rosa, etc.). La unión de las cadenas de isopreno (ver Figura 1) son de la forma cabeza cola, pero también se han encontrado casos de unión cabeza-cabeza. La parte del isopropilo 2-metil butano se define como la cabeza y residuo del etil es definido como la cola.[1]

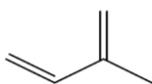


Figura 1 Estructura química del Isopreno.

Los terpenos (ver Figura 2) son sustancias ideales para la síntesis de productos químicos como perfumes, saborizantes, fármacos, disolventes e intermedios quirales. Existen terpenos lineales y cíclicos y un terpeno lineal puede ciclarse por formación de otros enlaces C-C y muchos tienen enlaces dobles, grupos OH-, CHO, C=O y COOH. Como resultado de su bajo costo y facilidad de aislamiento, principalmente el α -pineno, β -pineno, limoneno y β -mirceno, se han destacado como materias primas para la síntesis de polímeros. Asimismo y debido a sus largas cadenas, los compuestos de isoprenoides, tales como el farneseno, pueden utilizarse para producir polímeros o copolímeros con propiedades físicas, químicas y biológicas únicas. [2]

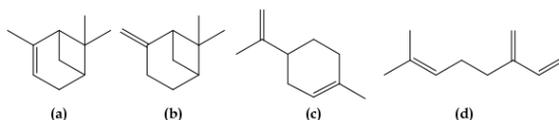


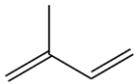
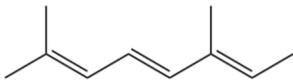
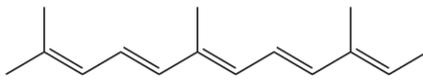
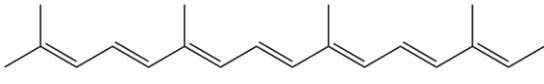
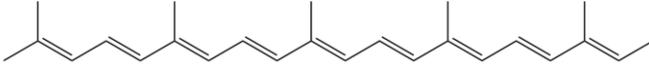
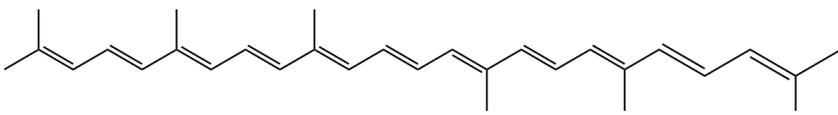
Figura 2 Estructura química de (a) α -pineno (b) β -pineno (c) limoneno y (d) β -mirceno.

1.1.1. Regla del isopreno

Se conocen alrededor de 30,000 terpenos en la literatura actual y su estructura sigue un principio general: las cadenas de isopreno constituyen al esqueleto de carbonos del terpeno. De igual forma los terpenos son denotados como isoprenoides. Por lo tanto, los terpenos se encuentran constituidos predominantemente como hidrocarburos, alcoholes y sus glicósidos, éteres, aldehídos, ketonas, ácidos carboxílicos y ésteres.[3]

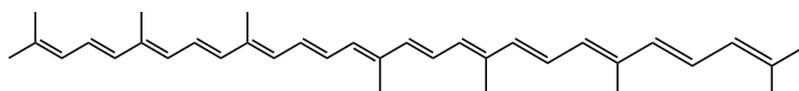
Los terpenos se clasifican según el número de unidades de isopreno que se unen como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1 Clasificación de los terpenos.

No. De carbonos y prefijo	Estructura
C ₅ Hemi	 2-Metilbutano
C ₁₀ Mono	 2,6-Dimetilocatano
C ₁₅ Sesqui	 2,6,10-Trimetildodeceno (Farneseno)
C ₂₀ Di	 2,6,10,14-Tetrametilhexadeceno (Phytaneno)
C ₂₅ Sester	 2,6,10,14,18-Pentametlicoseno
C ₃₀ Tri	 2,6,10,15,19,23-Hexametiltetracoseno (squaleno)

C₄₀

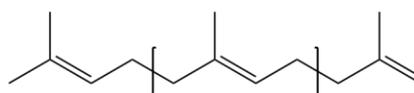
Tetra



Ψ,Ψ- Caroteno

C_{5-x}

Poli



Poliisopreno (Gutapercha)

Un aspecto importante a destacar es el hecho de que los terpenos, como se ha mencionado previamente, pueden ser polimerizados. En este sentido, la polimerización directa hacia los dobles enlaces carbono-carbono se puede lograr a través de una polimerización radicalica, aniónica, catiónica o por coordinación. El factor fundamental que afecta la reactividad y la velocidad de polimerización es la estructura del monómero. La polimerización del monómero dieno se basa en la disposición de los dobles enlaces y en el número y naturaleza de sus sustituyentes presentes. La reactividad de la mayoría de los terpenos en la polimerización por radicales libres es generalmente baja en comparación con la de los monómeros vinílicos derivados del petróleo, debido a los grupos voluminosos que rodean el doble enlace de los terpenos. [4]

1.1.2. Trans-β-Farneseno

En los intentos por reducir la mancha ecológica en la producción de elastómeros, como las llantas, a nivel industrial, se ha optado por la disminución del uso de monómeros como el butadieno que si bien, a pesar de que tiene propiedades importantes como la buena abrasión y resistencia a la rodada, contribuye a las enormes cantidades de residuos contaminantes a base de petróleo. El farneseno (*trans*-β farneseno o *trans*-7,11-Dimethyl-3-methylene-1,6,10-dodecatriene) (ver Figura 3) es un bio compuesto terpénico, o mono terpeno, en forma líquida con un peso molecular de 204.35 g/mol y un punto de ebullición de 206 grados centígrados. Este tipo de terpeno se puede encontrar fácilmente en la epidermis o recubrimiento

de algunas las frutas como manzanas, peras también en jengibre, semillas de algodón, orégano, naranja menta verde aceites esenciales, entre otros. Sin embargo, para su uso dentro del campo de los polímeros, este monómero tiene un tratamiento que la empresa Amyris, lleva a cabo modificando la levadura común de la *Saccharomyces Cerevisiae* para producir el monómero. Así, el azúcar es fermentada a partir de microorganismos utilizando distintas rutas enzimáticas obteniendo una mezcla entre α y β -isómeros, no obstante solo el isómero β puede ser polimerizado.[5] Siendo un sesquiterpeno, tiene 4 dobles enlaces que lo vuelven un dieno conjugado y debido a su alta capacidad para polimerizar, sus aplicaciones hacia elastómeros y adhesivos han sido investigadas ampliamente.[6]

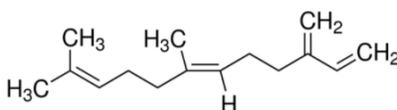


Figura 3 Estructura química del *trans*- β farneseno

1.2. Polifarneseno

1.2.1. Polimerización vía emulsión

La polimerización por emulsión fue utilizada primeramente en la segunda guerra mundial para la producción de hule sintético a partir del 1,3-butadieno y el estireno. Esta técnica de emulsión es ampliamente utilizada en la industria en diferentes aplicaciones como recubrimientos, pinturas, adhesivos etc. Entre las ventajas de este tipo de polimerización se encuentra el uso de agua como medio disperso ya que es amigable con el ambiente (a diferencia de compuestos volátiles) y provee una buena dispersión de calor a lo largo de la polimerización. El estado físico de la emulsión (coloide) vuelve más fácil el control del proceso y los problemas de viscosidad son menores comparados con otros procesos de polimerización como la

polimerización en masa o en algunos casos como las polimerizaciones vía coordinación. [7]

El látex, producto de una emulsión, puede ser utilizado en muchos casos sin necesidad de separaciones mayores. Rápidamente se forma una nueva fase, polímeros coloidales donde la polimerización se da en lo que se llaman “pequeños reactores” y al final de la reacción, estos reactores tienen un tamaño aproximado de 10^2 nm de diámetro los cuales contienen varias cadenas de polímero dentro.

Los principales componentes de una polimerización por emulsión son:

- Monómero (de baja solubilidad)
- Medio disperso (usualmente agua)
- Tensoactivo
- Iniciador

Como se indicó anteriormente, la fase continua es un líquido, normalmente agua, y el medio disperso es el monómero insoluble así, la relación comúnmente utilizada de estos dos componentes es de un 70/30 o 40/60 (en peso) agua/monómero. El emulsionante o tensoactivo, debido a su naturaleza anfífila, tiene segmentos hidrófilos y segmentos hidrófobos, permitiendo entrar en contacto con el medio disperso y el continuo, además, de que tiene la capacidad de formar pequeñas formas coloidales llamadas micelas. El sistema funciona dentro de un reactor bajo la influencia de una adecuada agitación durante la reacción. [8]

1.2.1.1. Concentración micelar crítica (CMC)

Es importante hablar de la concentración micelar crítica (CMC) la cual hace referencia a una zona de transición dentro del sistema, la cual indica una determinada concentración de tensoactivo dentro de una solución. Cuando se encuentra el tensoactivo por debajo de la CMC en el sistema, la tensión superficial disminuye conforme aumenta la concentración del tensoactivo mientras que, al

estar por encima de esta, la CMC se mantiene constante indicando que en la superficie se ha alcanzado una saturación del tensoactivo y en el medio, la formación de micelas es promovida, con lo cual disminuye la energía libre del sistema (se libera calor) habiendo también una parte de tensoactivo que no ha formado micelas y el exceso del mismo se aglomera en las micelas como se muestra en la Figura 4.[9]

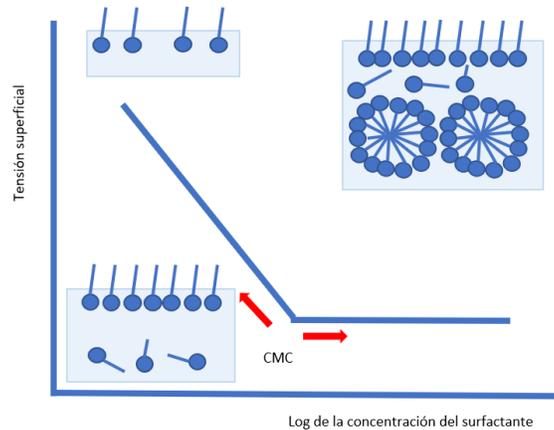


Figura 4 Concentración micelar crítica (CMC) y su comportamiento respecto a la tensión superficial en un sistema.

Habitualmente, La dimensión de las micelas ronda entre 2-10 nm y el número de moléculas por micela o número de agregación, depende del tipo de tensoactivo y del ambiente fisicoquímico (electrólito, alcohol, temperatura) que habitualmente se encuentra entre un rango de 50 a 150 moléculas de surfactante. De igual manera, la forma de las micelas se considera que es únicamente esférica, no obstante, esto depende también del tipo de surfactante que se utilice, pudiendo ser de manera esférica o en forma alargada. En el sistema se encuentran dispersas las diferentes especies que darán paso a la polimerización. El tensoactivo comienza a formar micelas, apuntando hacia el centro la parte hidrocarbonada y hacia la fase continua (agua) las partes iónicas. El monómero puede tener una naturaleza insoluble o parcialmente soluble, lo cual influye en el contacto que tiene con el tensoactivo. En esta situación, si el monómero es parcialmente o tiene una fracción soluble en agua, una parte de este se encontrará en las micelas y la otra solubilizada. Por otro lado, para monómeros insolubles, habrá una mayor concentración de monómero

contenido dentro de las micelas. Previo a esto, el tamaño de las gotas de monómero (alrededor de 100 micras) es estabilizada gracias a que el tensoactivo se deposita en la superficie de estas. Sin embargo, el área de contacto de las micelas comparado con las gotas de monómero es mayor. Podría pensarse que el sitio de la polimerización se lleva a cabo en las gotas del monómero, sin embargo la polimerización se lleva exclusivamente en las micelas ya que no existe una competencia entre las gotas del monómero formadas y estas ya que la concentración de monómero es mayor dentro de las micelas. [8]

El proceso de polimerización tiene un principio de nucleación y existen dos tipos de nucleación en la polimerización por emulsión; nucleación homogénea de partículas y nucleación heterogénea de partículas (también denominada nucleación micelar de partículas). La primera es una nucleación que ocurre cuando se forman oligómeros insolubles en la solución y estos comienzan a precipitar. Por otro lado, la nucleación micelar homogénea ocurre cuando los radicales formados en la solución comienzan a ingresar en las micelas. Es importante mencionar que si el sistema tiene las condiciones por arriba de la CMC la formación de micelas será adecuada para la polimerización, sin embargo, cuando se encuentra por debajo de este, hay una ausencia de micelas y se promueve la nucleación homogénea. El siguiente esquema representa los elementos de la polimerización; Gotas de monómero, micelas, Iniciador, radicales y moléculas de surfactante libre. [8], [9]

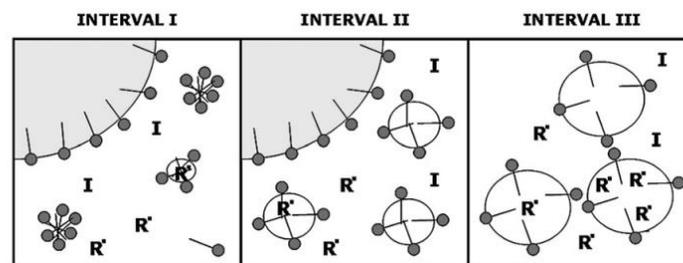


Figura 5 Esquema de los 3 intervalos de la polimerización por emulsión. [7]

1.2.1.2. Intervalos de la polimerización en emulsión.

Existen tres intervalos que describen el comportamiento de la polimerización en emulsión siendo nombrados I, II y III. El intervalo I) formación de partículas, las cuales se mantienen constantes durante el intervalo II y III. Es en esta fase que, como se describió anteriormente, se lleva a cabo la nucleación. La velocidad de reacción comienza a aumentar conforme el número de partículas crece y el polímero se difunde en las partículas del polímero. El número de partículas (N) se estabiliza en cierto punto ($N \cdot 10^{16} - 10^{18}$ partículas L^{-1}) y únicamente aumentan su volumen absorbiendo a su interior. Terminando el intervalo uno, casi todo el tensoactivo inactivo y el que se encuentra en la solución ha sido absorbido dentro de las partículas para mantener el equilibrio en el interior de éstas. Este proceso es el más corto de la polimerización (2-15% de la conversión). 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 estos radicales. 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 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.

El intervalo II) crecimiento de las partículas. Comienza cuando se ha terminado la formación de partículas, N se mantiene constante debido a la propagación de las gotas de monómero. La velocidad de polimerización es constante o incrementa ligeramente durante la fase II y termina cuando la cantidad de monómero en el sistema se ha consumido. [10]

La transición de la fase II y la fase III ocurre a bajas concentraciones, manteniendo constante el número de partículas y disminuyendo la concentración del monómero en el sistema que fluye hacia dentro de las partículas y comienza la polimerización dentro de estas. Habitualmente en este punto, la conversión aumenta rápidamente

y la concentración de las gotas de monómero ha desaparecido llevando a cabo un efecto “gel” en la solución. Cuando esencialmente se ha llegado al 100 % de conversión, se concluye este proceso de polimerización tal como se muestra en la Figura 6.

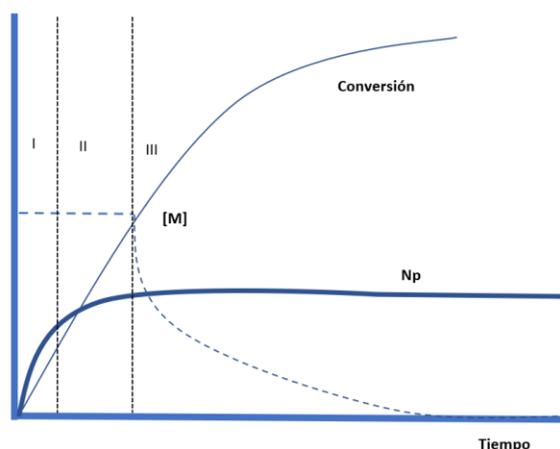


Figura 6 Diagrama de fases de la polimerización en emulsión. Tiempo vs Concentración del monómero [M], Conversión y número de partículas de polímero formadas N_p .

Respecto a la polimerización heterogénea en miniemulsión de farneseno mediada con nitróxidos, en 2020, se reportaron diferentes experimentos con distintos iniciadores y macro iniciadores de polifarneseno con estireno, manteniendo estable el sistema de la miniemulsión durante 30 h con una T de 90°C alcanzando conversiones máximas de 30-40%. Los primeros experimentos con cierta concentración de iniciador lograron producir pesos moleculares (M_n) entre 22-33,000 g/mol y posteriormente, utilizando macro iniciadores con estireno a diferente concentración de iniciador, se llegaron a obtener valores de M_n de 77,000 g/mol con dispersidades de 2.2 (\mathcal{D}) y un tamaño de partícula de 300 nm. [11]

Por su parte, En 2019, se reportó la polimerización de 3 diferentes terpenos, β -mirceno, β -omiceno y β -farneseno a partir de una polimerización redox en emulsión. La polimerización del mirceno arrojó pesos moleculares de 1.68×10^5 Da con una conversión máxima de 65 %. La microestructura mayoritaria de este politerpeno fue *cis*-1,4 y *trans*-1,4 y una T_g alrededor de -70 a -50 °C y dispersidades (\mathcal{D}) de 1.5 a

3 en un tiempo de reacción cercano a 20 h. Sin embargo, la polimerización del polifarneseno tuvo una conversión máxima de 20-24 % con un peso molecular (M_n) de 3,200 Da. En este caso, los radicales crecientes, al tener cadenas pendientes laterales muy grandes, generan un impedimento debido a su tamaño ralentizando el proceso de propagación, con ello disminuye tanto el crecimiento de las cadenas, como el peso molecular y el rendimiento.[12]

1.2.2. Polimerización por coordinación con Catalizadores Ziegler/Natta (ZN) basados en Neodimio (Nd)

Los catalizadores Ziegler/Natta (ZN), presentan un gran número de combinaciones con los metales de transición del grupo I-III de la tabla periódica de los elementos. La gran utilidad de este tipo de catalizadores se basa en la habilidad de cambiar de uno a otro componente, o permitir la adición de componentes adicionales que son usualmente electro donadores logrando alta estereoselectividad y una gran actividad. El mecanismo de polimerización es descrito como una coordinación o inserción comenzando con el primero paso que es 1) Formación del centro activo: donde el metal halogenado entra en contacto con el alquil aluminio generando un centro activo. 2) Iniciación: el monómero entra en contacto con la especie activa y se adhiere al radical. 3) Propagación y crecimiento de la cadena: otra molécula del monómero se inserta en el centro libre del metal y a su vez, este se coordina con la cadena creciente, aumentando su tamaño en función del monómero agregado y dejando nuevamente un centro activo listo para ser ocupado por otra molécula de monómero. Por último, el paso 4) Terminación: una cadena de polímero inactiva entra en contacto con la especie en crecimiento desactivando el centro catalítico. Uno de los productos más importantes obtenidos a través de una polimerización ZN con catalizadores base neodimio es el hule de butadieno (BR) y hay una fuerte atención en la gran variedad de sistemas catalíticos de neodimio los cuales son referidos a sistemas binarios y terciarios.[13]

Es posible obtener diferentes grados de BR y estos grados diferirán entre sí de acuerdo con su microestructura (*cis*-1,4, *trans*-1,4, 3,4 y vinilo-1,2 Figura 7), peso molecular, distribución de pesos moleculares o dispersidad (\mathcal{D}), grado de entrecruzamiento, etc.

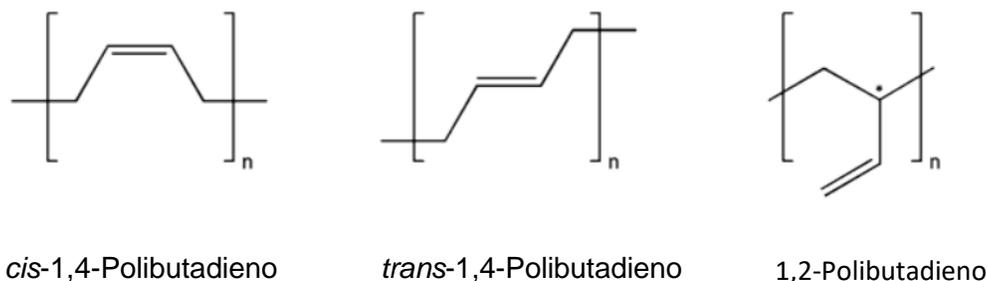


Figura 7 Microestructura presente en el polibutadieno.

Asimismo, estos catalizadores a base de Nd demuestran gran actividad catalítica o conversión dentro de la serie de los lantánidos Figura 8. Es importante mencionar que este tipo de polimerización ha sido utilizada exitosamente en diferentes trabajos de investigación y obtención de polímeros a base de terpenos ver Figura 9.

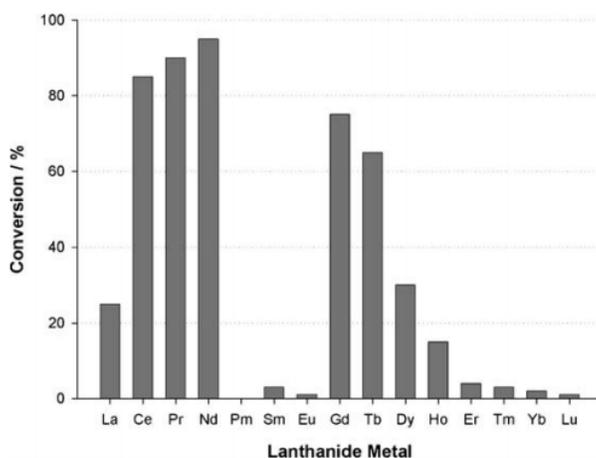


Figura 8 Comparación de conversión entre diferentes metales lantánidos en la polimerización de dienos.

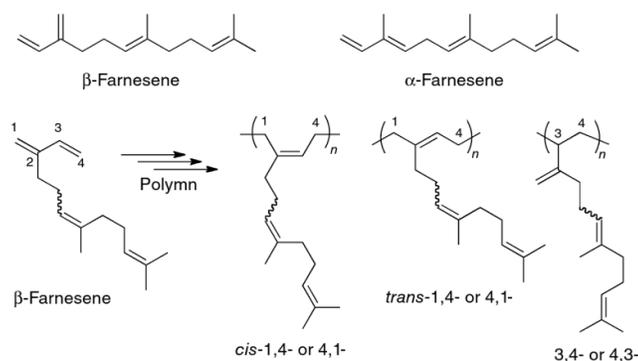


Figura 9 α -farneseno y obtención y estructura en la polimerización de β -farneseno. [6]

En este sentido, se han logrado generar copolímeros de butadieno con farneseno (Fa) o mirceno (My) para disminuir (parcialmente) el contenido de butadieno en la composición de las llantas. Para esto, se ha reportado la polimerización por coordinación utilizando catalizadores ZN a base de versatato de neodimio con hidruro de diisobutilaluminio como co catalizador y dimetil dicloro silano como fuente de halógenos ($\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{DMDCS}$) (Figura 10) obteniendo altos porcentajes *cis*-1,4 y una copolimerización al azar exitosa, reflejada en la T_g obtenida de los copolímeros. Asimismo, se encontró que el peso molecular está en función de la concentración o adición del monómero terpénico a la matriz dando una dispersidad (\mathcal{D}) más amplia al momento de adicionar más monómero terpénico.[14]

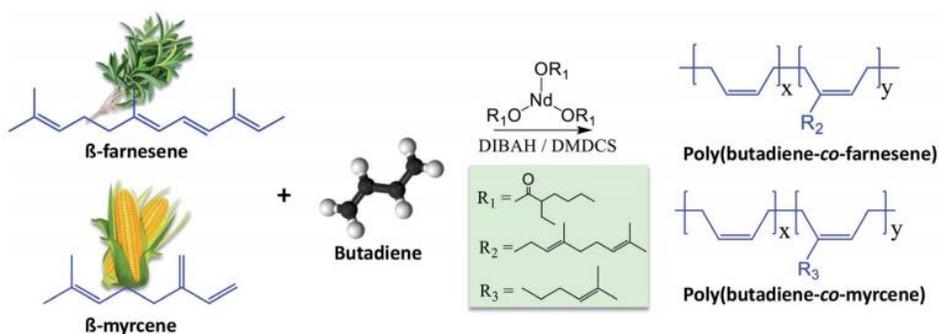


Figura 10 Esquematación de la copolimerización de β -mirceno y β -farneseno con 1,3-butadieno utilizando un sistema catalítico ternario a base de Neodimio, DIBAH y DMDCS.

1.2.3. Microestructura obtenida en la polimerización de dienos

A partir del espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón (^1H) y carbono 13 (^{13}C), se puede obtener 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 MT-C1 (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 MT-C3 da lugar a una unidad monomérica vinílica. [15]

La Figura 11 ejemplifica los isómeros microestructurales potenciales del *trans*- β -farneseno.

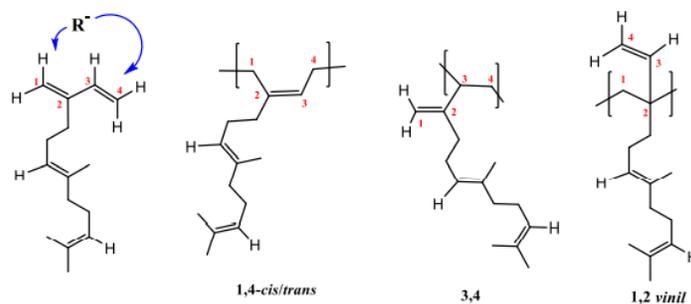


Figura 26. Isómeros microestructurales del *trans*- β -farneseno.

Figura 11 Estructura de los isómeros del *trans*- β -farneseno.

Se sugiere que la adición 1,2 *vinil* no está presente en cantidades significativas debido al impedimento estérico que presenta el grupo colgante, característico del farneseno. La adición de *cis*-1,4 y *trans*-1,4 es posiblemente el modo de propagación más importante en estos sistemas. [16]

1.3. Nanorefuerzos

1.3.1. Tipo de cargas y relación de aspecto de materiales de refuerzo

Las cargas son, habitualmente, materiales sólidos o materiales químicamente inertes que se incorporan dentro de las matrices a partir de un sistema de mezclado con el objeto de mejorar alguna propiedad del material (térmica, visual, eléctrica, biodegradabilidad, dureza) o reducir su costo. Como ejemplos más comunes se encuentra el negro de humo, compuestos inorgánicos como el carbonato de calcio o compuestos orgánicos como la celulosa. Es común que, al incorporar una carga, el módulo almacenamiento y el módulo de Young del compuesto aumente ya que estas cargas pueden fungir como un material de reforzamiento. Existen dos tipos de cargas; inorgánicas y orgánicas las cuales pueden ser utilizadas dependiendo de la matriz y su compatibilidad. La Tabla 2 muestra ejemplos respecto a estos dos tipos de cargas. [17]

Tabla 2 Tipo de cargas y ejemplos

Tipo de carga	Ejemplos
Inorgánicos	
Óxidos Vidrio	Fibras, esferas, esferas huecas MgO, SiO ₂ , Sb ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃
Hidróxidos	Al(OH) ₃ , Mg(OH) ₂
Sales	CaCO ₃ , BaSO ₄ , CaSO ₄ , fosfatos.
Silicatos	Talco, mica, caolín, wollastonita, montmorillonita, nanoarcillas, asbestos
Metales	Boro, acero
Orgánicos	
Carbón, grafito	Fibras de carbón, nanotubos de carbón, negro de humo, etc.
Polímeros naturales	Fibras de celulosa (nanofibras de celulosa microfibras de celulosa, nanocristales de celulosa, celulosa bacteriana), lino, algodón, almidón, etc.
Polímeros sintéticos	Poliamida, poliéster, fibras de poli vinil alcohol

Es importante considerar las características de la carga como su composición química, dureza, gravedad específica, relación de aspecto y de la mano también, se deben considerar 4 aspectos importantes para la adecuada compatibilización con la matriz y son:

- Forma de la partícula
- Tamaño de la partícula
- Área superficial
- Compatibilidad con la matriz

La forma de la carga es importante y está ligada con la relación de aspecto. Se pueden encontrar partículas esféricas, cúbicas, en forma de aguja, cuadrada o hexagonales.

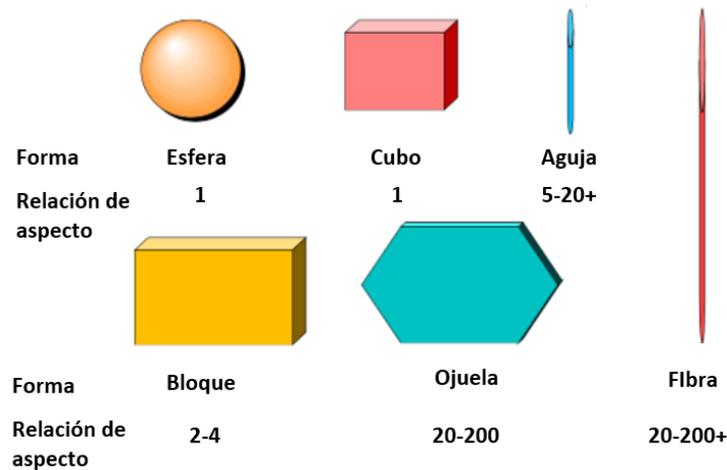


Figura 12 Formas y relación de aspecto de cargas.

El tamaño de la partícula, en compuestos, cuando un esfuerzo es aplicado a través de él y, por ende, será transmitido de la matriz hacia la carga. Así, es mejor tener un tamaño de partícula más pequeño ya que cubre una mayor área superficial debido a la interacción entre las partículas y aún mejor si la relación de aspecto es mayor. En el caso de los elastómeros, si el tamaño de la carga que se está utilizando excede las 10 micras (10,000 nm), introduce un área localizada de esfuerzo provocando que el polímero pudiese fracturarse al momento de la flexión o extensión. Las cargas que extiendan la dimensión mencionada son evitadas ya que

pueden comprometer el funcionamiento apropiado de la matriz más que proveerle mejores características. Si se encuentra entre 1 a 10 micras (1,000 a 10,000 nm) son utilizados como diluyentes y no tienen algún impacto dentro de una matriz elastómera. Materiales que se encuentren entre 0.1 a 1 micra (100 a 1,000 nm) son considerados materiales semi-reforzantes. Los más adecuados son aquellos que tienen dimensiones en el rango nanométrico de 10 a 100 nm, mejorando las propiedades de un elastómero. [18]

1.3.2. Negro de humo

El negro de humo o negro de carbón es un material inorgánico obtenido a partir de la combustión incompleta (utilizando bajas concentraciones de oxígeno) de gas natural o de otros compuestos del petróleo. El producto es un compuesto de color negro fino. Es un material que puede ser utilizado en la producción o formulación de llantas, productos de hule y plástico, tintas de impresión etc. En 2012, la producción mundial de este alcanzó una cifra aproximada de 24 millones de libras y el 90% es utilizado en productos base hule.

A pesar de sus ventajas competitivas, la producción del negro de humo lo lleva a ser un compuesto que repercute en el cambio climático ya que las emisiones de gases y partículas que son emitidas año con año aumentan debido a su demanda. Es por ello, que se da la búsqueda de refuerzos similares a este, de manera que puedan sustituirlo adecuadamente y siempre teniendo el compromiso ecológico y ambiental para su elaboración, uso y disposición. Tales refuerzos pueden ser encontrados en la celulosa y sus diferentes presentaciones.[19]

1.4. Celulosa

La celulosa (ver Figuras 13 y 14) está constituida por una larga cadena de carbohidratos polisacáridos. Desde el punto de vista estructural, la celulosa es un homo polisacárido de alto peso molecular compuesto por la estructura de moléculas de β -glucosa a través de enlaces β -1,4-glucosídico, lo que hace que sea insoluble en agua. Este material está compuesto por regiones sin orden (zonas amorfas), y de otras altamente ordenadas (zonas cristalinas). Como polisacárido, tiene una gran abundancia en la pulpa de la madera y la jerarquía de la estructura de este biopolímero es la siguiente: cadenas lineales de glucano microfibrillas de celulosa cristalina de 3 a 4 nm de ancho que constan de 30 a 40 cadenas de celulosa, haces de microfibrillas, paredes celulares, fibras, tejido vegetal, árboles u otras plantas, comprende hemicelulosa y lignina para reforzar los cuerpos vivos de las plantas. [20]

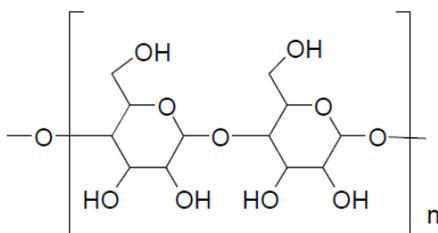


Figura 13 Estructura química de la celulosa.

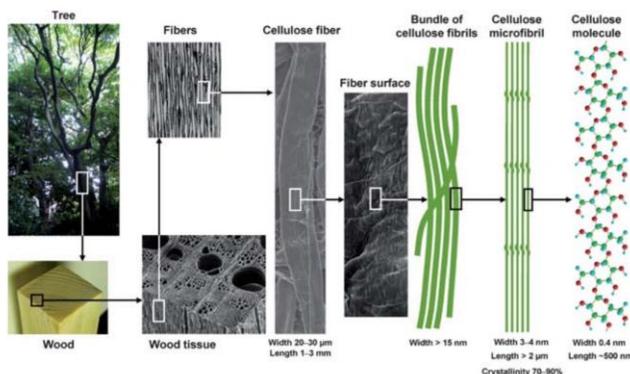


Figura 14 Estructura jerárquica de la celulosa de la madera y características de las microfibras de celulosa.

Conociendo la estructura de la celulosa, es posible aislarla, a través de procesos químicos, físicos o mecánicos, eliminando los compuestos no celulósicos y así, reduciendo su tamaño de acuerdo con la estructura jerárquica y obteniendo diferentes tipos de morfologías, estructuras supramoleculares, relaciones de aspecto y por ende, diferente tipo de propiedad mecánica. La presencia de grupos -OH dentro de las unidades estructurales le permite reaccionar como alcohol, éster o éter y así, permite una amplia variedad de modificaciones químicas.[21]

La celulosa tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo (-OH) de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas muy resistentes e insolubles al agua. Hay que considerar, además, que la celulosa es un polímero constituido por unidades repetitivas de glucosa tipo D, con una resistencia molecular debido a la formación de enlaces de tipo puente de hidrógeno en la posición 1 y 6. De esta manera, se originan fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales, dándoles así la necesaria rigidez. La celulosa constituye una fuente de glucosa prácticamente inagotable que se renueva de forma continua mediante la fotosíntesis. La unidad repetitiva de la celulosa es la celobiosa constituida por regiones de glucosa. Cada uno de estos residuos de glucosa, contienen 3 grupos hidroxilo que los cuales tienen una influencia sobre la red cristalina y dan propiedades físicas a la celulosa. Aunado a lo anterior, las interacciones intermoleculares entre estos grupos forman fibrillas y están compuestas de regiones cristalinas y regiones amorfas.[22]

1.5. Nanocelulosa

Como la celulosa es el biopolímero más abundante, renovable y sostenible en la tierra, genera un bajo impacto ambiental en su producción y eliminación. La nanocelulosa se obtiene de diversas fuentes, como fibras de líber de lino, fibras de cáñamo, pulpa Kraft y colinabo llamada también celulosa nativa y esta tiene cierta cristalinidad y nanofibras dentro de su estructura que pueden ser extraídos por

tratamientos químicos seguidos de técnicas mecánicas. Existen 2 tipos de nanocelulosa utilizados en el mundo: 1) Nanofibras de celulosa (NFC) y 2) Nanocristales de celulosa (NCC) también conocidos como nanowhiskers y se diferencian dependiendo de su tamaño, forma y relación de aspecto. [23]

1.5.1. Nanocristales de celulosa (NCC)

La nanocelulosa cristalina es una especie de celulosa obtenida a partir de la reacción química de hidrólisis ácida 64% H_2SO_4 a 45 °C por 1–4 h de la celulosa proveniente del algodón o de la madera la cual, provoca la hidrólisis de los enlaces glucosídicos mediante una protonación del oxígeno del enlace glucosídico o del oxígeno cíclico por protones provenientes del ácido. Posteriormente, al tratamiento químico, se utilizan sofisticados métodos para disminuir y separar el tamaño de la partícula utilizando homogeneizadores ultrasónicos. Es posible que, con este tipo de técnicas, se puedan obtener nanocristales de 5-10 nm de espesor y de 50 a 200 nm de longitud. Sin embargo, la recuperación de cristales por medio de la hidrólisis es baja, alrededor del 30-50 %.[24]

Yaxin Zhou preparó nanocristales de celulosa (NCC) a partir de una hidrólisis ácida seguido de una oxidación vía TEMPO preparada con 10 mmol/g de NaOCl y por último una cavitación con un equipo de ultrasonido entre 10-120 min obteniendo nanocristales aislados con espesor de 3.5-3.6 nm y 200 nm de longitud promedio. Se demostró que la oxidación de los cristales de nanocelulosa obtenidos a partir de la pulpa blanqueada genera más especies aniónicas en la superficie a lo largo de la cadena que aquellos CNC's comerciales obtenidos a partir de la Microfibra de celulosa (MCC). Esto utilizando un porcentaje de 10 mmol/g de celulosa. [25]

1.5.2. Nanofibras de celulosa (NFC)

Las nanofibras de celulosa han abarcado 3 importantes campos debido a sus potenciales ventajas las cuales son 1) Carácter bio renovable 2) Disponibilidad y 3) su bajo costo. Las fibras de celulosa se han utilizado en diferentes campos de la industria tales como la industrial del papel, medicamentos como excipientes etc. En la actualidad se le ha dado nuevos usos como el de agente reforzante en materiales compuestos, incluso sustituyendo la fibra de vidrio, recubrimientos para metales y dentro de tecnologías en microondas. Las nanofibras así obtenidas tienen diámetros entre 5 y 60 nm. La ultraestructura de las nanofibras de celulosa se investiga mediante microscopía de fuerza atómica, microscopía electrónica de transmisión y su eficiencia como reforzamiento natural puede ser analizado por distintas técnicas de caracterización. Entre sus características sobresalientes, la nanofibra de celulosa es liviana, exhibe expansión térmica a la par del vidrio y presenta altas propiedades de barrera frente al oxígeno y otros gases. Las propiedades de refuerzo son notables ya que cálculos del módulo de elasticidad a lo largo de la cadena principal de la celulosa nativa puede llegar a tener un valor cercano a 168 GPa. [26]

El proceso para el aislamiento de las NFC consiste en la desintegración de las cadenas de celulosa en fibras resultando a través de procesos mecánicos o tratamientos enzimáticos y químicos. Estas fibras de tamaño nanométrico tienen la característica de ser una especie de hidrogel con propiedades pseudoplásticas y tixotrópicas las cuales pueden ser obtenidas con algún homogeneizador o microfluidización.[27]

Tsuguyuki Saito obtuvo nanofibras de celulosa modificadas a partir de celulosa nativa utilizando la oxidación TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl)[28] y tratamiento mecánico con una licuadora de mezclado para la fibrilación y así, se obtuvieron fibras de un espesor de 3-4 nm esto gracias a que la metodología de 1) tratamiento químico TEMPO 2). [29] Tratamiento mecánico y además una concentración adecuada de NaOCl, promovieron la disminución del tamaño de la fibra.[20], [25]

Wenshuai Chen aislaron nanofibras de celulosa proveniente de las plantas a partir de una técnica de ultrasonido. La celulosa nativa proveniente de la madera, bambú y paja se sometieron a un tratamiento químico con benceno y etano para después utilizar un proceso de blanqueamiento químico durante 1 hr a 75° C, y con ello reducir la mayor cantidad de lignina presente y 2 hr a 90° con hidróxido de potasio para la eliminación de hemicelulosa para al final sonicar la mezcla durante 30 min, donde se obtuvieron diámetros alrededor de 20 a 40 nm (dependiendo de la procedencia de la celulosa) y longitudes de hasta 100 nm y también mejorando la estabilidad térmica de las nanofibras de celulosa alcanzando 330 °C, como temperatura máxima de degradación mientras que la temperatura de las fibras sin tratar era de 210 °C. [30]

1.6. Matrices elastoméricas y materiales reforzantes

Los materiales elastoméricos presentan un interés tecnológico, obtenido a través de combinación de matrices hulosas que están entrecruzadas mediante sistemas de vulcanización y se refuerzan con cargas sólidas que confieren propiedades sobresalientes dentro de los materiales modernos con diferentes aplicaciones. En la siguiente Tabla 3 se definen la división o clasificación del elastómero o hule según su uso.[31]

Tabla 3 División de los hules según su uso.

Tipo de hule	Características	Ejemplos
Hules de uso general	Producción en masa para uso simple o cotidiano	Hule natural NR Hule sintético IR Hules SBR
Hules sintéticos de uso especial	Resistencia a la intemperie y envejecimiento Resistencia a disolventes Resistencia a la temperatura	Etilen-polipropileno (EPM y EPDM) Hules nitrilo (NBR) y hule policloropreno (CR) Siliconas y hules fluorados

Para poder generar un buen reforzamiento en estos materiales, además de la matriz elastomérica, se requiere de agentes de entrecruzamiento y cargas reforzantes. Las cargas reforzantes son materiales que mejoran las características de falla y el módulo de la matriz polimérica. Dependiendo del reforzamiento, el elastómero obtenido se podrá clasificar como elastómero termoplástico o termoestable. Respecto a las cargas reforzante, su función al ser añadidas en la mezcla es proveer mejores propiedades mecánicas, un mejor procesado y abaratar el producto significativamente. Una de las cargas más utilizadas es el negro de humo. Incorporando este tipo de carga, se mejora la carga de rotura y el esfuerzo de una deformación constante, resistencia a la abrasión, asimismo permite aumentar la conductividad térmica y eléctrica. Las cargas inorgánicas se utilizan para sustituir el negro de humo, sin embargo, al utilizarlas se disminuye generalmente el reforzamiento mecánico. Asimismo, una de las desventajas en la fabricación de negro de humo es que se lleva a cabo a través de la combustión incompleta de productos pesados de petróleo y este proceso libera gases tóxicos y produce residuos peligrosos además de que su obtención requiere de un costo elevado. Por otro lado, se pueden adicionar a las matrices poliméricas fibras o nanofibras, así como diferentes nanopartículas (carbonosas, inorgánicas, metálicas, etc.). Cabe hacer mención que dos de las condiciones básicas para el reforzamiento es la alta superficie específica en las cargas y estado de agregación de las mismas. [32]

1.6.1. Vulcanización por azufre / acelerantes

El azufre continúa siendo el agente vulcanizante por excelencia para hules insaturados. Sin embargo, la reacción entre el hule y el azufre requiere de aditivos para que no sea tan lenta. Para evitar los tiempos lentos de reacción, se ocupan acelerantes que aumentan la velocidad de reacción entre cadenas del elastómero y el azufre. De igual forma se usan activadores de vulcanización y entre ellos se encuentra.

- Oxido de zinc
- Ácido esteárico

El siguiente esquema representa los 3 pasos para una vulcanización simple. Por su parte, la Tabla 4 muestra de manera general el proceso químico de vulcanización. [33]



Esquema 1. Proceso o secuencia de vulcanización.

Tabla 4 Química de la vulcanización.

Química	Reacción entres
Química de los acelerantes	<ul style="list-style-type: none"> • Azufre • Acelerantes • Activadores Se forma un complejo activo
Química del entrecruzamiento	<ul style="list-style-type: none"> • Complejo activo • Cadenas elastoméricas
Química de la post-vulcanización	<ul style="list-style-type: none"> • Acortan la longitud entre el entrecruzamiento polisulfuro generado entre cadenas • Ruptura • Degradación (en caso de reversibilidad)

1.6.2. Densidad de entrecruzamiento

Se ha determinado que este fenómeno se caracteriza por una cantidad “n” de puentes conectores por unidad de volumen o molar, que se forman en un hule después de ser vulcanizado (ver Figura 15). [34]

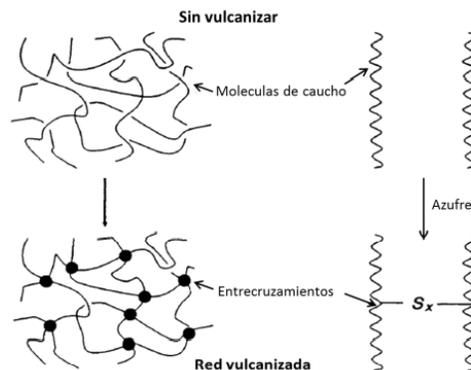


Figura 15 Esquematización de la vulcanización de un elastómero antes y después.

Estos puentes influyen en diferentes propiedades fisicoquímicas del hule como son la elasticidad, la rigidez, recuperación elástica, dureza, esfuerzo a la tensión etc., que pueden ser mejoradas. Sin embargo, después de alcanzar el umbral o la máxima densidad de entrecruzamiento, se genera un comportamiento inverso el cual podría afectar y comprometer estas propiedades. Además, fenómenos como la histéresis y la deformación permanente puede reducirse si aumenta la densidad de entrecruzamiento. La siguiente gráfica ejemplifica lo antes dicho, las propiedades del material en función del incremento de la densidad de entrecruzamiento. [35]

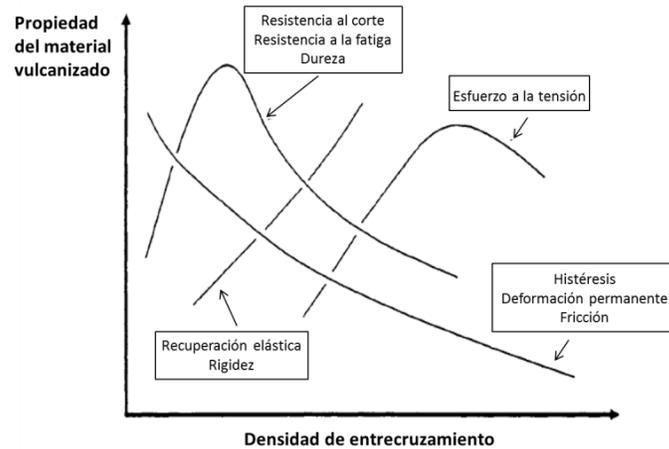


Figura 16 Densidad de entrecruzamiento vs propiedades de los materiales vulcanizados.

Obtención de nanofibras de celulosa

Aquí poner un apartado que hable de microfibras de celulosa a nanofibras de celulosa

Midhum Dominic reportó la obtención de nanofibras de celulosa a partir del método de explosión de vapor proveniente de la planta de *Cuscuta Reflexa* y un tratamiento alcalino en presencia de ácido oxálico, las cuales se utilizaron como nanorefuerzo de una matriz de hule natural. Los resultados indicaron que hubo un mejoramiento en las propiedades de procesado y desempeño dinámico-mecánico con diámetros de fibra de 10-30 nm y un 67% de cristalinidad. Asimismo, se encontró que al aumentar la cristalinidad de la nanocelulosa, disminuye el porcentaje de elongación y aumenta la rigidez debida los cristales que impiden el movimiento de las cadenas. [36]

1.7. Modificación de nanofibras de celulosa

La modificación de fibras de celulosa a partir de la esterificación conduce a la obtención de materiales que pueden formar parte de la estructura de los polímeros como reforzante. A. Pinos y J. Braulio [37] modificaron las fibras de celulosa del plátano a partir de una reacción de acetilación con anhídrido maléico. Esta reacción de acetilación consistió en sustituir los grupos OH- de la celulosa por el grupo carboxílico -COOH y así obtener el acetato de celulosa (Figura 17), para poder ser utilizado en el reforzamiento de polímeros. La acetilación de la celulosa obtenida es sometida a un tratamiento de reacción homogénea, donde se produce una hidrólisis del grupo acetílico. Para este proceso, se pueden usar tres compuestos: el anhídrido acético, un catalizador como el ácido sulfúrico y un diluyente como el ácido acético. Las pruebas demostraron que las fibras tratadas tenían menor porcentaje de retención de agua que las fibras sin tratar al igual que se disminuyó considerablemente la absorción del agua. Su factibilidad de reaccionar con otro tipo de agentes es debido a la baja capacidad de adsorción de agua (CDA) ya que a mayor CDA menor es la superficie para reaccionar con otros agentes. [37]

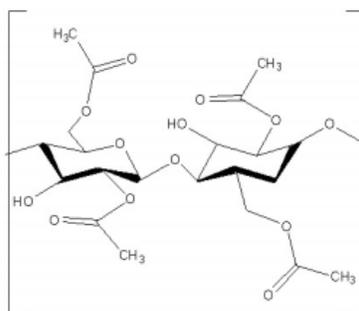


Figura 17 Estructura del acetato de celulosa.[38][39]

1.8. Nanofibras de celulosa como reforzantes

Los compuestos convencionales son materiales sólidos compuestos por dos o más componentes combinados para ofrecer a los usuarios las propiedades específicas que necesitan. Por lo general, están compuestos por una matriz y refuerzos de diferentes tipos. Los nanocompuestos se pueden clasificar como nanocompuestos de: i) matriz polimérica, ii) matriz metálica y iii) matriz cerámica, según el tipo de matriz. Los materiales formados por dos o más fases donde al menos una de sus tres dimensiones se encuentra a escala nanométrica, es decir entre 1 y 100 nanómetros (nm), son conocidos como nanocompuestos. Uno de los mayores retos en el desarrollo de los nanocompuestos es la definición de modelos estructura–propiedades. Las propiedades de los nanocompuestos dependen de su morfología, de sus características interfaciales y no solo de sus patrones iniciales. La morfología de los nanocompuestos depende del método de mezclado y de su dispersión. Sin embargo, uno de los problemas más importantes al mezclar y procesar un compuesto es la dispersión y distribución de los rellenos en las matrices poliméricas. Estos factores son clave para que el compuesto adquiriera buenas propiedades mecánicas. En el caso del hule natural, el cual es un compuesto hidrofóbico, al mezclarlo con fibras que son hidrofílicas es difícil obtener un compuesto de buena actividad interfacial. Es por ello, que se recurre a un tratamiento previo ya sea de la matriz polimérica o de las fibras. [40]

Como es bien sabido, el hule natural (*cis*-1,4-polyisopreno) es uno de los materiales más usados en la industria automotriz, debido a sus propiedades. Sin embargo, es un material que por sí solo, no cumple con las demandas requeridas ya que la fuerza mecánica es baja y tiende a ceder bajo la influencia de altas temperaturas. Es por ello por lo que se recurre a cargas como el negro de humo para poder mejorar la resistencia a la abrasión entre otras características importantes. Sin embargo, también se ha reportado la síntesis de nanocompuestos a partir del reforzamiento de matrices elastoméricas de hule natural utilizando nanocelulosa en forma de fibras a diferentes concentraciones producida por la bacteria *Acetobacter xylinum*. Es

importante mencionar que, en el caso de esta mezcla, existe una baja dispersión al mezclado por lo que la obtención de este tipo de nanocompuestos fue a través de una micro dispersión acuosa en lugar de una mezcla por fundido. Los resultados demuestran un incremento en el módulo en comparación al módulo de la celulosa sola y el hule natural. De igual forma las propiedades térmicas obtenidas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) muestran un incremento en la estabilidad térmica del nanocompuesto obtenido.[36]

2. Contribución científica del tema a desarrollar

Esta propuesta pretende contribuir a la generación de conocimiento de frontera, a través de la obtención y caracterización de nanocompuestos sustentables basados en monómeros de origen renovable tales como farneseno, y estructuras de refuerzo del tipo nanofibras de celulosa.

3. Objetivo general

Sintetizar polifarneseno reforzado con nanofibras de celulosa y formulados con aceites extendedores biobasados. (original)

Obtener nanocompuestos constituidos en matrices de base elastomérica, reforzados con nanofibras de celulosa modificadas superficialmente con agentes catiónicos.

3.1. Objetivos específicos

1. Sintetizar el polifarneseno testigo a partir del terpeno β -farneseno utilizando el sistema catalítico versatato de neodimio/hidruro de diisobutil aluminio/diclorodimetil silano.

2. Incorporar el aceite biobasado en 30 partes por cien de resina a la solución de polifarneseno obtenido en el objetivo 1. Nota: se pretenden utilizar dos diferentes tipos de aceite, uno de ellos provisto por Nynas y el otro será aceite de soya.
3. Realizar la correspondiente coagulación del polifarneseno conteniendo los aceites extendedores.
4. Incorporar los componentes de la formulación al polifarneseno conteniendo el aceite biobasado, así como las nanofibras de celulosa adquiridas del proveedor Exilva-Noruega en concentraciones de 0.5, 1.0 y 1.5, y 3.0 % p/p utilizando un molino de rodillos.
5. Realizar pruebas de vulcanización en el equipo RPA, para identificar los tiempos de vulcanización.
6. Llevar a cabo la vulcanización de las distintas formulaciones.
7. Evaluar las propiedades de desempeño tales como propiedades tensiles, análisis dinámico mecánico, pruebas de dureza y caracterización correspondiente a índice de hinchamiento, pesos moleculares del polifarneseno, así como su microestructura.

1. Sintetizar matrices elastoméricas (polifarneseno y polibutadieno y copolímero de poli(butadieno-farneseno) mediante polimerizaciones por coordinación en solución y emulsión vía radicales libres, para obtener las respectivas matrices biobasadas.
2. Modificar superficialmente nanofibras de celulosa con diferentes sistemas catiónicos, con el objeto de mejorar la interacción interfacial con las respectivas matrices biobasadas.
3. Incorporar las nanofibras de celulosa modificadas con diferentes surfactantes dentro de las matrices elastoméricas biobasadas, en concentraciones de 1%, 2%, 3% y 5 % p/p aplicando dos maneras de dispersión de las nanofibras: i) sistema de sonicación y ii) mediante mezclado mecánico.
5. Realizar pruebas de vulcanización en el equipo RPA, para identificar los tiempos de vulcanización.

6. Realizar la caracterización y evaluación de las propiedades de desempeño de las matrices elastoméricas

3.2. Hipótesis

Se sugiere que la presencia de nanofibras de celulosa modificadas superficialmente con agentes catiónicos en distintas matrices de base politerpénica, permitirá el mejoramiento de sus propiedades mecánicas tales como resistencia a la deformación, aumento en el módulo de almacenamiento y modulo de Young, dureza debido a una adecuada interacción entre las fases y a una buena dispersión de las nanofibras.

4. Desarrollo experimental

4.1. Materiales

4.1.1. Reactivos para polimerizaciones

El *trans*- β -farneseno grado reactivo con una pureza >99% se adquirió de AMYRIS Para la polimerización por emulsión se utilizó Dodecilsulfato de sodio (SDS, 99%) adquirido de Analytyka. El persulfato de amonio (APS, 98%) y el bicarbonato de sodio (NaHCO_3 , 99%) se obtuvieron de Jalmek.

El versatato de neodimio 40 (NdV_3) grado reactivo (0.54 M en hexano) para las polimerizaciones vía coordinación, 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 (DMDCS) (pureza >99.5%) de grado reactivo fueron proporcionados por de Sigma Aldrich. El ciclohexano grado industrial fue provisto por de Delta Reactory. El Butadieno grado reactivo fue provisto por también por Sigma Aldrich pureza.

4.1.2. Reactivos para modificación de Nanofibras de Celulosa (NFC)

Microfibras de celulosa fueron proporcionadas por EXILVA con una concentración al 10% peso en agua, El TEMPO fue proporcionado por la empresa MERK, Bicarbonato de sodio (NaHCO_3), Sulfato de amonio (APS), Disulfato de sodio (SDS), Hidróxido de sodio, Hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTAB), Didodecyldimethylammonium bromide (DDMAB), Trimethylphenylammonium chloride (TPACl) NaOH, HCl, NaBr adquiridos en la empresa MERK.

4.1.3. Reactivos para el proceso de vulcanización

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 en la empresa de Suministro de Especialidades, SA de CV.

4.2. Procedimientos

4.2.1. Purificación del *trans*- β farneseno

El monómero *trans*- β farneseno fue previamente lavado con hidróxido de sodio (NaOH) para eliminar las impurezas e inhibidores. Posteriormente, se dividen las fases y se decanta el excedente de impurezas. Se realiza un enjuague con agua destilada para eliminar remanentes y al final se agita durante toda una noche con persulfato de sodio ($H_2S_2O_8$) y se deja reposar. Por último, se hace pasar por un sistema de destilación ante una atmósfera inerte de nitrógeno a una temperatura de 110 °C, a presión reducida y el producto se va almacenando en un dispositivo de acero inoxidable con las mismas condiciones inertes.

4.2.2. Purificación de ciclohexano

Se utilizó ciclohexano grado industrial, el cual fue lavado tres veces con ácido sulfúrico (H_2SO_4) 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 $CaCl_2$ 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 ($LiAlH_4$),

poniéndolo en reflujo por tres horas. El disolvente 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 en un recipiente de acero inoxidable.

4.2.3. Síntesis de copolímero de polibutadieno-polifarneseno polimerizado vía coordinación

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 NdV_3 /DIBAH/DMDCS con una relación molar de 1/25/1 respectivamente.

La activación del sistema catalítico se realizó en atmósfera inerte a temperatura ambiente dentro de una caja de guantes previamente acondicionada, 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.

Una vez transcurrido el tiempo de envejecimiento, el sistema catalítico se añadió a un reactor de 1 L, el cual previamente fue cargado con ciclohexano y 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 polimerización se monitoreó cada 60 minutos usando gravimetría. 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.

4.2.4. Síntesis de polifarneseno polimerizado en emulsión vía radicales libres

Para la síntesis (ver componentes en la Tabla 5), se debe preparar una solución micelar, donde se agrega primero el agua en un vaso de precipitados y después el buffer que es el bicarbonato de sodio (NaHCO_3). Se agita la solución durante 2 minutos. Pasado ese tiempo se agrega el SDS y se agita durante 5 minutos aproximadamente hasta que la solución este completamente homogénea. Se incorpora el iniciador APS en el mismo vaso y se agita durante dos minutos. Por último, se adiciona el monómero de farneseno previamente purificado agitándose el sistema y se agrega a un reactor con capacidad de 1 galón, de acero inoxidable. Se establece una temperatura de reacción de 60°C y 120 RPM. El sistema se hermetizó bajo una atmósfera inerte de N_2 . Y se burbujeo con este mismo gas con el objeto de desplazar fuera del sistema cualquier traza de oxígeno disuelto en la solución.

La reacción fue monitoreada cada hora durante las primeras 3 horas determinando la conversión por gravimetría, posteriormente se tomaron muestras cada dos horas hasta cumplir un total de 9 horas alcanzando altas conversiones ($> 90\%$). Una vez obtenido el politerpeno, éste se precipito gota a gota utilizando un embudo de separación en una solución 50/50 de metanol y salmuera hasta separar el hule de la emulsión y por último fue lavado con agua destilada eliminando los remanentes de salmuera, monómero residual, tensoactivo, etc. El polifarneseno fue llevado a un molino de rodillos a una temperatura de 60°C con el objetivo de eliminar la humedad del polímero.

Tabla 5 Componentes de la polimerización por emulsión.

Compuesto	PM	Cantidad g	% Relación al monómero
Farneseno	204.36	350	100%
SDBS	288.37	13.07	3.73%
APS	228.18	1.75	0.50%
Bicarbonato	84.07	3.5	1.%
Agua	18.01	1400	400.0%

4.2.5. Tratamiento químico superficial para nanofibras de celulosa

4.2.5.1. Oxidación vía TEMPO

Para la modificación superficial de las fibras de celulosa, se recurrió a un tratamiento vía interacciones no covalentes con la superficie, el cual es posible gracias a la absorción de surfactantes y a las interacciones involucradas que pueden ser del tipo electrostáticas, puentes de hidrógeno o fuerzas de Vander Walls. En este caso, la modificación superficial vía TEMPO (2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-oxilo) convierte los grupos hidroximetil primarios en su forma carboxílica.[25] En nuestros experimentos, se utilizaron nanofibras de celulosa de la empresa EXSILVA al 10% p/p en agua, Hipoclorito de sodio al 12% p/p en agua, TEMPO, bromuro de sodio (NaBr), un agitador mecánico y un potenciómetro para medir el pH.

Primeramente, las fibras se llevan a dilución del 1 % con la finalidad de aumentar el área de contacto entre los reactivos oxidantes en un medio acuoso (agua destilada). En un envase se depositaron las fibras y en otro el bromuro de sodio y el TEMPO. La relación molar utilizada se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6 Relación molar TEMPO.

Reactivo	Relación molar (mol)
NaBr	0.01
TEMPO	0.001
NaOCl	0.05

Mientras se agitan las fibras, se adiciona la solución de TEMPO-NaBr. Con el potenciómetro dentro de la solución, se comienza a adicionar el hipoclorito de sodio notando que tiene lugar un aumento del pH y drásticamente al alcanzar valores de 11, comienza a disminuir abruptamente por lo que se debe de adicionar la solución 0.1 M de NaOH hasta mantener el pH en 10.5. Este proceso se repite hasta que ya no exista variación en el pH, donde el periodo de tiempo utilizado en ambos lotes de celulosa fue de 6 horas. Por último, se lavaron las fibras con agua desionizada para eliminar restos de hipoclorito de sodio, TEMPO, bromo y iones generados durante la reacción.

Cabe mencionar que se pudo apreciar el cambio en la coloración de las fibras lavadas de un tono amarillo a blanco.[20] Una vez que se filtraron las fibras, se procedió a realizar una titulación conductimétrica. En este caso, se tomaron 50 mg de fibras oxidadas y se llevó a cabo una dilución al 0.1% en agua. Se adicionó HCl 0.1 M y éste se tituló con NaOH 0.01 M. A partir de esta titulación es posible determinar la concentración milimolar de iones carboxilato obtenidos de la reacción. Al realizarse una segunda titulación, se diluyó la concentración de NaOH para corroborar el valor obtenido. [41]

Para el cálculo de la concentración se utilizó la ecuación 1 de carga superficial [41]

$$\sigma = \frac{c(v2 - v1)}{m} \quad (1)$$

Donde:

σ es el valor de la concentración de carga superficial

c es la concentración molar de NaOH en M

m es la masa de nanocelulosa en g

V es el volumen de NaOH utilizado para neutralizar el HCl mL

4.2.5.2. Modificación superficial con agentes catiónicos

Para la modificación o compatibilización superficial de las nanofibras de celulosa se utilizó el siguiente procedimiento. La solución de fibras oxidadas se llevó a pH de 10 para orientar en la superficie los iones carboxilatos. Los surfactantes utilizados se muestran en la Tabla 7. De acuerdo con los datos obtenidos de la titulación conductimétrica de iones (mmol/g), se utilizó una relación molar de 2:1 agentes catiónicos/iones carboxilatos. Se solubilizaron los surfactantes en agua destilada y se calentaron a una T de 60°C manteniendo una agitación mecánica vigorosa (800 rpm). Posteriormente, se adicionó la solución de 500 g celulosa (al 1% en fibras), manteniendo la agitación y temperatura durante 5-6 horas. Después de este procedimiento, se dejó toda la noche en agitación (500 rpm) a temperatura ambiente.[42] Por último, se elimina la mayor cantidad de agua posible por centrifugación o precipitación y se pasa al proceso de liofilización hasta secar completamente las nanofibras. Las nanofibras obtenidas se llevaron a un análisis de espectroscopia de infrarrojo (IR) con el objetivo de visualizar los grupos funcionales que asocian a la cadena de celulosa en la superficie.[43], [44] Las fibras se molieron en un molino planetario hasta que el tamaño de la partícula fuese lo más fino y homogéneo para su futura incorporación a la matriz politerpénica empleando un mezclador asistido con punta sónica.

Tabla 7 Surfactantes para modificación de fibras de nanocelulosa.

Nombre	Estructura Química
Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio (CTAB)	
Bromuro de Didodecildimetilamonio (DDAB)	
Cloruro de Trimetilfenilamonio (TPAC)	

4.2.6. Nanocompuestos de polifarneseno, butadieno y copolímero Polibutadieno-Polifarneseno (Bd-PFa)

Los nanocompuestos de polifarneseno (PFa) con nanofibras de celulosa modificadas con los surfactantes, se prepararon utilizando dos metodologías de incorporación. La primera, de manera *“in situ”*, fue utilizando una punta sónica dentro del polímero en solución para promover una mejor distribución y dispersión de las partículas en la matriz. Se utilizaron concentraciones de 1% 2% 3% y 5% todas ellas en p/p. Durante 30 min a una frecuencia de 40% es suficiente para promover una adecuada dispersión de las partículas en el polímero obtenido. [45]

La segunda incorporación de las nanopartículas fue; coagulando el polímero y los copolímeros con una solución 50/50 alcohol metílico y salmuera con agitación constante, se dejan precipitar con un embudo el polímero hasta obtener el polímero sólido. En el caso del homopolímero previamente coagulado se llevó a secado total utilizando un molino de rodillos con una temperatura de 60 °C durante un par de minutos hasta secado total. Después, el polímero se llevó a una cámara de mezclado tipo Brabender con capacidad máxima de 45 g a una temperatura de 80 °C y 100 revoluciones por minuto (rpm) utilizando husillos tipo roller. De acuerdo con los resultados que se discutirán más adelante, se eligió cuál de los dos métodos de incorporación fué el más adecuado al momento de incorporar las nanofibras de celulosa modificadas siendo éste el de mezclado mecánico así, se eligió esta metodología, basada en los resultados, y se aplicó para la incorporación de NFC en los copolímeros.

Para la formulación, se adicionó el paquete de vulcanización en el polímero con nanopartículas siendo el primer componente el óxido de zinc (ZnO), segundo ácido esteárico (Ac. Est), azufre (S), N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS) y por último dipropilenglicol (DPG) todo esto de acuerdo con las cantidades en p/p que se muestra en la Tabla 8 y 9 de formulación.

Tabla 8 Formulación de compuestos de Polifarneseno en emulsión (PFa) con Nanofibras de celulosa modificadas

Muestra	Tipo de NFC	NFC % p/p	ZnO phr	Ácido esteárico phr	CBS	Azufre phr	DPG phr
PFa- 1 Blanco	Ninguno	0	5	2	1.8	1.6	2
PFa- 2	NFC-1942 sonic	3%	5	2	1.8	1.6	2
PFa- 3	NFC-1942	1%	5	2	1.8	1.6	2
PFa- 4	NFC-1942	2%	5	2	1.8	1.6	2
PFa- 5	NFC-1942	3%	5	2	1.8	1.6	2
PFa- 6	NFC-1942	5%	5	2	1.8	1.6	2
PFa- 7	NFC-2656	3%	5	2	1.8	1.6	2
PFa- 8	NFC-914	3%	5	2	1.8	1.6	2

Tabla 9 Formulación de compuestos de Polibutadieno Polifarneseno por coordinación (Bd-PFa) con nanofibras de celulosa modificadas.

Muestra	Tipo de NFC	Bd-PFa %	NFC % p/p	ZnO phr	Ácido esteárico phr	CBS Phr	Azufre phr	DPG phr
Bd- 1 Blanco	ninguno	100% Bd	0%	5	2	1.8	1.6	2
Bd- 2	NFC-914	100% Bd	3%	5	2	1.8	1.6	2
Bd-PFa 2	NFC-914	65/35 Bd-PFa	3%	5	2	1.8	1.6	2
Bd-PFa 3 Blanco	ninguno	65/35 Bd-PFa	0%	5	2	1.8	1.6	2

4.3. Caracterización

4.3.1. Caracterización Polimérica

4.3.1.1. Gravimetría

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

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

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

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

4.3.1.2. Determinación de pesos moleculares por cromatografía de permeación en gel

El estudio de la distribución de pesos moleculares de los polímeros obtenidos 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 donde se disolvieron en THF a una relación 1000:1 (1mg/1ml) Después se filtraron a través de un filtro con tamaño de poro de 0.2 μm para su posterior análisis.

4.3.1.3. 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 del polifarneseno obtenido vía emulsión (PFa) y del homopolímero de polibutadieno (Bd), copolímeros polibutadieno polifarneseno (Bd-PFa) haciendo uso de un espectrofotómetro Bruker Ultrashield Plus de 500 MHz. En la preparación de muestras para ^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 para el polifarneseno por RMN ^1H , se muestran a continuación.

$$PFa_{3,4} = \left(\frac{b/2}{a}\right)(100)$$

$$PFa_{1,4} = 100 - PFa_{3,4}$$

La proporción de 1,4-polibutadieno y de 1,2-polibutadieno se obtuvo relacionando la región de protones olefínicos situada entre 4.5 y 5.7 ppm, donde, el contenido del 1,4-PB (cis + trans) se obtuvo a partir de las señales a y b empleando la siguiente relación:

$$(cis + trans) = a - 0.5b$$

El contenido del 1,2-PB (vinilo) se obtuvo a partir de la relación mostrada a continuación:

$$\text{vinilo} = b$$

El contenido de PS se obtuvo a partir de la siguiente relación:

$$\text{poliestireno} = c$$

A partir del espectro de RMN de ^{13}C mostrado. Se determinó el porcentaje de los isómeros geométricos cis y trans. Esta relación se determinó directamente integrando y relacionando las señales de 27 ppm (Señal d) correspondiente a la estructura cis y la de 32 ppm (señal e) perteneciente a la estructura trans.

4.3.2. Caracterización de las nanopartículas de celulosa modificados

4.3.2.1. Titulación Conductimétrica

Se llevo a cabo una titulación conductimétrica para determinar la concentración de iones carboxilato (COO^-) que residen en la superficie de la nanocelulosa posterior al tratamiento químico TEMPO. Para ello se utilizó una bureta graduada, y un potenciómetro, NaOH (0.5 M), HCl (1 M) y una parrilla de agitación. Este procedimiento se realizó a temperatura ambiente. El procesamiento de los datos para formar la gráfica de carga se realizó en el software Origin pro 9.

4.3.2.2. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

Los análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de la nanocelulosa modificada y sin modificar 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).

4.3.2.3. Espectroscopia foto electrónica de rayos-X (XPS)

El análisis de la composición química superficial de las nanopartículas de celulosa modificadas NFC y sin modificar se determinó mediante espectroscopia foto electrónica 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 C1s se realizó un ajuste utilizando una sustracción de fondo Shirley y una serie de picos Voight.

4.3.2.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis se realizó utilizando un equipo TGA Q50 (TA Instruments) desde temperatura ambiente hasta 600 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Para cada prueba se utilizaron aproximadamente 10 mg de muestra de los nanocompuestos de polifarneseno con nanopartículas de celulosa modificada.

4.3.3. Caracterización de nanocompuestos

4.3.3.1. 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.

4.3.3.2. Ensayos de tensión-deformación

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 100 lbs. 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.

4.3.3.3. Ensayo de dureza

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

4.3.3.4. Densidad de entrecruzamiento

Se cortaron cinco muestras de hule (piezas de aproximadamente 10 x 10 x 2 mm). Las muestras fueron colocadas en una solución de 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 el peso (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 el peso (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 las ecuaciones 5, 6, 7 y 8 de Flory-Rehner [46].

$$v = \frac{1}{2M_c} = -\frac{\ln(1 - V_1) + V_1 + \chi V_1^2}{2\rho_r V_0 \left(V_1^{\frac{1}{3}} - \frac{V_1}{2} \right)} \quad (5)$$

$$V_1 = \frac{\frac{W_d - W_f}{\rho_r}}{\frac{W_d - W_f}{\rho_r} + \frac{W_s - W_d}{\rho_s}} \quad (6)$$

$$u = \frac{1}{2 * M_c} = -\frac{\ln(1 - \phi r) + \phi r + X * \phi r^2}{V_S \left(\phi r^{\frac{1}{3}} - 0.5 \phi r \right)} \quad (7)$$

$$\phi_r = \frac{W_d - f_{ins} + W_i}{\frac{W_d - f_{ins} + W_i}{\rho_r} + \frac{W_0^{sol}}{\rho_s}} \quad (8)$$

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_s	Peso de la muestra hinchada
χ	Parámetro de interacción	ρ_s	Densidad del solvente
W_f	Peso de la carga en el compuesto	δ_s	Parámetro de solubilidad del solvente
V_s	Volumen molar del tolueno	δ_r	Parámetro de solubilidad del polímero
V_1	Fracción volumétrica del hule en el gel hinchado al equilibrio	R	Constante de los gases ideales
ρ_r	Densidad del polímero	T	Temperatura experimental en Kelvin

Tomando en cuenta que el parámetro de solubilidad del mirceno ($16.4 \text{ MPa}^{1/2}$) es muy cercano a del polimirceno ($16.8 \text{ MPa}^{1/2}$) y debido a que no se tienen reportes respecto al parámetro de solubilidad del polifarneseno en la literatura, se hace una aproximación tomando en cuenta el valor que se tiene del monómero cuyo valor es $14.4 \text{ MPa}^{1/2}$. [47] Se utilizó para el cálculo del parámetro de interacción el cual fue determinado a partir de la ecuación de Hildebrand (Ec. 9).

$$\chi = \frac{v_s(\delta_s - \delta_r)^2}{RT} \quad (9)$$

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. [48], [49]

4.3.3.5. 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 °C/min y una amplitud de deformación de 50 μm , en un rango de temperatura de -90 a 40 °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.

5. Resultados y Discusión

5.1. Peso molecular y distribución de pesos moleculares

Se realizó el análisis por SEC del polifarneseno obtenido por polimerización en emulsión, presentando valores de M_n , M_w y \bar{M}_w . Para la determinación de los pesos moleculares en peso (M_w) y en número (M_n) absolutos del homopolímero y los copolímeros, debido a que no se cuenta con los coeficientes de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) del polifarneseno, se utilizaron los correspondientes al polimirceno ya que comprende una estructura molecular similar al del polifarneseno y las de polibutadieno.

Polímero	K(dL/g)	a	Solvente y temperatura
Poli(β -mirceno)	7.46E-05	0.772	THF, 30° C
Polibutadieno			

La Tabla 10 muestra los resultados de las matrices sintetizadas

Tabla 10 Comparativa de las matrices sintetizadas.

Matriz polimérica	Mw g/mol	Mn g/mol	Đ
PFa	603,000	150,000	5
PB	390,000	120,000	3
PB-PFa	270,000	80,000	4

5.1.1. Polifarneseno sintetizado por emulsión

En la Figura 18 se presenta la distribución del peso molecular del experimento con valores de $M_w = 603,000$ g/mol y $M_n = 150,000$ g/mol, con una Đ de 5. Esta dispersidad y el alto peso molecular de la reacción se debe al control de la reacción, que quiere decir que variables como la agitación, permitió un esfuerzo de corte adecuado, manteniendo el tamaño de las partículas de la emulsión estables durante la reacción y, al no ser un esfuerzo altamente turbulento, no provocó que las partículas coalescieran o se aglomeraran permitiendo un mayor contacto entre los reactivos. El control de la temperatura es un factor importante a que le provee la energía suficiente para el comienzo de la reacción manteniendo la estabilidad del latex.

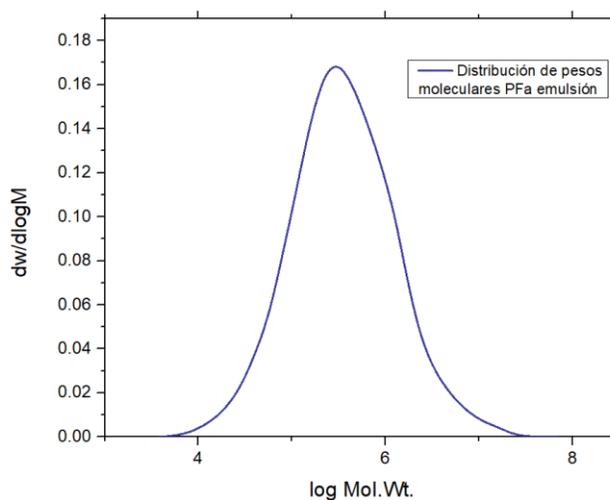


Figura 18 Cromatograma de GPC de polifarneseno.

El control de la polimerización se realiza por medio de una rampa de temperaturas asegurando que la mezcla se mantendrá estable al no generar un cambio térmico drástico, promoviendo un incremento de consumo rápido de las gotas de monómero, generando un mayor grado de entrecruzamiento.

5.1.2. Polibutadieno (PB) y Polibutadieno-Polifarneseno PB-PFa sintetizado por coordinación

Se realizó el análisis por GPC (Figura 19) del polibutadieno vía coordinación, mostrando valores de M_n , M_w y \bar{D} . En la se presentan los datos obtenidos, reflejando valores de $M_w = 390,000$ g/mol, $M_n = 120,000$ g/mol y \bar{D} de 3. En el caso del copolímero polibutadieno-polifarneseno (Figura 20), este presentó valores de $M_w = 270,000$ g/mol, $M_n = 80,000$ g/mol y \bar{D} de 4.

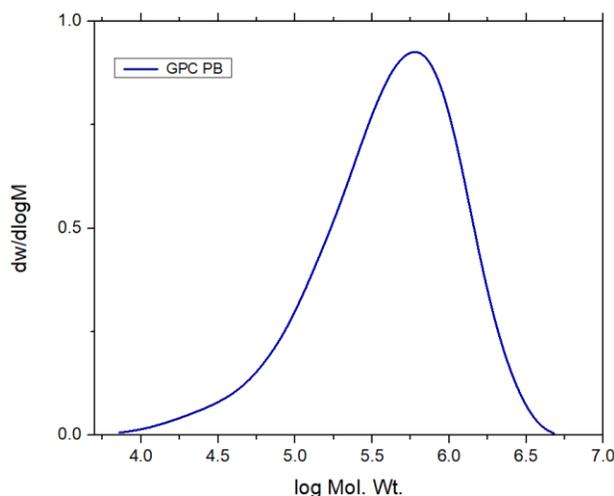


Figura 19 GPC de polibutadieno.

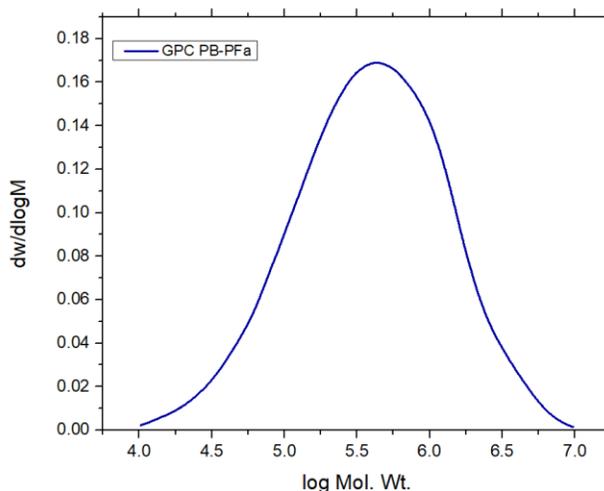


Figura 20 GPC de copolímero polibutaieno-polifarneseno.

5.2. Determinación de microestructura de las matrices utilizadas

Polifarneseno vía Emulsión

De acuerdo con el espectro obtenido por RMN de ^1H para PFa se observa la adición *cis*-1,4 y *trans*-1,4 y adición 3,4, siendo la primera la estructura más abundante en el sistema, mientras que la adición de *vinil*-1,2 no está presente en cantidades significativas debido al impedimento estérico que presenta el grupo colgante. A continuación, en la Figura 21 se presenta el espectro con las señales más importantes para el cálculo porcentual de la adición *cis*-1,4, *trans*-1,4 y adición 3,4.

Por RMN de ^1H , se pueden ver claramente las señales de δ 5.1 y 5.4 ppm (b) corresponden a los protones diénicos presentes en la estructura 1,4 (*cis* y *trans*, respectivamente) y δ 4.8 ppm (a) corresponde a los enlaces diénicos de la adición 3,4. De acuerdo con el espectro de ^1H RMN el contenido porcentual de la microestructura 1,4-*cis/trans* es de 98.5% mientras que la microestructura 3,4 solo corresponde a un 1.5%.

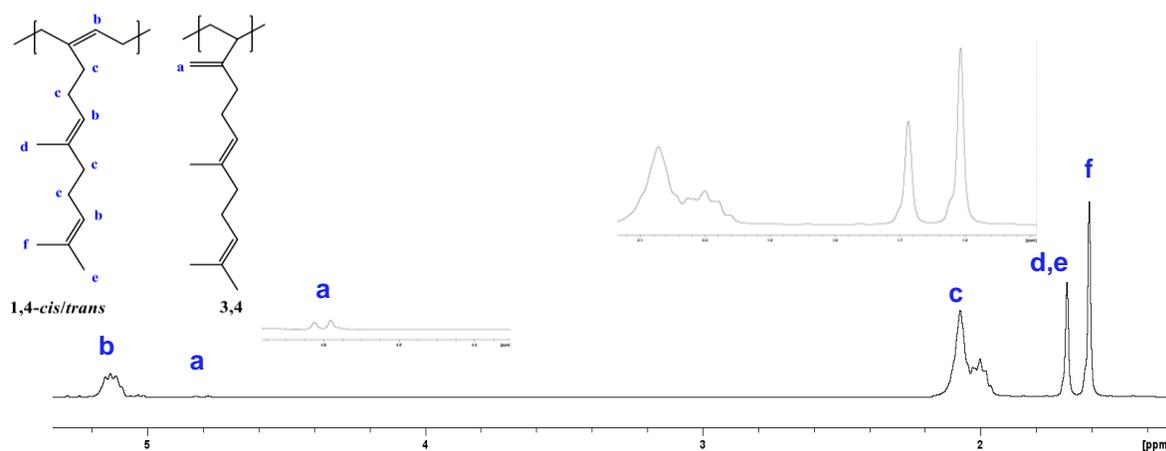


Figura 21 RMN de ^1H de Polifarneseno vía emulsión PFa.

Polibutadieno vía coordinación

Las estructuras 1,4 y 1,2 se determinaron por RMN de ^1H . En la Figura 22 se presenta el espectro de RMN de ^1H del PB, donde el porcentaje de las estructuras 1,4 (*cis* y *trans* respectivamente) y *vinil*-1,2 se calcularon integrando la parte de los dobles enlaces localizados entre δ 4.5 y δ 5.5 ppm, entre δ 4.9 a δ 5.42 ppm se encuentra la señal correspondiente a la estructura *vinil*-1,2 con un 0.97 %, mientras que la señal en δ 5.1 a δ 5.6 ppm corresponde a la estructura 1,4(*cis* y *trans*) con un 99.03 %.

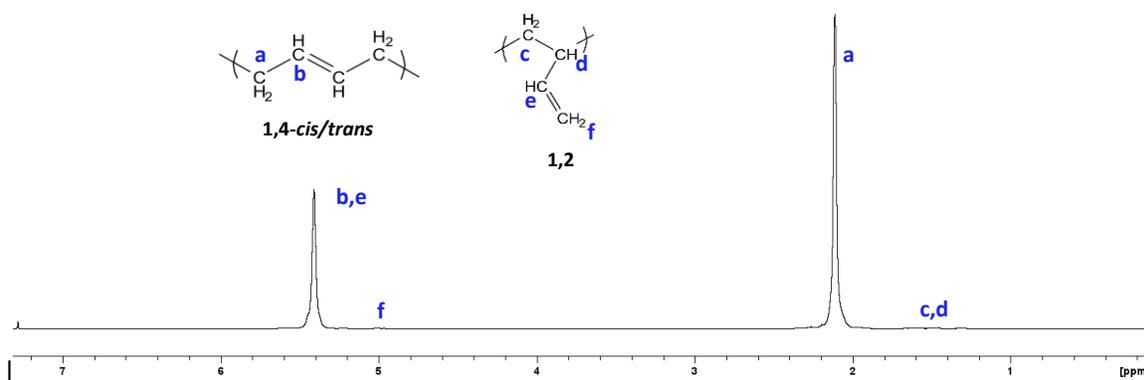


Figura 22 RMN ^1H PB

En la Figura 23 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del Polibutadieno PB, donde la cantidad en porcentaje de los isómeros geométricos se determinó integrando las señales de δ 27 ppm correspondiente a la estructura *cis* y δ 32 ppm a la estructura *trans*. El uso del catalizador NdV_3 generó polibutadienos alto *cis* en mayor proporción con un 96.2 % y 2.8 % al isómero *trans*.

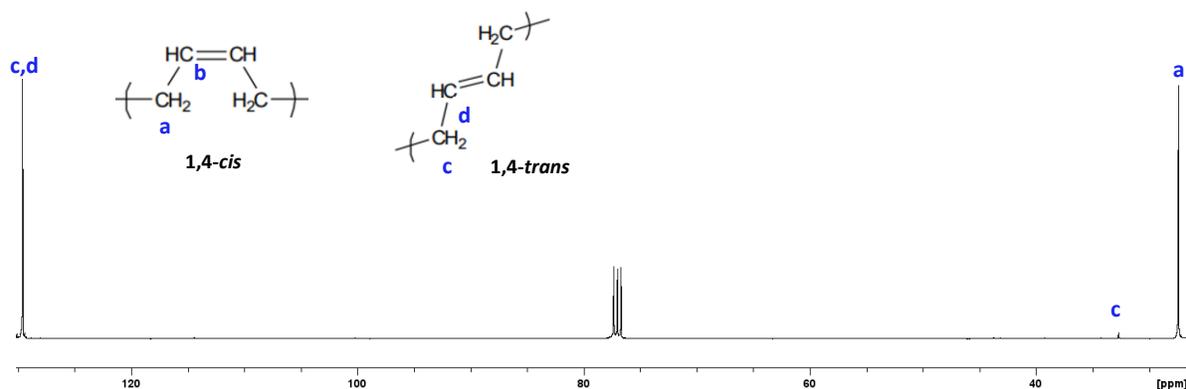


Figura 23 RMN ^{13}C PB

Copolímero polibutadieno-polifarneseno-vía coordinación

En el espectro de ^1H de RMN se puede apreciar que copolímero conserva la señal del desplazamiento químico en δ 5.4 ppm del polibutadieno mientras que la señal en δ 5.1 ppm corresponde respectivamente al isómero 1,4 y al grupo $=\text{CH}_2$ presente en la adición 3,4 con un desplazamiento químico en δ 4.5 y δ 4.7 ppm

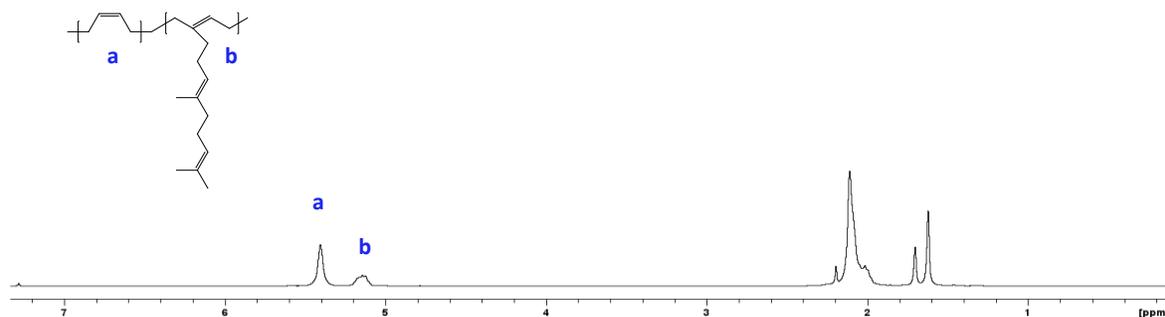


Figura 23 Comparativa entre las señales RMN ^1H de PB-PFa

5.3. Obtención de Nanofibras de celulosa (NFC) a partir de Microfibras de celulosa (MFC)

5.3.1. Oxidación TEMPO

La mezcla de NFC se oxidó y lavó para la eliminación de los iones presentes en ella, realizando una titulación con NaOH y HCl en medio acuoso a bajas concentraciones, con la finalidad de conocer el comportamiento conductimétrico para determinar la concentración milimolar de iones carboxilato (COO^-) que se encuentran en la celulosa oxidada y que a su vez, permite establecer la cantidad de surfactante que se utilizará en la reacción de modificación superficial.

En el caso de las NFC oxidadas, se calculó una concentración milimolar de carga superficial de 1 mmol de iones (COO^-)/g de celulosa en el primer lote (NFC-1) y 1.04 mmol en el segundo (NFC-2) utilizando la Ecuación 1. La figura 26 muestra la gráfica obtenida de las titulaciones conductimétricas de ambos lotes.

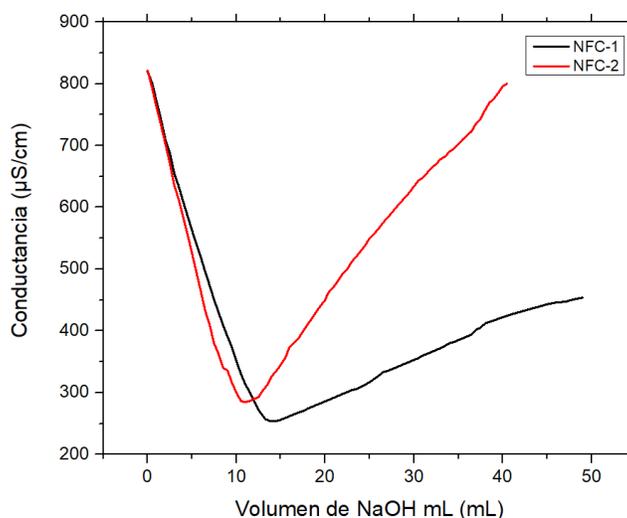


Figura 26 Titulación conductimétrica NFC-1 y NFC-2.

5.3.2. Fibrilación de microfibras de celulosa oxidadas

Una vez que las microfibras de celulosa fueron oxidadas se purificaron las fibras con agua desionizada durante varias horas por medio de filtración y posteriormente se hizo la fibrilación mecánica utilizando el equipo de ultraturrax y el equipo de sonicación como se mencionó en el procedimiento.[50]

Finalmente, se procedió a secar las nanofibras en vacío. Las muestras secas de nanofibras fueron analizadas por microscopia de barrido SEM con aumentos de x300,00 dando resultados un diámetro de la fibra entre 20 y 50 nm corroborando que la metodología empleada funcionó para la fibrilación de las fibras. La imagen 27 muestra las micrografías de la nanofibra de celulosa (NFC)

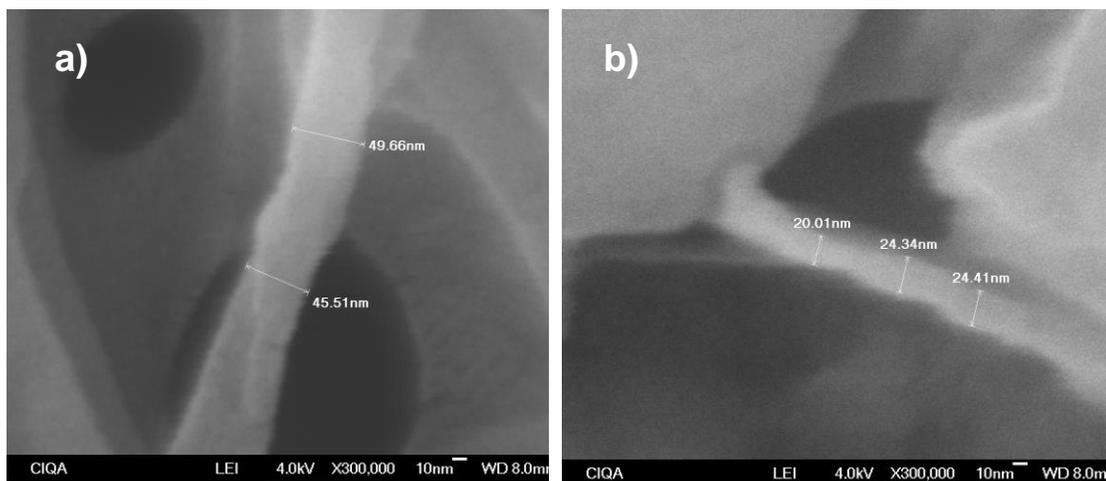


Figura 27 Micrografía SEM de Nanofibras de celulosa obtenidas

5.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

La modificación superficial de las nanopartículas se analizó mediante FTIR usando la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR). Los espectros correspondientes a

las nanofibras de celulosa modificadas (NFCM) y sin modificar (NFC) se muestran en la Figura 28.

La Tabla 11 muestra los valores de las bandas que corresponden a los estiramientos, desdoblamientos e intercambio iónico resultado de la modificación de las nanocelulosa

Tabla 11 Comparativa entre los sistemas de nanofibra modificada con surfactante.

Tipo de sistema NFC modificado	Bandas cm^{-1}	Grupo funcional
	1461	Intercambio iónico Br^-
NFC-1942	2850-2915	Doblamiento y estiramientos de enlaces tipo CH_2, CH_3 en la superficie
	1468	Intercambio iónico Br^-
NFC-2656	2850-2915	Doblamiento y estiramientos de enlaces tipo CH_2, CH_3 en la superficie
	1500	Intercambio iónico Cl^-
NFC-914	3016	Doblamiento y estiramientos de enlaces tipo CH_2, CH_3 en presencia de un anillo aromático

En la Figura 28 se observa el espectro de las nanofibras de celulosa sin modificación superficial, observando diferentes señales correspondientes a la longitud de onda $3400\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ de las vibraciones de flexión y estiramiento de los grupos $-\text{OH}$ encontrados en la nanocelulosa, mientras que la señal en $2900\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H . Las vibraciones de flexión de los grupos C-H y C-O de los polisacáridos se encuentran a longitudes de onda de $1380\text{-}1330 \text{ cm}^{-1}$, las vibraciones asimétricas de estiramiento del CO-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} .

De igual manera, la modificación superficial con surfactantes se presenta en los espectros obtenidos por FTIR; el sistema NFC-914 muestra bandas asociadas a la estructura molecular del surfactante en las señales de 3028.96 cm^{-1} y 2080.80 cm^{-1} que indican la presencia de un anillo aromático y 2899.6 cm^{-1} la presencia de grupos alifáticos metilo, mientras que en 1596.22 cm^{-1} se presenta el grupo carboxilato. Por otro lado, en 1400 cm^{-1} y 1490 cm^{-1} corresponden a un CH_2 adyacente a un grupo N^+ . Las bandas características de la huella del espectro e indicativo de la modificación superficial de NFC de la unión de la cadena alifática de amina se observan en 1054.66 cm^{-1} y 1031.10 cm^{-1} . [51] Además, las bandas de $1460\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$ son características del intercambio iónico que existió al momento de la reacción con las especies catiónicas. [52] Para el sistema NFC-1942 se observaron bandas en 2910 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} así como bandas en 1050 cm^{-1} y 1030 cm^{-1} referente a doblamientos y estiramientos de enlace en CH_2 y CH_3 . Por último, el sistema NFC-2656 mostró resultados muy similares al sistema NFC-1942.

También es posible notar una disminución de la intensidad en la banda de 3500 y 3400 cm^{-1} . Para explicar este fenómeno, es importante mencionar que para el secado de las nanofibras modificadas, se utiliza un liofilizador de alto vacío cuya función es remover la humedad que existe en la muestra a bajas temperaturas ($20\text{ }^\circ\text{C}$ debajo del punto de congelación del agua) dejando al final, la muestra seca y libre de humedad. [53] Al caracterizar por FTIR las nanofibras liofilizadas, el valor de intensidad de las nanofibras sin modificaciones se desplaza hasta 82 a.u mientras que los valores de los 3 sistemas modificados de nanofibras se mantienen en promedio arriba de 90 a.u que quiere decir que absorben menor cantidad de agua en la superficie debido al surfactante utilizado en cada caso siendo estos sistemas más hidrófobos.

Cuando se realiza la modificación superficial de las nanopartículas, la superficie tiende a volverse más hidrófoba debido a la cadena alifática, aromática o un conjunto de estas se encuentra concentradas en una porción de la superficie; así la

humedad que se encuentra en el ambiente pierde afinidad con la celulosa modificada lo que explicaría la disminución de la intensidad en esa banda.

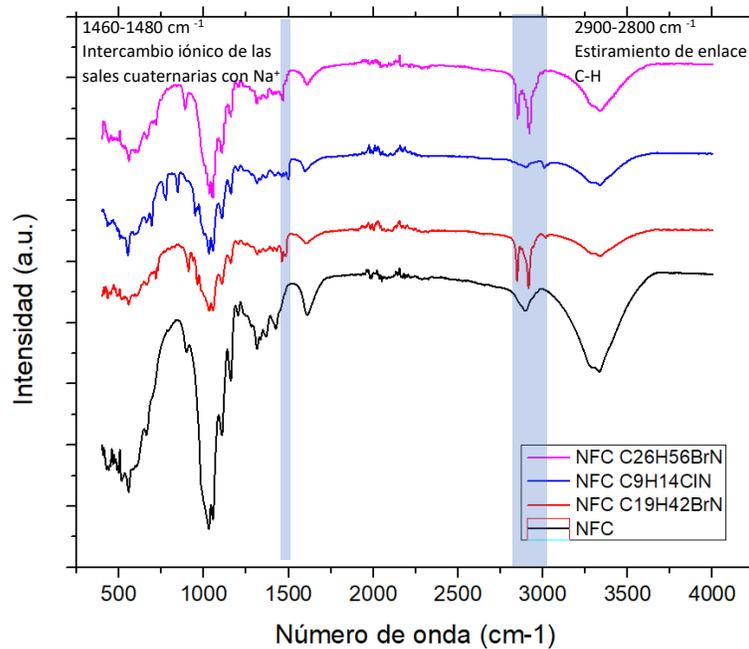


Figura 28 Análisis FTIR de fibras modificadas con agentes catiónicos y fibras sin modificar.

5.5. Análisis termogravimétrico de nanofibras modificadas utilizando la técnica de TGA

La Figura 29 muestra el termograma obtenido de NFC y NFC modificada con los tres diferentes tipos de surfactantes. Se puede apreciar que en los 4 casos, por debajo del 100°C hay primeramente una pérdida de masa correspondiente a la humedad de aproximadamente de entre 1 y 4 % y temperatura de degradación que inicia aproximadamente entre 230 a 370 °C. Este proceso de degradación se lleva a cabo por una reducción de tamaño de cadena formando radicales libres del tipo carbonilo y a su vez residuos carbonosos. Para NFC 1942 y 2656, la pérdida de humedad es menor que la de la celulosa sin modificar debido a que se ha absorbido menor cantidad de humedad del ambiente al haber absorbido en la superficie ambos surfactantes. Sin embargo, NFC-1942 y 2656 presentan menor estabilidad térmica

al iniciar su degradación entre los 220-240 °C que se atribuye a la descomposición del surfactante que se encuentra en la superficie. Posteriormente se observa otra pérdida de peso alrededor de 300-320 °C donde comienza la degradación de los enlaces glucosídicos de la nanocelulosa sin modificar e indicativo de que el surfactante ha sido degradado completamente.

Respecto al sistema NFC-914, en 250 °C, la pendiente es menos pronunciada ya que se prolonga hasta 300 °C, cercano a la temperatura de descomposición de la nanocelulosa. Las diferentes pendientes de esta curva se deben posiblemente a una degradación parcial debido a la presencia del anillo aromático de la molécula del surfactante el cual requiere de mayor energía para su descomposición. Al final, a los 600 °C se consume el resto del compuesto.

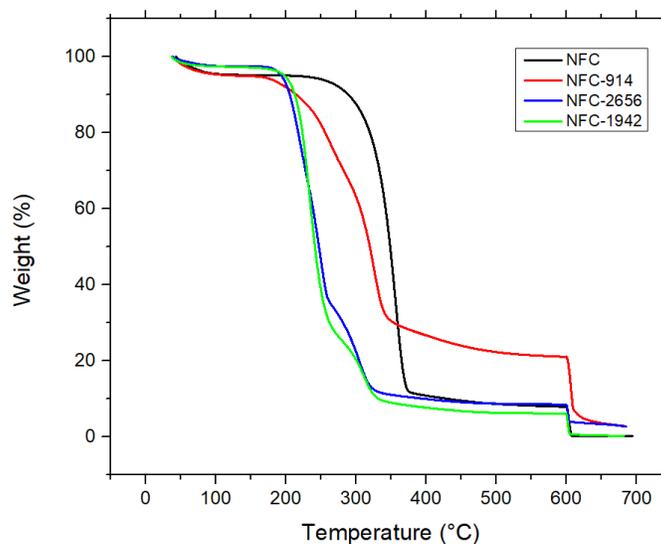


Figura 29 Comparativa entre Termogramas TGA de nanofibras de celulosa.

Es posible que, debido al tipo de interacción que se presenta en la molécula de nanocelulosa modificada siendo este del tipo de intercambio iónico, la energía de enlace que se requiere para poder romper el enlace entre el surfactante y la superficie aniónica de la fibra oxidada sea menor que si estuviese unida covalentemente.

5.6. Espectroscopia foto electrónica de rayos-X (XPS)

Por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) se estudió la superficie química de las nanopartículas modificadas y sin modificar; basada 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 30 muestra los espectros obtenidos que corresponden a las señales de C 1s y O 1s que se vinculan a la composición principal de las nanopartículas de celulosa (NFC, NFC-1942, NFC-914 y NFC-2656).

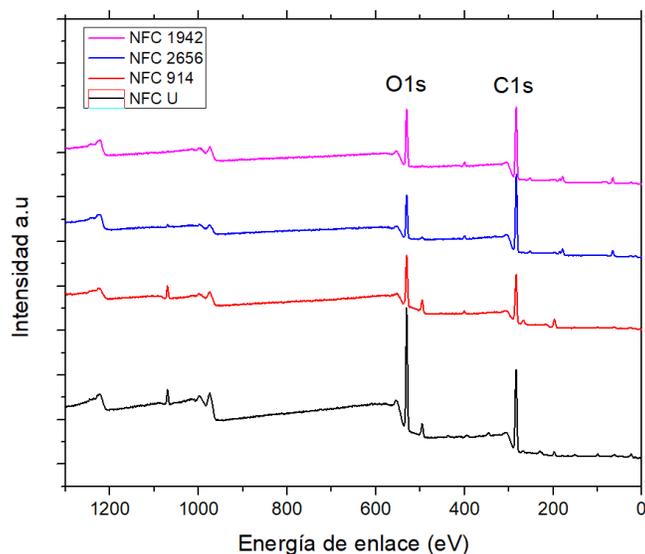


Figura 30. Espectro de XPS de las nanopartículas de celulosa sin modificar y modificadas

En la Figura 31 se presentan exploraciones de alta resolución de los espectros XPS de los niveles de C1s con su respectiva de convolución en cuatro poblaciones de acuerdo con el número de átomos de oxígeno (O) unidos al carbono (C), que se asignaron de acuerdo con la energía de enlace e hidrógeno:

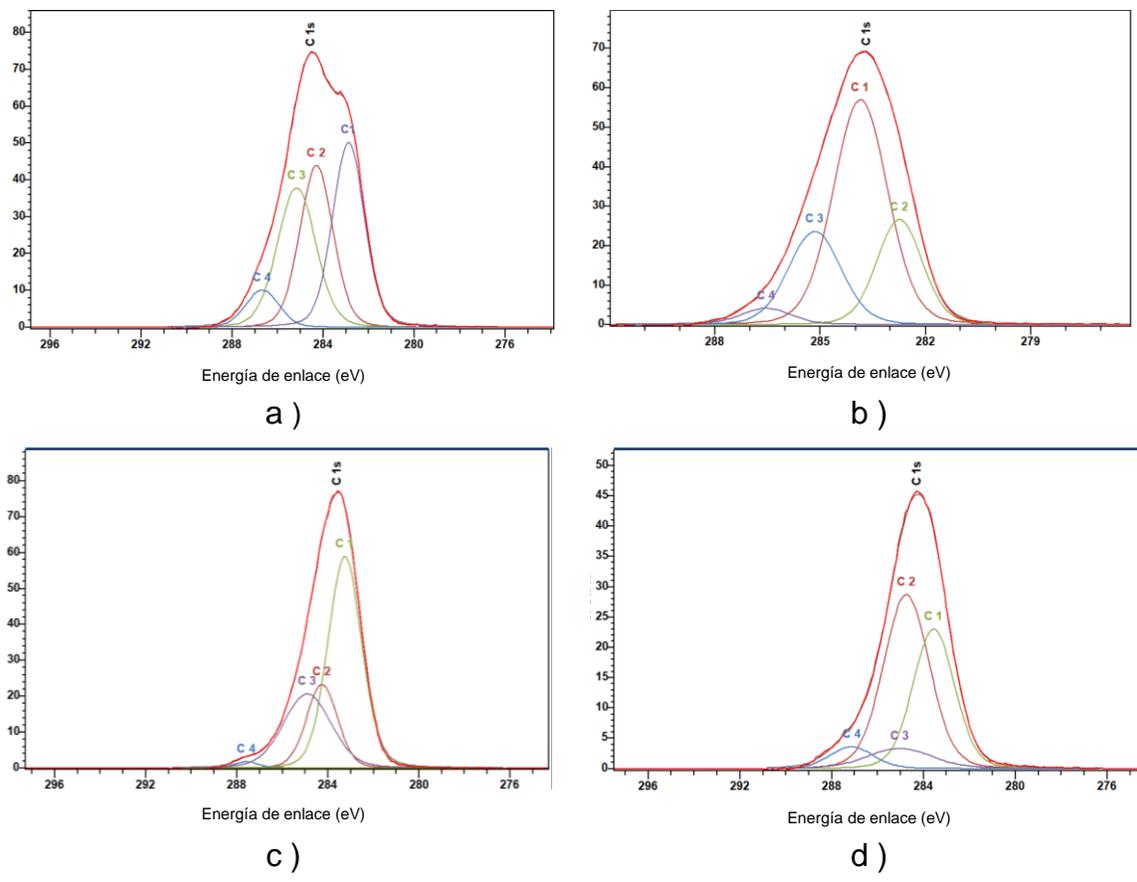


Figura 31 Espectro XPS a) NFC b) NFC-1942 c) NFC- 2656 d) NFC-914

En la Tabla 12 se muestra la concentración superficial atómica obtenida por XPS en porcentaje de cada uno de los sistemas modificados.

Tabla 12 Concentración superficial atómica obtenida por XPS

Muestra	C %	O%	C/O	%			
				C1	C2	C3	C4
NFC	66.51	31.07	2.14	33.64	29.73	29.74	6.88
NFC 1942	74.64	19.3	3.87	53.58	21.04	21.6	3.78
NFC 2656	79.42	14.1	5.63	52.57	19.19	27.1	1.15
NFC 914	54.18	18.29	2.96	36.01	49.53	8.51	5.95

- 1- C1 corresponde a enlaces C – C y C – H, y normalmente se indica con una energía de enlace de 283.6 ± 0.1 eV.
- 2- C2 revela los enlaces C – O y C – OH y aparece a energía de enlace más alto en comparación con C1 a $285,3 \pm 0,1$ eV.
- 3- 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.
- 4- C4 está asociada con átomos de carbono unidos a un átomo de oxígeno carbonilo y no carbonilo, O = C – O a 288.5 ± 0.1 eV.

Las señales corresponden a los 3 tipos de surfactantes elegidos, observando un aumento del carbono posterior a la modificación, por la interacción entre la cadena alifática y/o el anillo aromático con la nanocelulosa. El incremento de porcentaje de carbono en la superficie de NFC-914, respecto al de oxígeno es mayor que las fibras no modificadas, el cual se corrobora fijando la primera población C1 donde este tipo de enlaces C-C que se encuentra alrededor de 283 a 284 eV, aumenta su porcentaje de igual forma. Sin embargo, hay un mayor incremento de la relación de NFC-2656 y NFC-1942. Es común que al entrar en contacto con una cadena alifática con mayor número de carbonos, los porcentajes de carbono y oxígeno aumenten. De acuerdo con las figuras, se muestran las diferentes señales de convolución del C1s, donde 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 debido a que los aniones formados en la celulosa promueven la absorción de especie catiónicas y este a su vez provoca un crecimiento de la concentración superficial de átomos de carbono. 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.

De acuerdo con estos resultados obtenidos en la reacción de compatibilización se muestra que el uso de surfactantes para la modificación superficial de la celulosa es adecuado y es posible hacerlo con diferentes tipos.

5.7. 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. [54]

En la Tabla 13 se pueden observar diferentes parámetros del proceso de vulcanización que se llevó a cabo en el equipo RPA por sus siglas en inglés y se puede notar que el t_{90} de los nanocompositos cargados con NFC disminuyó considerablemente respecto al Polifarneseno sin carga, de 23.3 min a 15 min en promedio en el caso de los tres sistemas utilizados NFC 1942, 2656 y 914. Esto se puede atribuir a que los agentes de vulcanización involucrados pueden interactuar con las NFC, lo que lleva a un aceleramiento en la velocidad de vulcanización. De igual manera, se nota que el torque M_H Se incremento al agregar las nanofibras a la matriz sin embargo, al incrementar la concentración de las fibras, se percibe una ligera tendencia de disminución de esta propiedad.

Tabla 13 *Parámetros de curado determinados para los nanocompuestos de polifarneseno reforzados con nanopartículas de celulosa.*

Muestra (ID)	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	23.30	0.43	3.24	2.81
PFa3	15.23	0.01	7.80	7.79
PFa4	15.38	0.40	8.10	7.70
PFa5	21.89	0.50	6.50	6.00
PFa2	15.39	0.01	7.50	7.49
PFa6	15.23	0.03	6.30	6.27
PFa7	10.96	1.20	7.80	6.60
PFa8	15.50	1.10	6.10	5.00

Se analizó el efecto de la incorporación de las nanopartículas en la matriz polimérica a través de un estudio de efecto Payne que se refiere a la observación de que, con el aumento de la deformación, la rigidez disminuye. Este efecto de no linealidad depende en gran medida de la dispersión y agregación del relleno, en este caso la forma de agregación fue de manera mecánica y en consecuencia, del tratamiento de la superficie de las nanofibras de celulosa. [55]

Los resultados de los diferentes nanocompuestos de polifarneseno cargados con los 3 diferentes sistemas de nanofibras modificadas NFC 2656, 1942 y 914 se muestran en la Figura 32, donde se observa que a medida el porcentaje en peso seleccionado, 3% p/p, disminuyó el módulo respecto al polifarneseno (PFa) sin carga esto se debe a una mayor rigidez en el nanocompuesto aportado principalmente por las interacciones relleno-relleno, donde se observa que el módulo del nanocompuesto disminuye con el aumento de la deformación.[55]

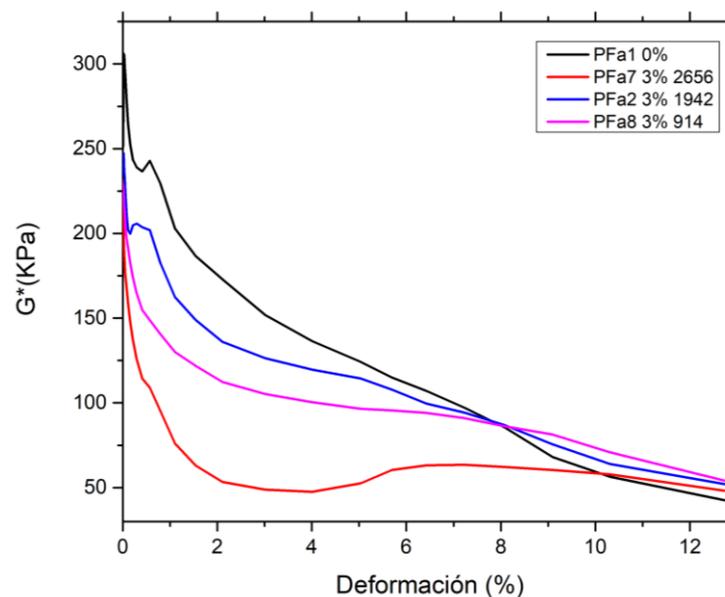


Figura 32 Gráfica de efecto Payne de los nanocompuestos de PFa reforzado con los sistemas NFC 2656, 1942 y 914

Por lo tanto el efecto Payne disminuyó en los 3 casos. El efecto Payne está relacionado principalmente con la red de relleno, este caso de las nanofibras modificadas, en la matriz de elastómero formada. El polyfarneseno atrapado o enjaulado en la red de relleno estaría al menos parcialmente "muerto", comportándose como un relleno. Sin embargo, con la adición de NFC, se debilita el efecto Payne. Probablemente porque la adición de NFC puede reducir la interacción de los agregados y el grado de la red, mejorar la interacción entre PFa-relleno y mejorar el rendimiento de procesamiento de los compuestos.

De igual forma, en la tabla 14 se muestran los parámetros del proceso de vulcanización que se llevó a cabo en el equipo RPA para el polibutadieno y el copolímero de polibutadieno-polifarneseno.

Tabla 14 *Parámetros de curado determinados para los nanocompuestos de Polibutadieno y copolímero PB-PFa reforzados con nanopartículas de celulosa.*

Muestra (ID)	Tiempo de curado óptimo, t_{90} (min)	Torque mínimo, M_L (dNm)	Torque máximo, M_H (dNm)	Torque diferencial, $M_H - M_L$ (dNm)
PB 1	16.45	2.45	33.13	30.68
PB 2	5.47	0.01	20.38	20.37
PB-PFa 2	8.49	0.87	11.31	10.44
PB-PFa 3	8.07	0.74	11.88	11.14

En ambos casos, tanto en PFa como PB-PFa, M_L y M_H de los nanocompuestos disminuyeron a medida que aumentaba la concentración NFC. Probablemente se deba al hecho de que la NFC puede actuar como plastificante, conducir a una mejor liquidez y mejorar el rendimiento de procesamiento de los compuestos.[56] Sin embargo, M_L y M_H en el caso del copolímero, se mantuvo casi sin cambio. Estos se atribuyen a que NFC-914 puede interactuar con el caucho, mejorar las interacciones entre la celulosa y el elastómero y, por lo tanto, aumentar la densidad de reticulación de los compuestos de polibutadieno y el copolímero.

5.8. Densidad de entrecruzamiento

Se realizó el análisis de la densidad de entrecruzamiento, tanto del material blanco de polifarneseno obtenido por emulsión, como de los distintos nanocompuestos obtenidos, con el objeto de 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. Inicialmente, se obtuvo un valor de grado de entrecruzamiento para el polifarneseno blanco de 7.25×10^{-6} mol/g, sin embargo, este grado disminuyó en general (ver Tabla 15) conforme se incorporaron las fibras de celulosa modificadas del sistema NFC-1942, aunque no se presenta una tendencia clara respecto a la concentración de NFC utilizadas ya que disminuye al ser incorporado el 1% y conforme aumenta la concentración en 2 y 3% p/p, en 5% vuelve a disminuir.

Por su parte, comparando los 3 sistemas, NFC-1942, NFC-2656 y NFC-914 ante una concentración de nanofibras del 3 %, se encontraron valores semejantes entre NFC-1942 y NFC-2656. Sin embargo, para el sistema NFC-914, se observa que su valor de densidad de entrecruzamiento se encuentra por encima de los demás sistemas. Este comportamiento, es sumamente importante, ya que permite identificar el sistema de refuerzo que menor influencia puede llegar a tener con el proceso de entrecruzamiento y por ende con un posible detrimento de propiedades finales.

De manera el sistema NFC-914 al 3 %, fue seleccionado para reforzar otras dos matrices constituidas por un homopolímero de polibutadieno y un copolímero de PB-PFa con composición 65/35. Los resultados se muestran en la Tabla 16 mostrando la densidad de entrecruzamiento en mol/g. Se puede ver que los resultados son contundentes, la presencia de este sistema de refuerzo, no solamente no afecta la densidad de entrecruzamiento, si no que en estos materiales conteniendo segmentos de butadieno, el entrecruzamiento aumenta, lo cual se sugiere podría estar asociado con aspectos de un menor impedimento estérico por parte del

polibutadieno y su aproximación con la NFC-914, respecto entidades de polifarneseno.

Tabla 15 Densidad de entrecruzamiento de Polifarneseno vía emulsión con fibras modificadas.

PFa	Muestra	NFC (p/p %)	Densidad de entrecruzamiento $\times 10^{-5}$ mol/g
PFa1	0%	0%	7.25
PFa3	1942 1%	1%	1.10
PFa4	1942 2%	2%	1.25
PFa5	1942 3% s*	3%	1.10
PFa2	1942 3%	3%	1.50
PFa6	1942 5%	5%	1.08
PFa7	2656 3%	3%	1.47
PFa8	914 3%	3%	1.68

s* incorporación sónica de fibras con punta sónica

Tabla 16 Densidad de entrecruzamiento de Polibutadieno con fibras modificadas sistema NFC-914.

PB	Muestra	NFC (p/p %)	Densidad de entrecruzamiento $\times 10^{-5}$ mol/g
PB 1	0%	0%	4.83
PB 2	914 3%	3%	6.34
PB-PFa 2	0%	0%	5.66
PB-PFa 3	914 3%	3%	7.91

5.9. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos reforzados con nanofibras de celulosa modificadas

Las propiedades mecánicas analizadas en el presente trabajo fueron realizadas para observar con mayor precisión el desempeño que tienen los nanocompuestos reforzados con nanofibras de celulosa bajo esfuerzos mecánicos.

El comportamiento de esfuerzo vs deformación respecto a la manera de obtener el nanocompuesto, en la Figura 33 se aprecia que el mezclado mecánico supera al uso de la punta sónica.

En este caso se puede mencionar que al momento de incorporar las fibras y sonicarlas durante 20 minutos a una frecuencia del 40 % se observó que el polímero sufría un efecto de coagulación debido a la presencia de las fibras, cambiando tanto la consistencia de la emulsión aún en solución como la forma en la que las fibras podían ser dispersadas. Esto sugiere que una fracción de nanofibras pudo haber generado aglomerados lo que disminuye las propiedades mecánicas del nanocompuesto,

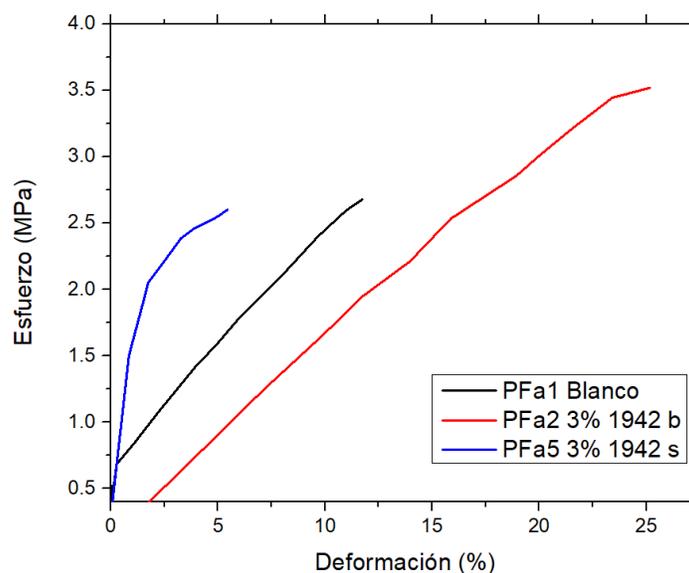


Figura 33 Curvas comparativas del esfuerzo deformación del blanco de PFa y PFa con nanofibras del sistema NFC-1942 mezclado interno (b) y sonicado (s).

En la Figura 34, se presentan las curvas de esfuerzo vs deformación en función de la concentración de NFC-1942. Los nanocompuestos con nanofibras de celulosa a diferentes concentraciones muestran una mejor resistencia a la tensión comparado con aquel que no está reforzado (PFa 0%). Particularmente, el PFa-5 que corresponde al nanocompuesto al cual se le incorporaron las nanofibras “*in situ*” utilizando una punta sónica, mostró una menor resistencia a la deformación de 0.12 MPa comparado con PFa-2 al cual las fibras modificadas se incorporaron de manera mecánica utilizando el equipo de mezclado interno dando un valor de 0.19 MPa.

Se puede ver que PFa1 blanco (curva de color negro), muestra un valor de deformación aproximadamente 13 % el cual claramente se ve mejorado por 4 de las formulaciones realizadas. También se puede apreciar que al 1 % en concentración de este mismo sistema, se incrementa el módulo o relación de esfuerzo y la deformación, siendo esta última de casi 15 % mientras que para una concentración del 2 % no se presenta un mayor cambio. Sin embargo, para la concentración del 3 % de fibras la deformación aumento hasta un 25 %.

Por ultimo y dentro de este mismo barrido de concentraciones, se observó que el aumento de concentración por encima del 3 % provoco una disminución tanto en el módulo de tensión como en la resistencia a la deformación esto debido a que el límite de percolación del polifarneseno de acuerdo con este estudio, es del 3 %. Dicho así, por encima de este ocurrirán efectos adversos a los esperados tal como se muestra en la gráfica de PFa6 al 5 % peso de nanofibras de celulosa donde el esfuerzo a la deformación es disminuido y ligeramente incrementa la deformación.

En la Tabla 17 los resultados obtenidos para cada nanocompuesto con diferentes concentraciones de nanofibras son presentados, así como su dureza (Shore A). Se puede observar que la dureza de cada uno de los compuestos muestra una notable disminución comparado con el blanco PFa1 y el PFa2 al 1 % de NFC-1942, cuyos valores de dureza fueron de 31. Este comportamiento, puede asociarse al hecho de que la presencia del NFC-1942 disminuye el proceso de entrecruzamiento y con ello la rigidez o dureza de los nanocompuestos.

Por otro lado, podemos ver que entre los 3 sistemas, PFa2 (NFC-1942 al 3 %), PFa7 (NFC-2656 al 3 %) y PFa8 (NFC-914 al 3 %) el sistema NFC-914, demostró una ligera mejora en la dureza por encima de los 2 sistemas restantes con un valor de 27 u ya que la posible interacción de puentes de hidrógeno, los enlaces covalentes formados a partir de la vulcanización y un anillo aromático que se encuentra en la superficie de la celulosa, pueden aportar mayor rigidez. Por otro lado, se puede apreciar que la elongación máxima de los nanocompuestos, en su mayoría sufrió un incremento comparado con el blanco PFa1 de 13.5 % siendo el sistema NFC-1942 (mezclado físico) el que alcanzo el mayor valor de 23.2 Es posible que el límite de percolación en estos sistemas se encuentre alrededor del 3% de carga ya que PFa4 presentó un 23 % y PFa2 un 23.2 % de elongación máxima mostrando pero al superar esta concentración crítica de percolación y llevarla al 5 %, se presentó una disminución importante.

Tabla 17 *Propiedades de tensión de los nanocompuestos de polifarneseno (PFa) reforzados con nanopartículas de celulosa.*

Muestra	NFC (% p/p)	Resistencia a la tensión (MPa)	Elongación máxima (%)	Módulo de Young (MPa)	Dureza Shore A
PFa1	0%	0.15	13.5	0.52	31
PFa3	1%	0.15	10.5	1.26	31
PFa4	2%	0.12	23	1.49	26
PFa5	3% s	0.12	9	2.87	25
PFa2	3%	0.19	23.2	3.19	26
PFa6	5%	0.17	11.7	2.61	26
PFa7	3%	0.15	17.3	2.62	25
PFa8	3%	0.15	25.3	6.71	27

s* incorporación sónica de fibras con punta sónica

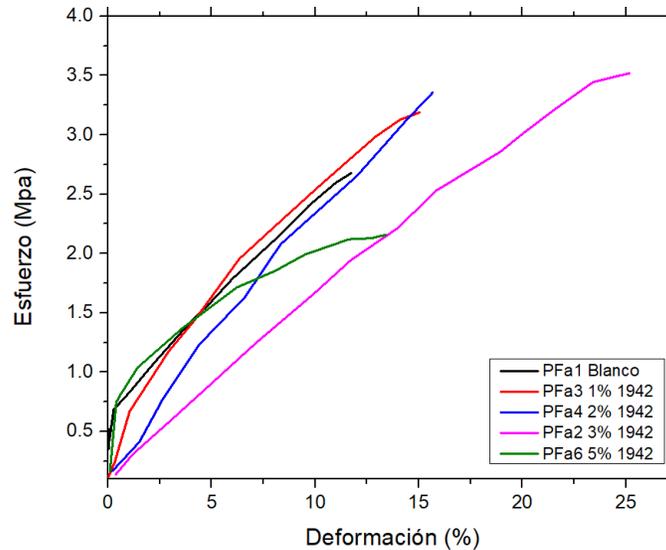


Figura 34 Comparativa del esfuerzo deformación al variar la concentración de NFC-1942 dentro de la matriz de PFa.

De acuerdo con los datos obtenidos en las Figuras 34 y los datos registrados en la Tabla 18 de dureza, la matriz de PFa mostró una menor rigidez al aplicársele una deformación perpendicular sobre la superficie, posiblemente relacionado a la longitud de la matriz polimérica. Por otro lado, al ejercer una fuerza de tensión, se generó una mayor elongación debido a la interacción de las nano fibras con la matriz polimérica, las cuales se orientan en el sentido de la fuerza aplicada. De esta forma, se estableció la adición de las nano fibras de los sistemas restantes, NFC-914 y NFC-2656 en el PFa de manera mecánica a una concentración del 3 %, al mostrar una mejor incorporación de acuerdo con los resultados obtenidos.

La Figura 35 muestra la comparativa de PFa blanco con los 3 sistemas NFC-1942, NFC-2656 y NFC-914, observando un cambio en el esfuerzo de deformación. Los surfactantes CTAB y DDAB, son sales cuaternaria de amonio que contienen, ambos, una especie halogenada en este caso, un átomo de bromo. La única diferencia entre ellos es el tamaño de la cadena alquílica unida al átomo de nitrógeno. El PFa con el sistema NFC-2656 presentó una elongación del 23 % con un módulo menor con respecto al PFa con el sistema 1942 con una elongación del 25 %. Lo anterior, puede ser provocado por un mayor tamaño de la cadena alquílica en el sistema NFC-2656, generando un impedimento estérico entre la interacción

de las cadenas, formando aglomerados y disminuyendo la capacidad tensil del material. Por otro lado, el PFa con el sistema NFC-914 logró un porcentaje de elongación arriba del 30 % comparado con el 12 % del blanco. En el caso del sistema 914, la naturaleza de este surfactante presenta una estructura molecular con un anillo aromático, una cadena alquílica de menor número de carbonos y cloro como contraión; permitiendo un mayor porcentaje de resistencia a la deformación, promovido por la estructura química al orientar en dirección a la fuerza tensil mejorando las propiedades mecánicas.

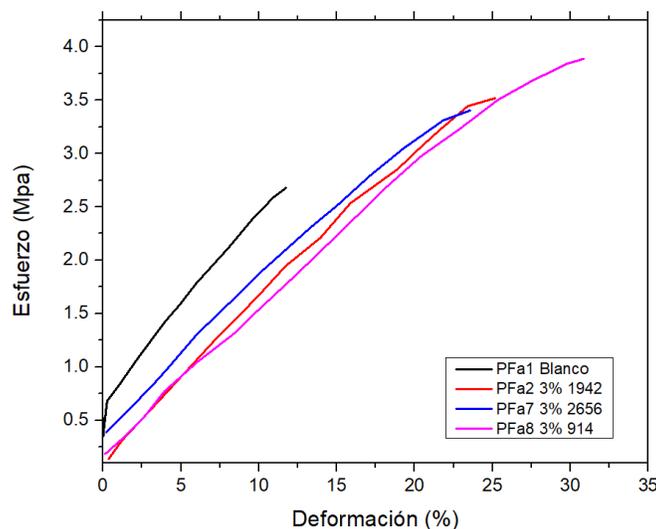


Figura 35 Comparativa del esfuerzo deformación de los 3 sistemas NFC-surfactante dentro de la matriz de PFa

Se analizaron los materiales obtenidos de la matriz de Polibutadieno (PB) y del copolímero poli(butadieno-farneseno) con una relación butadieno/farneseno de 65/35. En la Figura 36, se aprecia la influencia de la nanofibra de celulosa modificada NFC-914 comparando el PB1 vulcanizado sin nanopartículas, alcanzando una elongación máxima de aproximadamente el 70% y una resistencia a la deformación por encima de 25 MPa mientras que, por otro lado, el PB2 vulcanizado con nanopartículas a una concentración del 3%, presentó un aumento en la deformación de aproximadamente del 140% y un esfuerzo a la tensión por encima de 35 MPa; con una dureza ligeramente mayor que la dureza del

nanocompuesto, debido a la inclusión de las fibras incrementando ligeramente la parte plástica del sistema y disminuyendo un poco la rigidez del material cuando se le aplica una compresión sobre el área transversal.

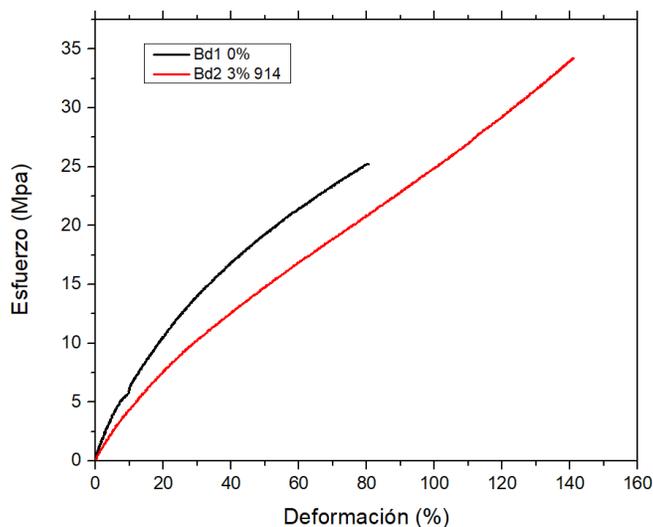


Figura 36 Comparativa del esfuerzo deformación al variar la concentración de NFC-914 en la matriz de Polibutadieno

La Tabla 18 se presentan las propiedades por parte de la matriz de polibutadieno y polibutadieno-polifarneseno.

Tabla 18 Propiedades de tensión de los nanocompuestos de polibutadieno (PB) y cpmpolimero de polibutadieno-polifarneseno reforzados con nanopartículas de celulosa.

Muestra	NFC (% p/p)	Resistencia a la tensión (Mpa)	Elongación máxima (%)	Módulo de Young (Mpa)	Dureza Shore A
PB 1	0%	26	80	3.4	48
PB 2	3%	35	140	1.98	47
PB-PFa2	3%	17	38	1.96	45
PB-PFa3	0%	16	87	1.84	46

Al igual que la matriz de polibutadieno, se elaboró un copolímero PB-PFa3 sin carga y el copolímero con carga PB-PFa2 al cual se le incorporo 3% p/p de fibras del sistema NFC-914. Para el nanocompuesto cargado, en la Figura 37, se observa un aumento en el esfuerzo de deformación por encima de 16 MPa, mientras que el copolímero sin carga mostro un esfuerzo de deformación inferior. Por otro lado, el porcentaje de elongación del nanocompuesto disminuyó considerablemente lo que sugiere que: 1) las nanofibras de celulosa promovieron mayor rigidez en la matriz del copolímero y 2) la mezcla entre estos dos polímeros disminuye el módulo de 2.35 del Bd1 a 1.84 MPa teniendo el copolímero un comportamiento más plástico al momento de agregar la carga con el sistema NFC 914. Además, se observó un incremento en el módulo a 1.96, demostrando que la inclusión de nanofibras de celulosa tiene un impacto en la parte plástica relacionada con la rigidez.

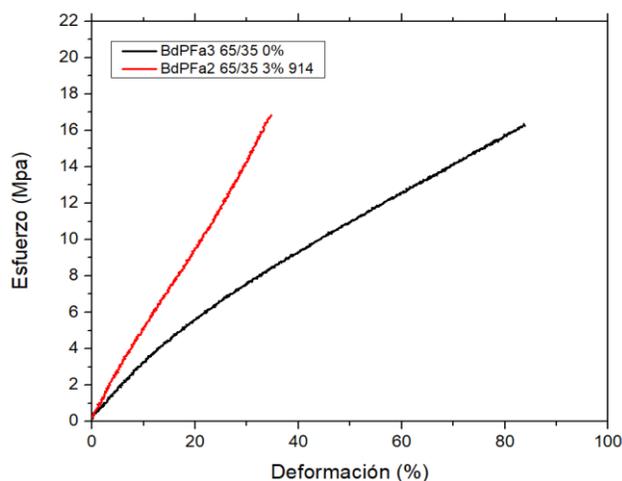


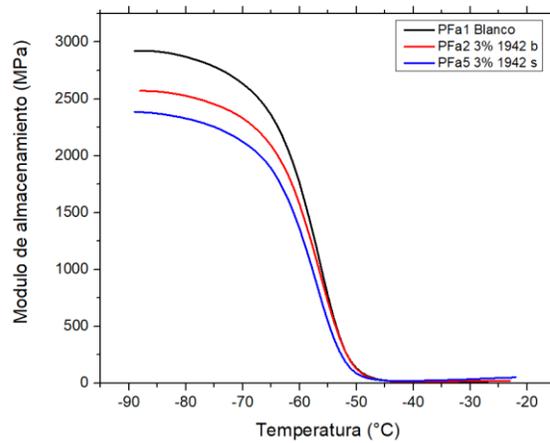
Figura 37 Comparativa del esfuerzo deformación al variar la concentración de NFC-914 en la matriz de copolímero Poli(butadieno-farneseno) 65/35 %.

5.10. Propiedades dinámicas de los nanocompuestos

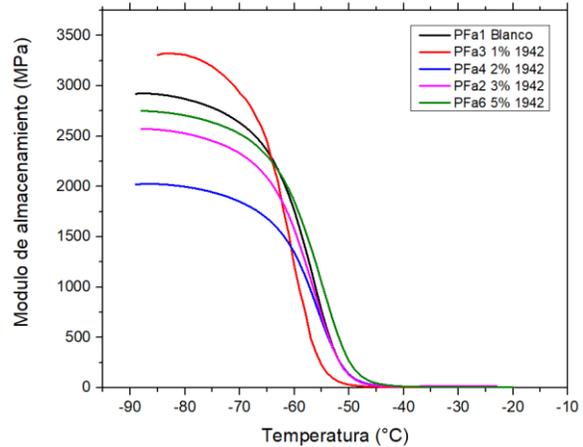
En la Figura 38 se presentan las curvas del módulo de almacenamiento para el PFa1 blanco, del sistema nanocompuesto de referencia PFa-NFC 1942 al 3% de concentración obtenido por los dos métodos de mezclado así como a diferentes

concentraciones del mismo sistema y los dos sistemas restantes PFa-NFC 2656 y 914.

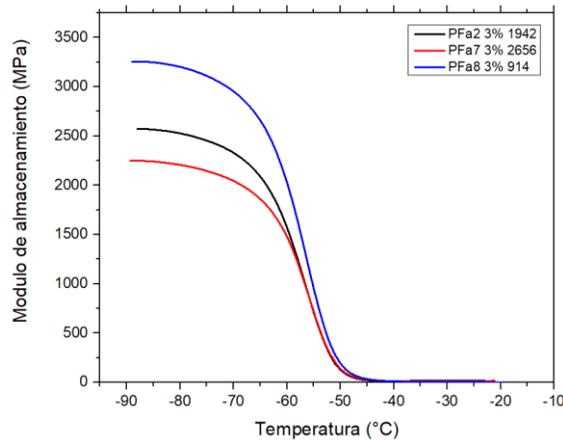
En la Figura 38 a, se presenta la gráfica la comparativa entre los dos métodos de incorporación de las fibras en la matriz: sonicación y mezclado mecánico; por sonicación el módulo de almacenamiento impacta al material, volviendo más plástico, y por mezclado mecánico se observa un comportamiento intermedio entre el blanco y el sistema con una incorporación *in situ*. La Figura 38 b hace referencia a la gráfica obtenida del sistema NFC-1942 comparando el sistema de referencia contra las diferentes concentraciones utilizadas de nanofibras, mostrando una disminución en el módulo de almacenamiento en las concentraciones 2%, 3% y 5% por debajo de 2,800 MPa; No obstante, en el caso de la incorporación de nanopartículas de celulosa en PFa a una concentración del 1%, la rigidez del material aumentó al presentar un mayor módulo de almacenamiento y se ve disminuido al aumentar la concentración de nanopartículas; adicionalmente, se observa un incremento gradual del módulo al incrementar la concentración de nanopartículas. Lo anterior se reporta en la literatura como un fenómeno causado por las nanoestructuras de celulosa que pueden llegar a actuar como un plastificante. [54], [55] En la Figura 38 c se observa que el módulo del sistema NFC-914 presenta 3500 MPa comparado con los 2900 MPa del PFa blanco, debido a la estructura química del sistema 914 que presenta una mayor rigidez debido a la interacción entre la matriz, el anillo bencénico y la cadena alquílica de la especie catiónica.



a)



b)



c)

Figuras 38 Módulo de almacenamiento de los diferentes nanocompuestos de PFA

Por DMA se determinó el efecto de las nanopartículas en la Tg. Se observó que, a las concentraciones de nanocelulosa utilizadas, las partículas no muestran un efecto significativo en la Tg sobre la matriz de polímero dado que existe una mínima disminución de $\pm 2^\circ\text{C}$ asociado al decremento en la movilidad de las cadenas.

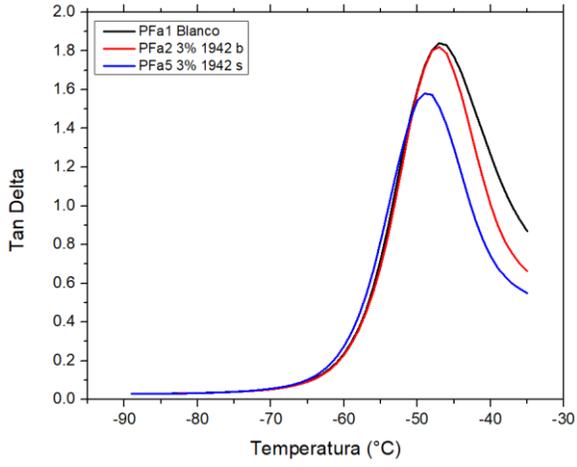
La Figura 39 muestra la relación que existe entre el módulo plástico y el módulo elástico también conocido como Tan d o módulo de amortiguamiento, que se obtuvo para la corrida de los nanocompuestos con diferente concentración de nano fibras modificadas, el método de mezclado y la inclusión de los 3 sistemas de celulosa modificada.

Se puede observar en la Figura 39 a, los 2 experimentos realizados con las dos diferentes formas de incorporación: mecánica o vía in-situ. En in-situ, se observó una disminución de -47°C a -48°C de la T_g volviendo al material ligeramente más rígido. De manera mecánica, no se observa un incremento significativo de la T_g lo que demuestra que no hay una afectación o modificación en esta propiedad térmica del nanocompuesto por los distintos métodos de incorporación.

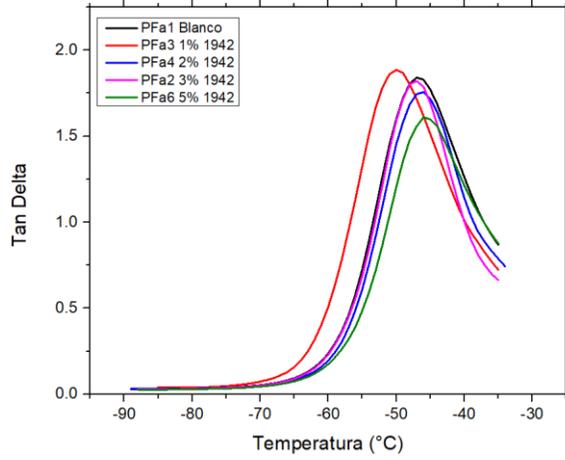
La Figura 39 b, muestra el comportamiento de los nanocompuestos al varía la concentración de nanofibras y de igual manera, no existe un cambio significativo en cuanto a T_g se refiere con este barrido de concentraciones. El único caso donde hay un ligero desplazamiento hacia la izquierda o disminución de la T_g fue la en la obtenida en la concentración de 1%.

Por otro lado, en la Figura 39 c, se observa que el sistema NFC-2656 y NFC-1942, no sugieren cambios bruscos o mínimos los cuales pudiesen representar una variación en la temperatura y/o una movilidad de la matriz, debido a que la T_g se mantienen en -46°C . Para el sistema NFC-914, presenta un grado de diferencia (-45°C), observando una mínima modificación causada por las fibras modificadas con este surfactante promueven un cambio en su rigidez.

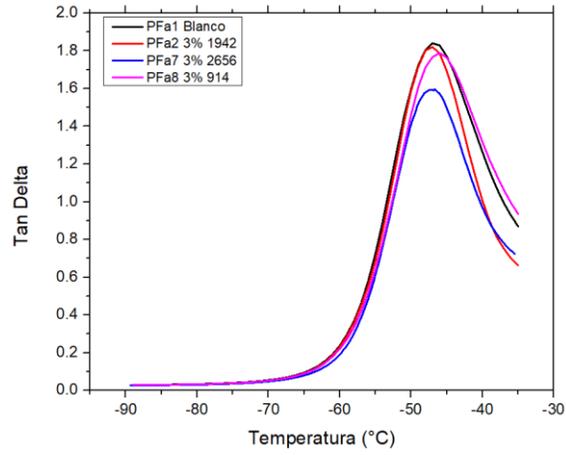
La Tabla 19 contiene los valores de cada una de las probetas que se estudiaron en función de las concentraciones utilizadas del sistema NFC-1942, como fueron mezclados y los dos sistemas NFC-914 y NFC-2656 mostrando la T_g de los nanocompuestos y el módulo de almacenamiento de cada uno de estos.



a)



b)



c)

Figura 39. Tan δ de los diferentes nanocompuestos de PFa

Tabla 19 Datos de análisis mecánico dinámico de polifarneseno PFa reforzado con nanopartículas de celulosa NFC

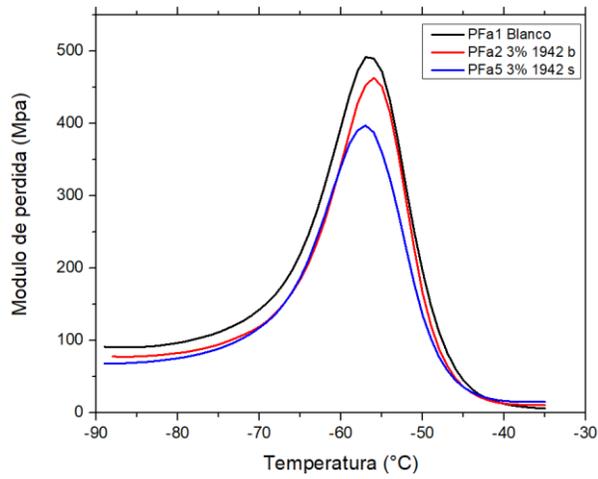
Muestra	NFC	tan (°C)	Módulo de almacenamiento MPa
PFa1	0%	-46.85	2931
PFa3	1%	-49.05	3309
PFa4	2%	-46.19	2019
PFa5	3% s*	-47.54	2384
PFa2	3%	-46.94	2572
PFa6	5%	-45.43	2757
PFa7	3%	-46.88	2237
PFa8	3%	-45.56	3265

s* incorporación sónica de fibras con punta sónica

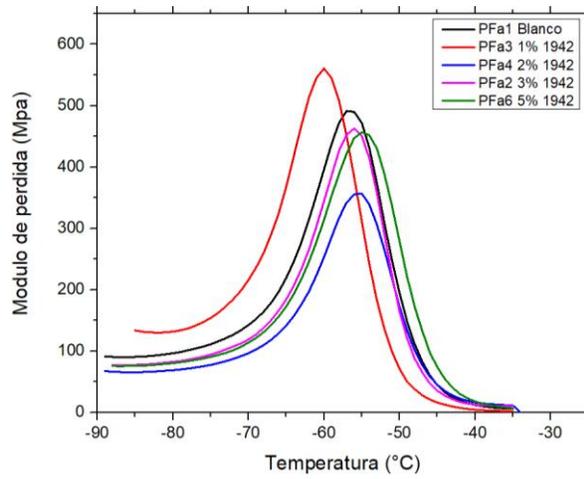
En la Figura 40 se observan las gráficas del módulo de pérdida de los materiales, los cuales presentan una pérdida de modulo relacionado con la plasticidad del material, por la forma en la que disipan la energía una vez que se le ha aplicado un esfuerzo. En la Figura 40 a, se muestra la forma el comportamiento plástico del nanocompuesto de PFa obtenido a partir de las dos metodologías de inclusión de las nanofibras donde el módulo de pérdida es menor en el caso de los nanocompuestos obtenidos por sonicación con 360 MPa comparado con el método de mezclado mecánico de 450 MPa. Sin embargo, ambos son menores que el blanco de referencia que se aproxima a 500 MPa.

En la Figura 40 b, se muestra el módulo de pérdida de los nanocompuestos del sistema 1942 y PFa blanco a diferentes concentraciones de nanofibras mostrando muy poca variación en los máximos de la curva del módulo de pérdida. Se observa que la concentración de 5% de nanofibras del sistema NFC-1942 tiende a ser un material con mayor plasticidad ya que la T° se ha recorrido aproximadamente 1° hacia la derecha lo que indica una menor fricción y generación de calor en la matriz.

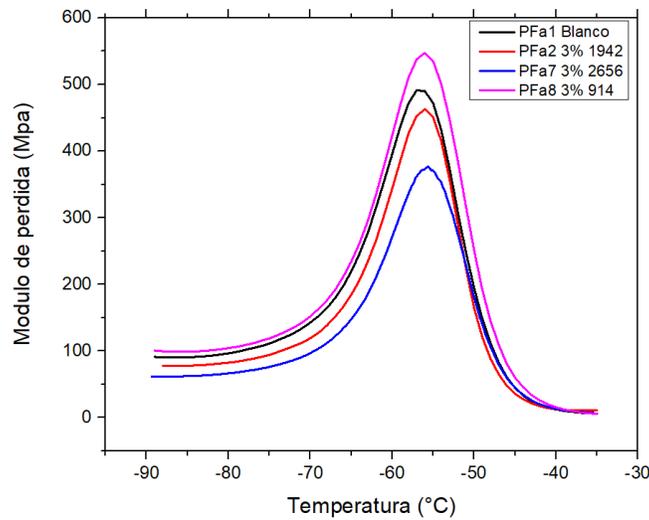
Mientras que en la Figura 40 c, se observa una variación significativa del valor del módulo de pérdida del sistema NFC-914 presentando incremento de este módulo.



a)



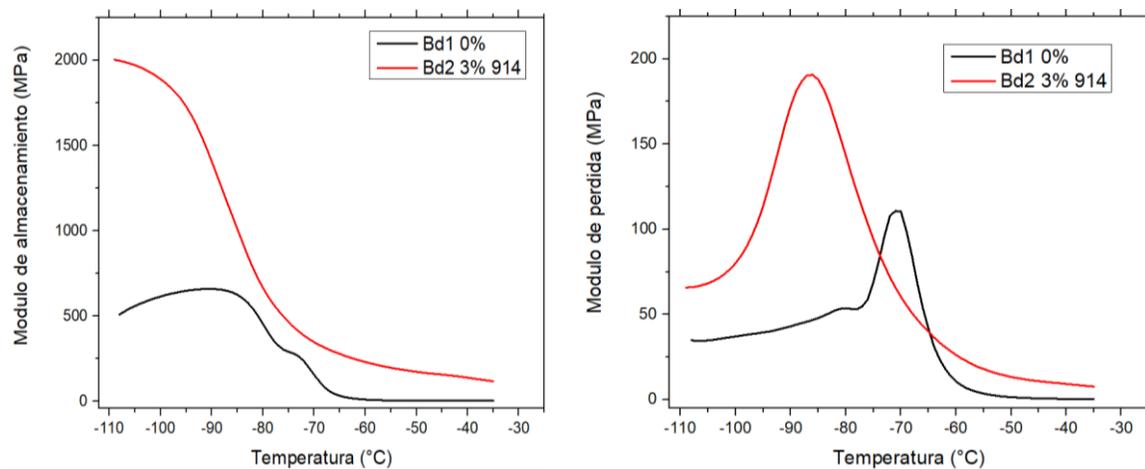
b)



c)

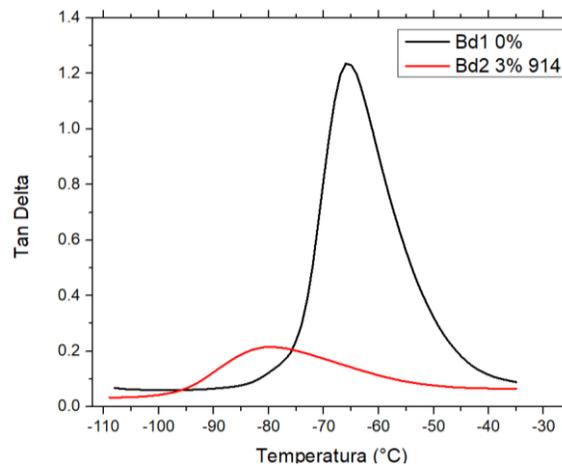
Figura 40 Módulo de pérdida de los diferentes nanocompuestos de PFa

Con base a los resultados obtenidos en las pruebas de esfuerzo deformación y DMA de los nanocompuestos de PFa, se optó por utilizar el sistema NFC-914 ya que este demostró un comportamiento más tenaz, un incremento en el módulo de almacenamiento y de pérdida, mostrándolo como un material más viscoelástico y así, fue utilizado como material reforzante en las matrices de polibutadieno (PB) y el copolímero (PB-PFa). El estudio dinámico mecánico de la matriz de polibutadieno con el sistema NFC-914 se presenta en la Figura 41, observando que la matriz con concentraciones del 3% de nano fibras mostraron, un incremento del módulo de almacenamiento de 600 MPa a 2000 MPa con una carga del 3 % en su matriz. Por otro lado, el módulo de pérdida se vio alterado al incrementar de 120 a 190 MPa, liberando una mayor cantidad de energía; la Tan δ muestra una relación entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento.



a)

b)



c)

Figura 41 Módulo de pérdida, almacenamiento y Tan δ de polibutadieno con y sin nanofibras de celulosa.

Tabla 20 Datos de análisis mecánico dinámico de polifarneseno PFa reforzado con nanopartículas de celulosa NFC.

Muestra	NFC	tan ($^{\circ}$ C)	Módulo de almacenamiento Mpa
PB 1	0%	-66	667
PB 2	3%	-80	2007
PB-PFa 2	3%	-70	3404
PB-PFa3	0%	-76	3549

El estudio dinámico mecánico de la matriz de polibutadieno-polifarneseno con el sistema NFC-914 con una concentración de nanofibras del 3% se presentan en la Figura 42.

La imagen 42 a, muestra la comparativa entre el copolimero cargado con el nanorefuerzo PB-PFa 2, mostró un ligera disminución en el modulo de almacenamiento (2900 MPa) con respecto a PB-PFa 3 (3100 MPa) que no esta cargado. Por otro lado, a pesar de que el modulo de almacenamieto es mayor que el polimero cargado, PB-PFa 3 almacena la carga durante conforme la temperatura incrementa o existe un calentamineto a diferencia de PB-PFa2 el cual disminuye la capacidad de almacenar la carga al incrementar la temperatura con mayor estabilidad desplazandose la pendiente 20° C aproximadamente a la derecha. El comportamiento plástico de la matriz del copolimero con y sin carga de nanoparticulas se muestras en la Figura 42 b, módulo de pérdida o modulo imaginario donde es posible ver que ete modulo, al agregar nanofibras provoca un ligero incremento (de 550 a 560 MPa); mientras que, PB-PFa 2 demuestra que al agregar las nanofibras de celulosa modificadas con el surfactante 914 la temperatura de transición vitrea, Tg, se recorre a la derecha (Figura 42 c, Tan d)

mostrando que requiere liberar una menor cantidad de energía mostrando así, la relación entre rigidez y plasticidad

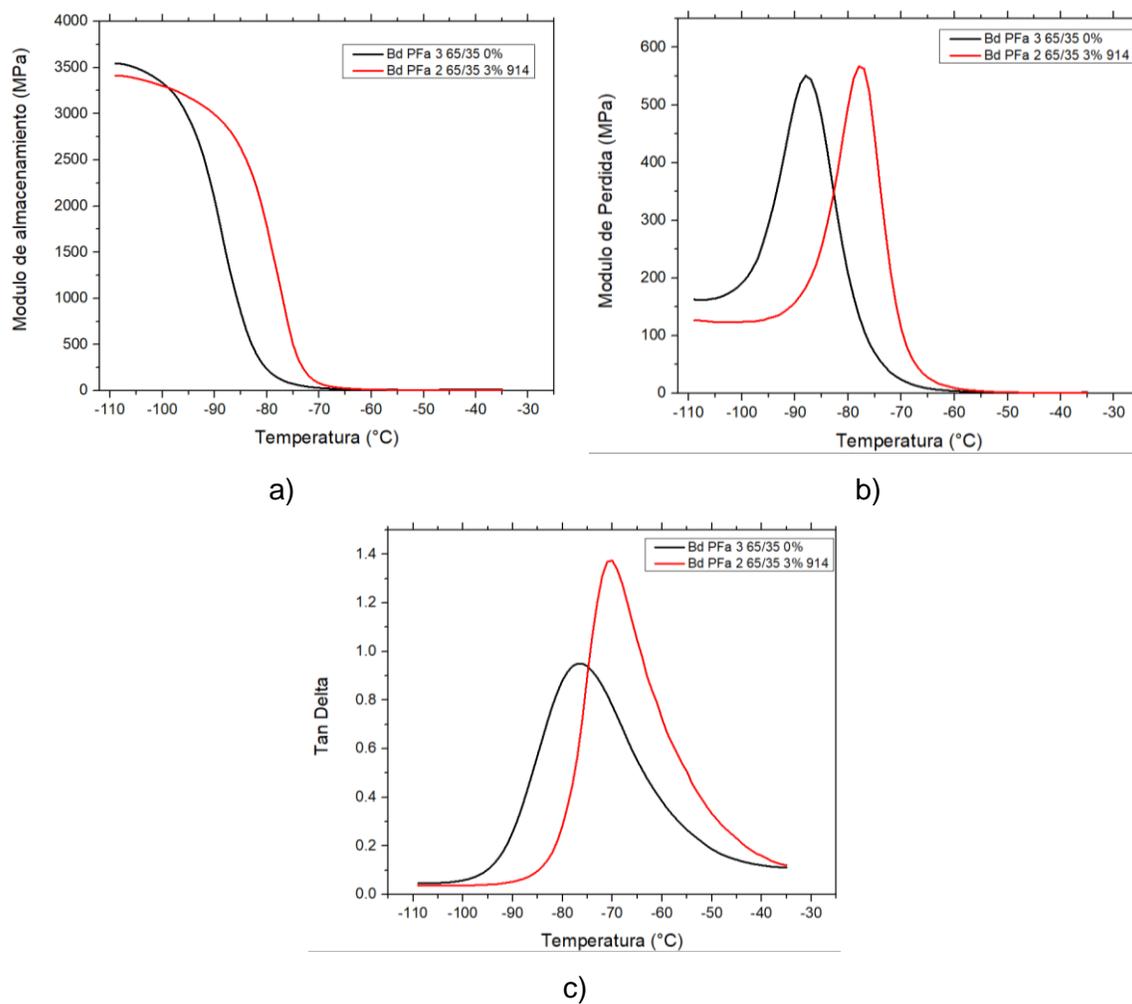


Figura 42 Módulo de pérdida, almacenamiento y Tan δ de copolimero polibutadieno-polifarneseno (65/35) con nanofibras de celulosa.

5.11. Análisis por microscopia SEM

Por SEM se determinó la topografía y comportamiento superficial de la nanocelulosos los agentes cationicos descritos en las secciones anteriores;

Se presentan las micrografías con aumento de x500, x2,500, x10,000, x30,000 y x75,000 de los 3 sistemas de nanocelulosas modificada apreciando cada uno de los superficies celulosicas. Las nanofibras de celulosa oxidadas vía TEMPO, la superficie de estas fibras oxidadas tiende a un mayor comportamiento aniónico debido a las cargas negativas del grupo COO⁻ y los surfactantes utilizados en este trabajo, tiene una naturaleza catiónica del grupo N⁺ por lo que, al ser adsorbidos los surfactantes en la superficie, se forma una capa micelar en la superficie de la celulosa, las cuales recubren una fracción de la superficie.[55]

De acuerdo con estudios de modificación superficial de nanocristales y nanofibras de celulosa, al momento de la adsorción de un surfactante, la naturaleza de la superficie de este tipo de sustratos cambia considerablemente volviéndose más corrugada indicando la adecuada adsorción por parte de este proceso.

En la Figura 43, se presentan las micrografías del sistema NFC-914 donde se puede apreciar que el surfactante se ha depositado en la superficie de manera irregular, observando como el surfactante se ha introducido en zonas más profundas dentro de la muestra con tamaños de entre 20 y 50 nm de espesor de las fibras.

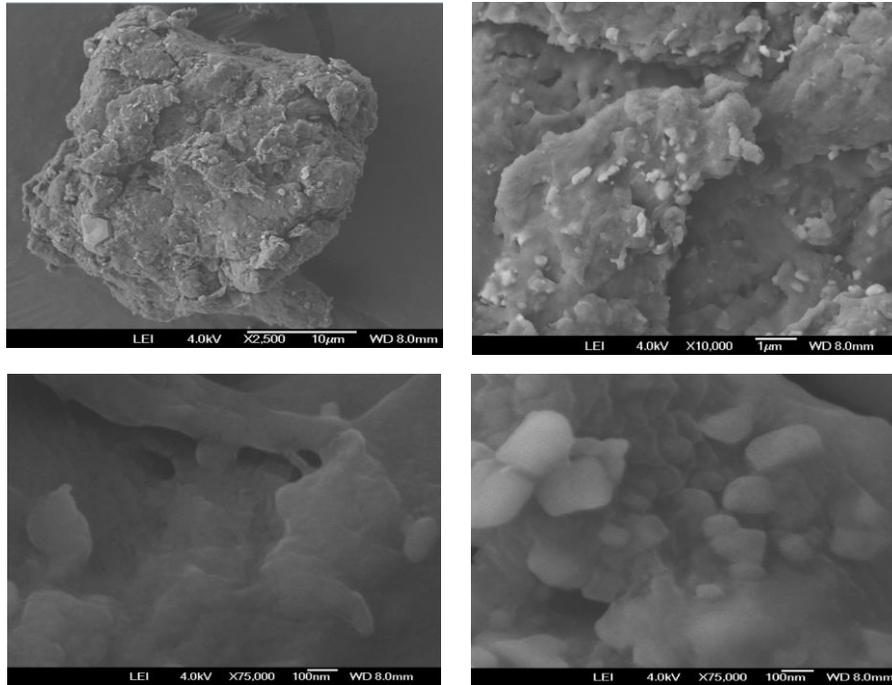


Figura 43 Micrografía SEM de nanofibras de celulosa NFC-914

La Figura 44 se presenta la micrografía del sistema NFC-1942 observando una superficie cubierta por pequeños gránulos de surfactante y con aglomerados de la especie catiónica en las zonas más profundas de la fibra.

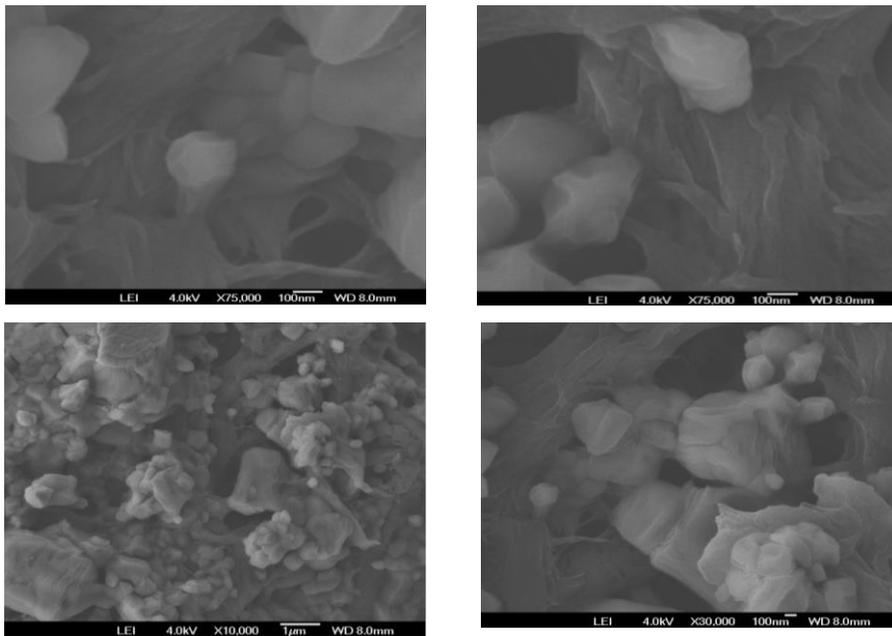


Figura 44 Micrografía SEM de nanofibras de celulosa NFC-1942

Finalmente, la Figura 45 correspondiente a la micrografía del sistema NFC-2656, se presenta una superficie más regular y una menor cobertura en el área superficial; así como una apariencia del surfactante en forma de láminas, lo que sugiere que la cadena alquílica al ser mayor, altera la morfología de la deposición del surfactante en la superficie de la nanocelulosa.

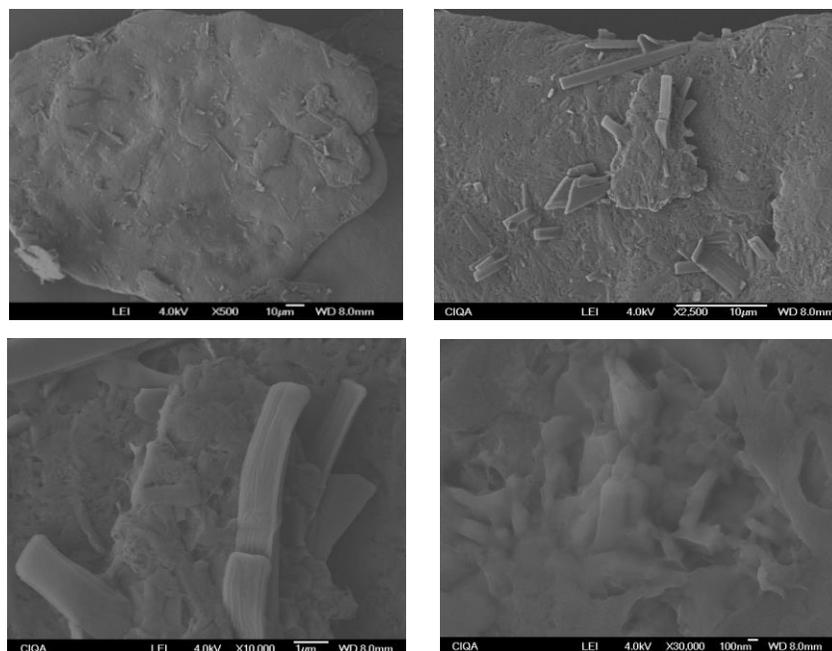


Figura 45 Micrografía SEM de nanofibras de celulosa NFC-2656.

Se observa que la concentración utilizada (2:1 surfactante:COO⁻/g celulosa) promueve determinada adsorción en la interfase del sustrato, provocando empaquetamiento de los tensioactivos en la superficie esto debido a la fuerza de interacción entre el grupo de cabeza de cada surfactante (N⁺) y la superficie (COO⁻). De igual manera, el tamaño de la cadena hidrofóbica, afecta la afinidad entre la superficie y el tensioactivo.[43]

En el caso de, superficies celulósicas aniónicas se forma una monocapa de tensioactivos, aumentando aún más la hidrofobicidad de la superficie.

6. Conclusiones

- De acuerdo con los objetivos planteados en el presente trabajo de investigación, se obtuvieron 3 tipos distintos de matrices, un homopolímero de Polifarneseno (vía emulsión, un copolímero de Polibutadieno-Polfarneseno (PB-PFa) con una relación 65/35 %w y un Polibutadieno (PB) estos dos últimos obtenido vía polimerización por coordinación. Los tres polímeros demostraron una microestructura mayoritariamente *cis*-1,4 y cada uno fue reforzado con nanofibras de celulosa modificada.
- La modificación de las nanofibras de celulosa se llevó a cabo de manera exitosa partiendo de la oxidación TEMPO, obteniendo un valor de 1 mmol/g celulosa de iones carboxilo o grupos carboxilato (COO⁻) que permiten la interacción con las especies catiónicas utilizados para su adsorción.
- La absorción de los tres surfactantes utilizados, C₁₉H₄₂ (1942), C₉H₁₄ (914) y C₂₆H₅₆ (2656) se corroboró a través de dos métodos de caracterización 1) FTIR utilizando la técnica de ATR y 2) técnica de espectroscopia foto electrónica de rayos X (XPS).
- Las micrografías obtenidas por SEM demostraron que los agentes surfactantes fueron depositados en la superficie de la nanofibra oxidada en los tres casos.
- Se realizaron pruebas mecánicas sobre matrices vulcanizadas reforzadas con nanofibras y se encontró que la incorporación mecánica de nanofibras provee de materiales con mejores propiedades. Asimismo, se encontró un incremento de la elongación y del esfuerzo o resistencia a la deformación por parte de los tres sistemas estudiados siendo el más destacado el sistema conteniendo la nanofibra modificada NFC-914.
- Los nanocompuestos de PFa, PB y PB-PFa mostraron mejores propiedades viscoelásticas que los blancos correspondientes a los homopolímeros y el copolímero. Esto fue corroborado con el estudio de DMA donde se encontró que los módulos de almacenamiento del sistema NFC-914 se elevaron por encima del homopolímero PFa y del homopolímero del polibutadieno PB. En

el caso del copolímero, es apreciable que la inclusión de las fibras proporcionó un aumento en la parte elástica y lo volvió ligeramente más rígido permitiendo tolerar mayores esfuerzos.

- La densidad de entrecruzamiento se vio afectada en todos los sistemas del homopolímero de polifarneseno vía emulsión (PFa) debido a la influencia del surfactante funcionalizado en la superficie de la nanocelulosa disminuyendo la interacción que existe entre las cadenas de politerpeno y las reacciones de entrecruzamiento. Este fenómeno también se atribuye posiblemente a que el los nanocompuestos obtenidos, a pesar de que fueron purificados, estos podrían presentar aún iones al momento de su procesado y vulcanizado teniendo en cuenta que la presencia de iones en la matriz inhibe el entrecruzamiento del sistema de vulcanización

Trabajos futuros

- De acuerdo con los resultados, existe la posibilidad de trabajar con reforzantes híbridos negro de humo/nanocelulosa modificada dentro de matrices elastoméricas convencionales como polibutadieno, politerpenicas y copolímeros de elastómeros así como otro tipo de matrices termoplásticas y evaluar el comportamiento de las fibras .
- Determinación de la concentración optima de surfactante adsorbido en la superficie de fibras de nanocelulosa.
- Pruebas de degradabilidad para los nanocompuestos.

7. Bibliografía

- [1] P. A. Wilbon, F. Chu, and C. Tang, "Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 34, no. 1. pp. 8–37, Jan. 11, 2013. doi: 10.1002/marc.201200513.
- [2] "PCB_BT_M_Tesis_2017_Almeida_Augusto".
- [3] S. A. Miller, "Sustainable polymers: Replacing polymers derived from fossil fuels," *Polymer Chemistry*, vol. 5, no. 9. Royal Society of Chemistry, pp. 3117–3118, May 07, 2014. doi: 10.1039/c4py90017k.
- [4] P. Sahu and A. K. Bhowmick, "Redox Emulsion Polymerization of Terpenes: Mapping the Effect of the System, Structure, and Reactivity," *Ind Eng Chem Res*, vol. 58, no. 46, pp. 20946–20960, Nov. 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b02001.
- [5] S. B. Luk and M. Marić, "Nitroxide-Mediated Polymerization of Bio-Based Farnesene with a Functionalized Methacrylate," *Macromol React Eng*, vol. 13, no. 3, Jun. 2019, doi: 10.1002/mren.201800080.
- [6] J. L. González-Zapata *et al.*, "Introducing random bio-terpene segments to high: cis - polybutadiene: making elastomeric materials more sustainable," *RSC Adv*, vol. 10, no. 72, pp. 44096–44102, Dec. 2020, doi: 10.1039/d0ra09280k.
- [7] S. C. Thickett and R. G. Gilbert, "Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms," *Polymer*, vol. 48, no. 24. Elsevier BV, pp. 6965–6991, Nov. 16, 2007. doi: 10.1016/j.polymer.2007.09.031.
- [8] G. Odian, "PRINCIPLES OF POLYMERIZATION Fourth Edition."
- [9] J.-L. Salager, S. En, and S. Acuosa, "LABORATORIO DE FORMULACION, INTERFASES REOLOGIA Y PROCESOS UNIVERSIDAD DE LOS ANDES FACULTAD DE INGENIERIA ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA SURFACTANTES EN SOLUCION ACUOSA CUADERNO FIRP S201-A CUADERNO FIRP S201-A en español."
- [10] "Tesis MTP Victor Hugo Mendoza Vejar".
- [11] S. B. Luk, "Comprehensive study on the synthesis and characterization of bio-based poly(farnesene) using controlled/radical polymerization," 2021.
- [12] P. Sahu and A. K. Bhowmick, "Redox Emulsion Polymerization of Terpenes: Mapping the Effect of the System, Structure, and Reactivity," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 46, pp. 20946–20960, Nov. 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b02001.
- [13] E. Board *et al.*, "204 Advances in Polymer Science."
- [14] L. Valencia *et al.*, "Bio-elastomers based on polycimene synthesized: Via coordination polymerization using neodymium-based catalytic systems," *RSC Adv*, vol. 10, no. 60, pp. 36539–36545, Oct. 2020, doi: 10.1039/d0ra06583h.

- [15] J. L. Cawse, J. L. Stanford, R. H. Still, and W. Polymer, "Polymers from Renewable Sources. 111. Hydroxy-Terminated Myrcene Polymers."
- [16] R. E. Díaz de León Gómez *et al.*, "Synthesis and characterization of high cis-polymyrcene using neodymium-based catalysts," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 94, no. 5, pp. 823–832, May 2016, doi: 10.1002/cjce.22458.
- [17] "Índice Lorena Leos Ortiz."
- [18] R. Vanderbilt Company, "Microsoft PowerPoint - Mineral Fillers for Rubber and Plastics, An Introduction."
- [19] C. Becerra, F. A. Solano Urban, and H. A. M. Éxico, "Instituto Politécnico Nacional."
- [20] A. Isogai, T. Saito, and H. Fukuzumi, "TEMPO-oxidized cellulose nanofibers," *Nanoscale*, vol. 3, no. 1, pp. 71–85, Jan. 2011. doi: 10.1039/c0nr00583e.
- [21] P. F. Gañán, C. Castro, and A. R. Osorio, "Technology transfer model for agricultural production chains: Comparative analysis of coffee and avocado chains in Antioquia (Colombia) View project," 2017. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/319361290>
- [22] A. Pinos and J. Braulio, "Modificación de la celulosa obtenida de la fibra de banano para el uso de polímeros biodegradables Modification of the cellulose obtained from banana fiber for to use in biodegradable polymers Modificació de la cel·lulosa obtinguda de la fibra de banana per a l'ús de polímers biodegradables."
- [23] S. Phomrak and M. Phisalaphong, "Reinforcement of Natural Rubber with Bacterial Cellulose via a Latex Aqueous Microdispersion Process," *J Nanomater*, vol. 2017, 2017, doi: 10.1155/2017/4739793.
- [24] T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama, and A. Isogai, "Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose," *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 8, pp. 2485–2491, Aug. 2007, doi: 10.1021/bm0703970.
- [25] Y. Zhou, T. Saito, L. Bergström, and A. Isogai, "Acid-Free Preparation of Cellulose Nanocrystals by TEMPO Oxidation and Subsequent Cavitation," *Biomacromolecules*, vol. 19, no. 2, pp. 633–639, Feb. 2018, doi: 10.1021/acs.biomac.7b01730.
- [26] K. Zhang, A. Barhoum, C. Xiaoqing, L. Haoyi, and P. Samyn, "Cellulose Nanofibers: Fabrication and Surface Functionalization Techniques," in *Handbook of Nanofibers*, Springer International Publishing, 2019, pp. 1–41. doi: 10.1007/978-3-319-42789-8_58-1.
- [27] Y. Habibi, "Key advances in the chemical modification of nanocelluloses," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 5. Royal Society of Chemistry, pp. 1519–1542, Mar. 07, 2014. doi: 10.1039/c3cs60204d.
- [28] N. Lin, C. Bruzzese, and A. Dufresne, "TEMPO-oxidized nanocellulose participating as crosslinking aid for alginate-based sponges," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 4, no. 9, pp. 4948–4959, Sep. 2012, doi: 10.1021/am301325r.

- [29] J. Levanič, M. Gericke, T. Heinze, I. Poljanšek, and P. Oven, "Stable nanocellulose gels prepared by crosslinking of surface charged cellulose nanofibrils with di- and triiodoalkanes," *Cellulose*, vol. 27, no. 4, pp. 2053–2068, Mar. 2020, doi: 10.1007/s10570-019-02947-3.
- [30] B. Mazela, W. Perdoch, B. Peplińska, and M. Zieliński, "Influence of chemical pre-treatments and ultrasonication on the dimensions and appearance of cellulose fibers," *Materials*, vol. 13, no. 22, pp. 1–14, Nov. 2020, doi: 10.3390/ma13225274.
- [31] A. González, J. Directores, J. López, Á. Antonio, and M. Fernández, "UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Materiales elastoméricos con memoria de forma MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR PRESENTADA POR," 2017.
- [32] W. Urrego Yepes, S. M. Velásquez Restrepo, D. H. Giraldo Vásquez, and J. C. Posada Correa, "Efecto del sistema de vulcanización en la red entrecruzada y en la reacción química de vulcanización del caucho natural," *Revista EIA*, vol. 14, no. 28, pp. 99–115, Apr. 2018, doi: 10.24050/reia.v14i28.1144.
- [33] M. Dominic, R. Joseph, P. M. Sabura Begum, B. P. Kanoth, J. Chandra, and S. Thomas, "Green tire technology: Effect of rice husk derived nanocellulose (RHNC) in replacing carbon black (CB) in natural rubber (NR) compounding," *Carbohydr Polym*, vol. 230, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2019.115620.
- [34] "The Science and Technology of Rubber Fourth Edition."
- [35] W. Urrego Yepes, "Efecto del sistema de vulcanización en la cinética de reacción y en las propiedades físico-químicas de un caucho natural Colombiano."
- [36] J. J. Islas-Hernández, R. A. González-Soto, and S. J. Guzmán-Ozuna, "Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Alimentos Islas," 2020.
- [37] C. A. Covarrubias Gordillo, L. Farías Cepeda, N. v Pérez Aguilar, and E. Hernández Hernández, "Mayo de 2013 Covarrubias et al. Nanocompuestos 108 Rev," 2013.
- [38] M. Salajková, L. A. Berglund, and Q. Zhou, "Hydrophobic cellulose nanocrystals modified with quaternary ammonium salts," *J Mater Chem*, vol. 22, no. 37, pp. 19798–19805, Oct. 2012, doi: 10.1039/c2jm34355j.
- [39] T. Abitbol, H. Marway, and E. D. Cranston, "Surface modification of cellulose nanocrystals with cetyltrimethylammonium bromide."
- [40] C. Ren, "PAN Nanofibers and Nanofiber Reinforced Composites." [Online]. Available: <https://digitalcommons.unl.edu/mechengdiss>
- [41] F. Jiang, S. Han, and Y. lo Hsieh, "Controlled defibrillation of rice straw cellulose and self-assembly of cellulose nanofibrils into highly crystalline fibrous materials," *RSC Adv*, vol. 3, no. 30, pp. 12366–12375, Aug. 2013, doi: 10.1039/c3ra41646a.

- [42] S. Alila, S. Boufi, M. N. Belgacem, and D. Beneventi, "Adsorption of a cationic surfactant onto cellulosic fibers I. Surface charge effects," *Langmuir*, vol. 21, no. 18, pp. 8106–8113, Aug. 2005, doi: 10.1021/la050367n.
- [43] K. Khanari, K. Syverud, G. Chinga-Carrasco, K. Paso, and P. Stenius, "Reduction of water wettability of nanofibrillated cellulose by adsorption of cationic surfactants," *Cellulose*, vol. 18, no. 2, pp. 257–270, Apr. 2011, doi: 10.1007/s10570-010-9482-y.
- [44] K. Syverud, K. Khanari, G. Chinga-Carrasco, Y. Yu, and P. Stenius, "Films made of cellulose nanofibrils: Surface modification by adsorption of a cationic surfactant and characterization by computer-assisted electron microscopy," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, no. 2, pp. 773–782, Feb. 2011, doi: 10.1007/s11051-010-0077-1.
- [45] L. Valencia López, "Desarrollo de Nanocompuestos Elastoméricos Bio-basados reforzados con Nanocristales de Celulosa."
- [46] P. J. Flory and J. Rehner, "Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling," *J Chem Phys*, vol. 11, no. 11, pp. 521–526, 1943, doi: 10.1063/1.1723792.
- [47] X. Guo, X. Liu, S. Shan, W. Zhao, H. Su, and Q. Jia, "Green approach toward sustainable adhesive: Synthesis and characterization of poly(myrcene sulfone)," *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 95, pp. 208–216, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jtice.2018.07.004.
- [48] P. Sarkar and A. K. Bhowmick, "Green Approach toward Sustainable Polymer: Synthesis and Characterization of Poly(myrcene-co-dibutyl itaconate)," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 4, no. 4, pp. 2129–2141, Apr. 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01591.
- [49] S. B. Luk and M. Maric, "Farnesene and norbornenyl methacrylate block copolymers: Application of thiol-ene clicking to improve thermal and mechanical properties," *Polymer (Guildf)*, vol. 230, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2021.124106.
- [50] W. Chen, H. Yu, Y. Liu, P. Chen, M. Zhang, and Y. Hai, "Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments," *Carbohydr Polym*, vol. 83, no. 4, pp. 1804–1811, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.10.040.
- [51] K. Khanari, K. Syverud, G. Chinga-Carrasco, K. Paso, and P. Stenius, "Reduction of water wettability of nanofibrillated cellulose by adsorption of cationic surfactants," *Cellulose*, vol. 18, no. 2, pp. 257–270, Apr. 2011, doi: 10.1007/s10570-010-9482-y.
- [52] K. Syverud, K. Khanari, G. Chinga-Carrasco, Y. Yu, and P. Stenius, "Films made of cellulose nanofibrils: Surface modification by adsorption of a cationic surfactant and characterization by computer-assisted electron microscopy," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, no. 2, pp. 773–782, Feb. 2011, doi: 10.1007/s11051-010-0077-1.
- [53] J. C. Armijo, C. C. Condorhuaman, and B. R. Hilario, "ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL CICLO DE ILUSTRACIÓN DE PRODUCTOS ORGÁNICOS NATURALES," 2008.

- [54] J. Fröhlich, W. Niedermeier, and H. D. Luginsland, "The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement," *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 36, no. 4, pp. 449–460, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.compositesa.2004.10.004.
- [55] S. H. Xu, J. Gu, Y. F. Luo, and D. M. Jia, "Effects of partial replacement of silica with surface modified nanocrystalline cellulose on properties of natural rubber nanocomposites," *Express Polym Lett*, vol. 6, no. 1, pp. 14–25, Jan. 2012, doi: 10.3144/expresspolymlett.2012.3.
- [56] W. Bai and K. Li, "Partial replacement of silica with microcrystalline cellulose in rubber composites," *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 40, no. 10, pp. 1597–1605, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.compositesa.2009.07.006.