

Artículo Científico

Nanocompuestos bio-basados de polimirceno/nanocristales de celulosa obtenidos por polimerización “*in situ*”

Bio-based nanocomposites of polymircene/cellulose nanocrystals obtained by “*in situ*” polymerization

Ilse Magaña¹, Francisco Javier Enríquez Medrano¹, Cristal Cabrera¹, Teresa Córdova¹, Alejandro Díaz Elizondo¹, Ricardo Mendoza¹, Hened Saade¹, José Luis Olivares Romero² y Ramón Díaz de León^{1*}

¹ Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo, 140, Col. San José de los Cerritos, 25294, Saltillo, México,

² Red de Estudios Moleculares Avanzados, Clúster Científico y Tecnológico BioMimic, Campus III, Instituto de Ecología, 91073, Xalapa, México

*Correspondencia: ramon.diazdeleon@ciqa.edu.mx (Ramón Díaz de León)

DOI: <https://doi.org/10.54167/tch.v17i4.1337>

Recibido: 01 de septiembre de 2023; Aceptado: 27 de noviembre de 2023

Publicado por la Universidad Autónoma de Chihuahua, a través de la Dirección de Investigación y Posgrado.

Editor de Sección: Dr. David Morales-Morales

Resumen

Se reporta la preparación de nanocompuestos elastoméricos 100 % bio-basados a partir de la polimerización de β -mirceno usando como carga nanocristales de celulosa, mediante un proceso “*in situ*”, es decir, llevar a cabo la polimerización en presencia de las nanocargas. La polimerización fue vía coordinación en solución usando un sistema catalítico base neodimio, $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ en relación molar 1/20/1 y variando la concentración de nanocristales de celulosa de 0.5, 1.5, 3 y 5 % en peso, los cuales fueron probados con y sin modificación superficial por plasma utilizando β -mirceno como modificante. Dicha modificación se demostró caracterizando los materiales mediante FTIR, XRD y TGA. Los nanocompuestos elastoméricos obtenidos se caracterizaron mediante GPC para la obtención de los pesos moleculares, así como por NMR para calcular el porcentaje de estructuras 1,4 (*cis* + *trans*) vs 3,4. A medida que se incrementó el porcentaje de la carga en las polimerizaciones se produjeron matrices poliméricas con mayores pesos moleculares y amplias distribuciones, pero el alto contenido de la microestructura *cis*-1,4 no se vio comprometido. La temperatura de transición vítrea tampoco fue significativamente modificada por las nanocargas, pero sí se observó un incremento en los módulos G' y G'' por la presencia de éstas.

Palabras clave: nanocristales de celulosa, elastómeros bio-basados, nanocompuestos, β -mirceno, polimerización por plasma.

Abstract

The preparation of 100 % bio-based elastomeric nanocomposites is reported from the polymerization of β -myrcene using cellulose nanocrystals as filler, through an "in situ" process, that is, carrying out the polymerization in the presence of the nanofillers. Polymerization was via coordination in solution using a neodymium-based catalyst system, $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ in a 1/20/1 molar ratio and evaluating different concentrations of cellulose nanocrystals at 0.5, 1.5, 3 and 5 % by weight, which were tested with and without surface modification by plasma using β -myrcene as modifier. Such modification was demonstrated by characterizing the materials by FTIR, XRD and TGA. The elastomeric nanocomposites obtained were characterized by GPC to obtain the molecular weights, as well as by NMR to determine the content of structures 1,4 (*cis + trans*) vs 3,4. As the percentage of cellulose nanocrystals in the formulations increased, polymeric matrices with higher molecular weights and broader distributions were produced, but the high *cis*-1,4 microstructure content was not affected. The glass transition temperature was also not significantly modified by the nanofillers, but an increase in the G' and G'' modules was observed due to their presence.

Keywords: cellulose nanocrystals, bio-based elastomers, nanocomposites, β -myrcene, plasma-induced polymerization.

1. Introducción

Durante el último siglo, el uso de materiales poliméricos se ha diversificado hacia diferentes aspectos de nuestras vidas, con aplicaciones que van desde productos de consumo hasta productos industriales y dispositivos médicos (Fortman *et al.*, 2018). Hoy en día, a nivel mundial se producen y manufacturan una inmensa cantidad de plásticos y su consumo continúa aumentando (Tang, 2023). Incluso si se pudiera lograr una alta tasa de reciclaje, es poco probable que los recursos fósiles actuales representen una fuente totalmente sostenible para nuestro creciente uso de plásticos. Esto representa que una de las cuestiones más urgentes para las futuras generaciones es el desarrollo de una sociedad sostenible (Ding, 2023). Aunque solo el 8 % de la producción de petróleo crudo se utiliza para fabricar plásticos, la generación de combustibles fósiles necesita de miles de millones de años. Combinados con los impactos ambientales que generan los residuos plásticos, es importante el impulso social y económico para cambiar la producción de polímeros hacia materias primas renovables. No obstante, actualmente solo el 1 % de los plásticos se producen a partir de recursos renovables (Norliyana Idris *et al.*, 2023).

Una de las principales acciones para enfrentar la problemática anterior consiste en la manufactura de productos plásticos provenientes de fuentes naturales y renovables, en el que la implementación de terpenos como precursores alternativos de elastómeros sustentables representa una excelente opción. Los terpenos son hidrocarburos insaturados naturales producidos por plantas, los cuales pueden considerarse como materia prima renovable para la obtención de productos químicos y polímeros bio-basados. Los terpenos más estudiados hasta este momento son el α -pineno, β -pineno, limoneno y β -mirceno (véase la Fig. 1), por su bajo costo y facilidad de aislamiento. Dependiendo de las propiedades, los terpenos se obtienen de las plantas correspondientes mediante destilación o extracción. Los terpenos puros se aíslan de los extractos en su mayoría, por destilación fraccionada (Eggersdorfer, 2000).

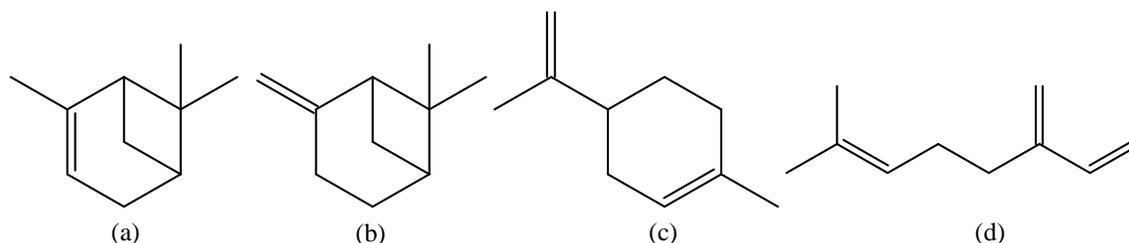


Figura 1. Estructuras químicas de (a) α -pineno, (b) β -pineno, (c) limoneno y (d) mirceno (Espinosa Andrews *et al.*, 2016)

Figure 1. Chemical structures of (a) α -pinene, (b) β -pinene, (c) limonene y (d) myrcene (Espinosa Andrews *et al.*, 2016)

En este sentido, los monoterpenos acíclicos simples, particularmente el β -mirceno proporcionan una química similar a los hidrocarburos insaturados ya conocidos derivados a partir del petróleo y el gas natural, destacando entre ellos al 1,3-butadieno e isopreno (Wibon *et al.*, 2013). Estos monómeros biológicos han sido ya exitosamente polimerizados por las técnicas que involucran radicales libres (Sarkar y Bhowmick, 2014; Hilschmann y Kali, 2015; Sahu y Bhowmick, 2019) y aniones (Imhof y van der Waal, 2013; Bolton *et al.*, 2014) como centros reactivos, sin embargo, únicamente la polimerización por coordinación ha provisto polimircenos con elevada estereoespecificidad (Díaz de León *et al.*, 2016; Díaz de León *et al.*, 2018), lo cual puede redundar en mejores propiedades químicas y mecánicas de los materiales así obtenidos. En este sentido, hay diversos reportes en la literatura donde se estudian distintos tipos de sistemas catalíticos para la obtención de politerpenos con cierto tipo de microestructura, en especial la adición *cis*-1,4, la cual posee características particularmente atractivas para los materiales elastoméricos. En 2012, Loughmari *et al.* realizaron la polimerización por coordinación del β -mirceno con un sistema catalítico basado en borohidruro de neodimio y cantidades estequiométricas de *n*-butiletilmagnesio (BEM) como cocatalizador $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{BEM}$, llegando a catalogarlo como un sistema muy eficiente ya que proporcionaba polimirceno con una estereoselectividad de *cis*-1,4 hasta un 98.5 % pero una vez que la relación $[\text{Mg}]/[\text{Nd}]$ se aumentó, los productos resultantes fueron ricos en la estructura 3,4. En otro trabajo, Díaz de León y colaboradores (2016) llevaron a cabo la polimerización del mirceno mediante dos sistemas catalíticos, el 1) versatato de neodimio y el 2) triisopropóxido de neodimio, usando trialkilaluminios como cocatalizador y complejos de boro como donantes de halógeno. Se reportaron polimircenos con contenido *cis*-1,4- mayor a 97 % para el sistema 1) y 92 % para el sistema 2), observando así una alta estereoregularidad.

De manera adicional a lo anterior descrito, las aplicaciones de los elastómeros a nivel industrial generalmente demandan reforzamientos vinculados al uso de distintos tipos de rellenos para el incremento o mejoramiento de ciertas propiedades en los materiales, destacando entre ellas; mecánicas, conductividad eléctrica, permeabilidad de gases y la reducción de costos de producción. Más recientemente se ha sugerido la incorporación de nanoestructuras bio-basadas constituidas de nanocristales de celulosa como nano-refuerzo (Cao *et al.*, 2017), las cuales también ofrecen la opción de incrementar el desempeño final de elastómeros, así como el obtener nanocompuestos elastoméricos 100 % bio-basados.

Considerando todo lo anterior, en esta investigación se planteó la obtención de nanocompuestos constituidos por un monómero de origen renovable, el β -mirceno, como matriz polimérica, y

nanocristales de celulosa como nanorefuerzo. Empleando la polimerización “*in situ*” para la preparación de los nanocompuestos vía polimerización por coordinación en solución usando un sistema catalítico base neodimio para controlar la estereoregularidad.

2. Materiales y métodos

2.1 Materiales

Nanocristales de celulosa provistos por Celluforce (diámetro de 7.5 nm y longitud de 150 nm); ciclohexano grado reactivo (pureza del 99 %) provisto por Química Delta y destilado sobre sodio metálico previo a su uso; β -mirceno con una pureza mayor al 85 % del proveedor Véntos y destilado sobre sodio metálico justo antes de ser utilizado; versatato de neodimio (NdV_3) 0.54 M en hexano, del proveedor Rhodia; hidruro de diisobutil aluminio (DIBAH) 1 M en hexano, provisto por Sigma-Aldrich; dimetil dicloro silano (Me_2SiCl_2) grado reactivo (pureza >99.5 %) provisto por Sigma-Aldrich, se empleó en solución con ciclohexano purificado a una concentración 0.22 M; metanol acidificado grado industrial provisto por Quifersa.

2.2 Métodos

2.2.1. Procedimiento Experimental

La parte experimental se dividió en dos secciones; la primera corresponde a la modificación superficial de los nanocristales mediante el tratamiento por plasma usando β -mirceno. La segunda, en la síntesis y caracterización de nanocompuestos elastoméricos, donde las polimerizaciones fueron llevadas a cabo bajo condiciones de atmósfera de argón, comenzando con la preparación y envejecimiento de catalizadores, la incorporación de los nanocristales de celulosa, solvente y monómero en los viales, hasta la polimerización del monómero, mediante la técnica de Schlenk en la línea argón-vacío.

2.2.2. Modificación por polimerización por plasma de los nanocristales de celulosa

La polimerización β -mirceno inducida por plasma sobre los nanocristales de celulosa fue llevada a cabo basada en procedimientos experimentales descritos por Neira *et al.* (Neira-Velásquez *et al.*, 2008; Alanis *et al.*, 2019) utilizando un reactor de plasma “hecho a la medida” que consta de manera general de una cámara de reacción, un sistema de liberación del monómero gasificado y un sistema de excitación eléctrica. Se pesaron e introdujeron 2 g de nanocristales de celulosa a la cámara de reacción la cual fue sellada para después ser sometidos a vacío hasta alcanzar una presión de 1.5×10^{-1} mbar. Una vez estabilizada la presión, se permitió el paso del flujo de monómero (β -mirceno) dejándolo circular durante 20 minutos antes de encender el plasma para que la cámara quedara saturada con el monómero. Transcurrido este tiempo y procurando una presión estable en el sistema, se encendió el plasma a una potencia determinada (70, 100 y 150 W), el tiempo de tratamiento fue de 60 minutos. Una vez finalizado se apagó el generador de plasma y el sistema fue despresurizado.

Los nanocristales de celulosa modificados fueron removidos del reactor y almacenados para su caracterización por espectroscopia infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (XRD) y análisis termogravimétrico (TGA).

2.2.3. Preparación de los nanocompuestos vía polimerización “*in situ*”

Preparación del sistema catalítico

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo usando un sistema catalítico ternario tipo Ziegler-Natta base neodimio, el cual consta de los siguientes componentes: NdV_3 / DIBAH / Me_2SiCl_2 . La activación del sistema catalítico se realizó en una cámara de guantes con atmósfera de nitrógeno donde se introdujeron los componentes mencionados, un vial de 10 mL acondicionado previamente y los sistemas ensamblados y acondicionados de agujas, válvulas y jeringas (cada componente del sistema catalítico tiene su propio sistema ensamblado para evitar la contaminación de los reactivos). El protocolo de adición de los componentes del sistema catalítico al vial para su activación fue el siguiente: primeramente, se añadió el cocatalizador de aluminio (DIBAH), después se agregó por goteo el catalizador de neodimio (NdV_3) para dar inicio al intercambio de un ligante de carboxilo por un grupo alquilo (alquilación), se mantuvo en agitación durante 5 minutos. Posteriormente se agregó el donante de haluro (Me_2SiCl_2) para llevar a cabo la cloración, es decir, el intercambio del ligante alquilo-neodimio por un ligante de haluro, se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante un periodo de 30 minutos para propiciar la formación de la o las especies activas. En todas las reacciones la relación molar monómero/neodimio y NdV_3 / DIBAH / Me_2SiCl_2 fue de 500/1 y 1/20/1, respectivamente.

Polimerización de β -mirceno

El sistema de reacción fue un vial acondicionado de 100 mL, en el cual se agregaron 80 mL de ciclohexano y 15 mL de monómero, después se colocaron en un baño de aceite a una temperatura de 70 °C y con agitación magnética. Una vez activado y envejecido el sistema catalítico se añadió al sistema de reacción con lo que se inició la reacción de polimerización. Se le dio un tiempo de reacción suficiente para obtener una conversión cercana al 100 %. Durante la reacción se tomaron muestras de la mezcla cada 5 minutos para evaluar gravimétricamente la evolución del rendimiento del polímero. Después de un tiempo determinado, la reacción se finalizó con la adición de Irganox 1076 disuelto en metanol a una concentración del 0.5 % p/p. El polímero se separó mediante su precipitación en metanol acidificado. Finalmente se secó a vacío a 50 °C y se almacenó para su posterior evaluación.

Polimerización de β -mirceno en presencia de nanocristales de celulosa prístinos (NCCP) y nanocristales de celulosa modificados (NCCM)

Los nanocristales de celulosa (NCCP y NCCM) fueron secados al vacío previamente durante 12 horas a 60 °C para retirar la humedad adsorbida por las nanoestructuras. Posteriormente se

llevaron a una cámara de guantes donde fueron pesadas y colocadas en el sistema de reacción (un vial acondicionado de 100 mL), después se agregaron 80 mL de ciclohexano y 15 mL de monómero.

El sistema de reacción fue llevado a un baño de ultrasonido marca Branson, con una frecuencia de 40 Hz, para dispersar las nanopartículas durante 40 minutos, luego se pasó a un baño de aceite a una temperatura de 70 °C y con agitación magnética de aproximadamente 250 rpm. Una vez activado y envejecido el sistema catalítico se añadió al sistema de reacción, iniciando la reacción de polimerización. Se le dio un tiempo de reacción suficiente para obtener una conversión cercana al 100 %. Se monitoreó la mezcla de reacción cada 5 minutos para evaluar gravimétricamente la evolución del rendimiento del polímero. Después de un tiempo determinado, la reacción se finalizó con la adición de Irganox 1076 disuelto en metanol. El nanocompuesto se separó mediante su precipitación en metanol acidificado. Finalmente se secó a vacío a 50 °C y se almacenó para su posterior evaluación.

Teniendo en cuenta que las reacciones de polimerización podrían ser desactivadas a bajas concentraciones del sistema catalítico en presencia de los nanocristales de celulosa, se empleó una baja relación molar monómero/Neodimio, la cual fue de 500/1 con el fin de tener altas concentraciones del sistema catalítico, y a su vez tener suficientes especies activas que para llevar a cabo la polimerización. La relación molar del sistema catalítico ternario empleado se tomó con base a los trabajos que se han realizado dentro del grupo de investigación. La Tabla 1 muestra la notación empleada para cada uno de los materiales obtenidos a partir del β -mirceno sin carga y con nanocristales de celulosa prístinos/modificados (NCCP y NCCM, respectivamente) así como la relación molar monómero/neodimio. La caracterización de los nanocompuestos fue llevada a cabo por Gravimetría, Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), Resonancia Magnético Nuclear (RMN), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Estudios Reológicos.

Tabla 1. Notación, concentración de nanocarga y sistema catalítico de los materiales base β -mirceno
Table 1. Notation, concentration of nanofiller and catalytic system of β -myrcene-based materials

Nanocarga	Concentración (%p/p)	[monómero]/[Nd]	Notación
NCCP	0.0	[500]/[1]	PMY
NCCP	0.5	[500]/[1]	PMY-0.5NCCP
NCCP	1.5	[500]/[1]	PMY-1.5NCCP
NCCP	3.0	[500]/[1]	PMY-3NCCP
NCCP	5.0	[500]/[1]	PMY-5NCCP
NCCM-MY150W	0.5	[500]/[1]	PMY-0.5NCCM-MY150W
NCCM-MY150W	1.5	[500]/[1]	PMY-1.5NCCM-MY150W
NCCM-MY150W	3.0	[500]/[1]	PMY-3NCCM-MY150W
NCCM-MY150W	5.0	[500]/[1]	PMY-5NCCM-MY150W
NCCP	3.0	[450]/[1]	PMY-3NCCP*
NCCM-MY150W	3.0	[390]/[1]	PMY-3NCCM-MY150W*

Las muestras que contienen en su notación el (*) se realizaron variando la relación molar [monómero]/[neodimio] con el objetivo de obtener pesos moleculares similares al blanco.

3. Resultados y discusión

La deposición de β -mirreno sobre la superficie de los nanocristales de celulosa se comprobó por FTIR. En este sentido, los espectros de los nanocristales modificados con β -mirreno se muestran en la Fig. 2, en la cual se aprecian las señales de las bandas características que presentan los nanocristales de celulosa reportados en la literatura (Aguayo *et al.*, 2018; Nagarajan *et al.*, 2018) La asignación de las señales viene descrita en la Tabla 2.

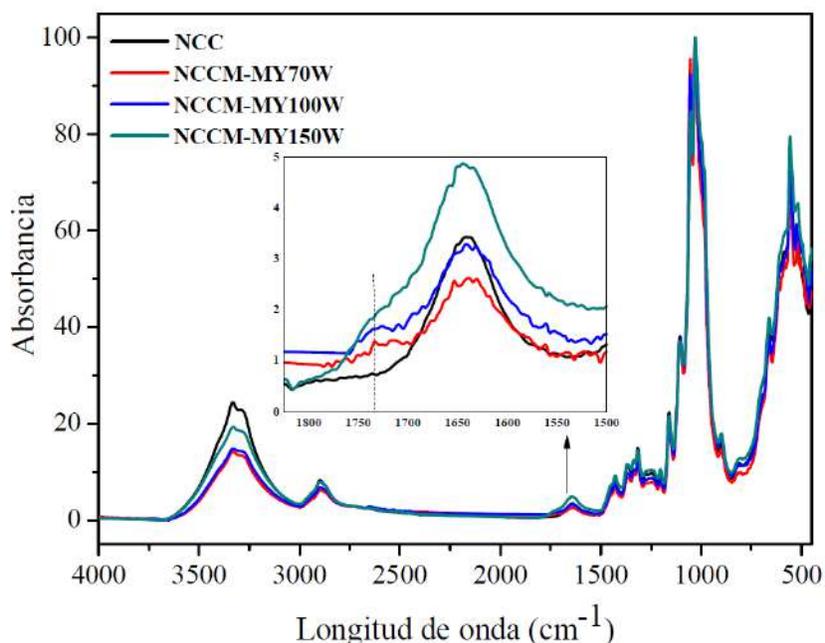


Figura 2. Espectros de FTIR de NCCP y NCCM

Figure 2. FTIR spectra of NCCP and NCCM

Tabla 2. Asignación de bandas características del espectro de nanocristales de celulosa

Table 2. Assignment of characteristic bands of the spectrum of cellulose nanocrystals

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3400-3200	Vibraciones de flexión y estiramiento atribuido a los grupos OH.
2900-2800	Vibración de estiramiento de enlaces C-H.
1650	Vibraciones de flexión del agua absorbida (OH).
1430-1420	Vibración simétrica de flexión del grupo CH ₂ .
1380-1330	Vibraciones de flexión de enlaces CH y C-O.
1161	Vibraciones asimétricas de estiramiento de los enlaces C-O-C (anillo de piranosa).
900	Vibración debida a las interacciones entre enlaces glucosídicos.

En los espectros de FTIR de la Fig. 2 se distingue para el caso de los NCCM una ligera reducción en intensidad de las bandas en el intervalo de 3400 a 2800 cm^{-1} , lo que indica una interacción entre los grupos OH de la superficie de los nanocristales y la película de polimirceno formada. La presencia de una señal débil posicionada en aproximadamente 1700 cm^{-1} y casi traslapada con la banda atribuida a los grupos OH del agua absorbida por el material (1650 cm^{-1}), puede ser asignada al estiramiento del doble enlace C=C del polimirceno presente en la película polimérica que resultó de la modificación superficial de los nanocristales. Los grupos funcionales identificados en los espectros y descritos tanto en la Tabla 1, como en este párrafo demuestran cualitativamente la presencia de grupos funcionales del politerpeno que resultó de la modificación superficial de los nanocristales mediante polimerización por plasma.

Por otro lado, los difractogramas de los nanocristales de celulosa sin y con modificación por plasma con β -mirceno se muestran en la Fig. 3, en la cual se observan los picos representativos de la celulosa tipo I en los ángulos 14.95°, 16.4°, 20.6°, 22.5° y 34.5°, son estos mismos los que representan a los índices de Miller [1 0 1], [1 0 $\bar{1}$], [0 2 1] (siendo una señal particular debido a que las muestras de celulosa tipo I no siempre presentan dicha señal), [0 0 2] y [0 4 0] respectivamente (Aguayo *et al.*, 2018).

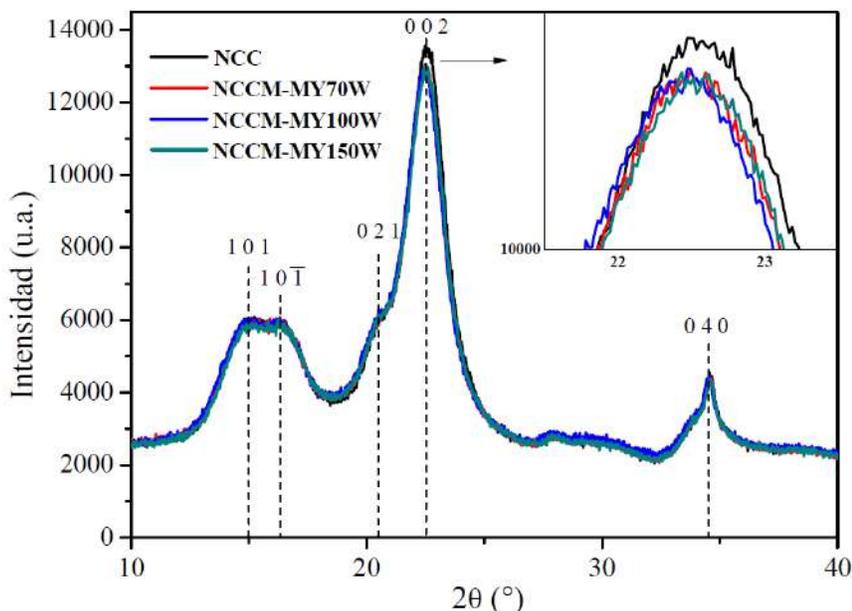


Figura 3. Patrón de XRD de NCCP y NCCM

Figure 3. XRD pattern of NCCP y NCCM

La formación de la película de polimirceno sobre la superficie de los nanocristales de celulosa se ve reflejada en las intensidades de los picos cristalinos ya que a diferencia de los nanocristales prístinos o sin modificar (NCCP), los nanocristales modificados presentan una ligera disminución en las señales del patrón de difracción, siendo el pico de 22.5° donde se aprecia de forma clara la disminución de su intensidad. Esto se corroboró mediante el cálculo del índice de cristalinidad (CI)

que es definido como la proporción relativa de material cristalino en la celulosa. El CI se obtuvo mediante el método empírico utilizando la ecuación de Segal, debido a que es el más ampliamente usado (Nam *et al.*, 2016). El cálculo es basado en la relación entre el pico [0 0 2] (I_c) y el punto máximo de la región amorfa (I_{AM}) que se ubica entre el pico [0 0 2] y [1 0 1] (Park *et al.*, 2010). Los valores de CI para los NCCP y NCCM se muestran en la Tabla 3.

Llevando a cabo la comparación de los índices de cristalinidad (CI) obtenidos, se observa un pequeño decremento en el caso a de los NCCM a diferencia del prístino, debido a la deposición polimérica amorfa sobre la superficie de las nanopartículas. Esto se debe principalmente a la naturaleza amorfa del depósito polimérico superficial el cual no favorece la formación de estructuras ordenadas para los nanocristales, ya que impiden las interacciones intramoleculares tipo puente de hidrógeno características debidas a los grupos hidroxilo.

Tabla 3. Índices de cristalinidad para los nanocristales de celulosa prístinos y modificados con β -mirceño
Table 3. Crystallinity indices for pristine and β -myrcene modified cellulose nanocrystals

Muestra	I_{AM}	I_c	CI (%)
NCCP	3752	13553	72.31
NCCM-MY70W	3870	12882	69.95
NCCM-MY100W	3947	12780	69.11
NCCM-MY150W	3870	12729	69.50

En relación con los termogramas del análisis termogravimétrico de los NCCM a distintas potencias mostrados en la Fig. 4, se observan pérdidas de peso en tres regiones principales; la primera de ellas es cercano a los 100 °C, y es asignada a la pérdida del agua adsorbida por el material, la segunda región de pérdida de peso se observa cerca de los 250 °C asignándose al comienzo de la degradación de la celulosa, específicamente al rompimiento de los enlaces glicosídicos, mientras que la tercera caída de peso se observa después de los 300 °C y se atribuye también a la descomposición de la celulosa, lo cual ha sido ampliamente comprobado y reportado en la literatura (Peng *et al.*, 2013). En la Fig. 4 también se muestra una ampliación de la caída de peso en la región asignada al agua adsorbida (aproximadamente 100 °C) donde claramente se observa como los NCCM presentan una menor adsorción de agua y por tanto una menor pérdida de peso en esta región. Complementariamente, la Fig. 4(b) muestra las curvas de DTG que corresponden a la primera derivada de la curva de TGA de las muestras analizadas. Se observa como la velocidad de variación de la masa respecto al tiempo presenta dos picos, los cuales corresponden a los procesos de degradación de los nanocristales de celulosa, uno a 299 °C y el otro a 350°C, donde el primero representa el pico máximo de degradación donde ocurre la mayor pérdida de peso.

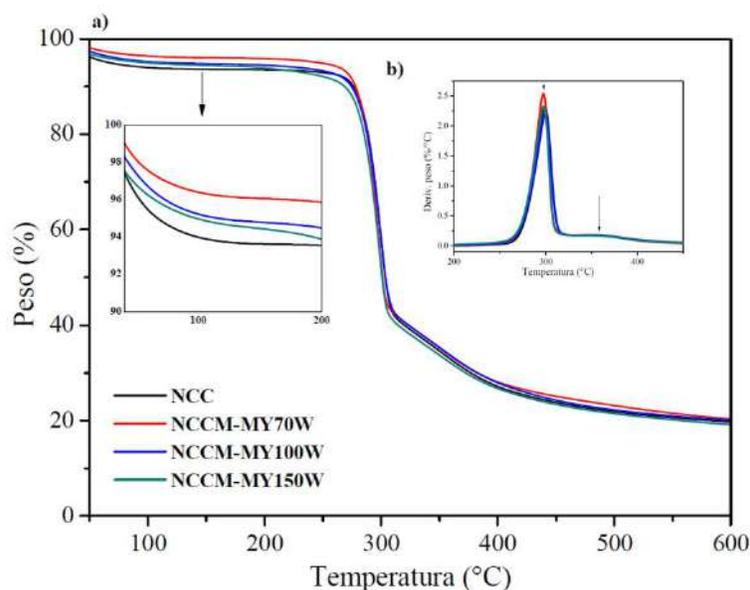


Figura 4. Termogramas de TGA de los nanocristales de celulosa prístinos (NCCP) y modificados con β -mirceno (NCCM-MY)

Figure 4. TGA thermograms of pristine cellulose nanocrystals (NCCP) and those modified with β -myrcene (NCCM-MY)

Las curvas de los termogramas para los NCCM con β -mirceno presentan ligeras diferencias en comparación a los NCCP sin modificar, pudiendo sugerir que no hay un impacto tan significativo en la estabilidad térmica de las nanopartículas con la modificación superficial. De acuerdo con la Tabla 4, se observa que las velocidades de degradación disminuyen en el caso de los nanocristales de celulosa modificados, sin embargo, la temperatura máxima de degradación disminuye ligeramente. Se puede remarcar como el porcentaje de residuos de los NCCP que se componen de levoglucosano (Reid et al., 2017) tiende a aumentar ligeramente para los NCCM, indicando que ese incremento es debido a los residuos generados por la película polimérica depositada superficialmente. También es visible de forma cuantitativa como hay menor porcentaje de pérdida de peso por adsorción física de humedad para las muestras de nanocristales de celulosa modificadas por plasma.

Tabla 4. Datos de los análisis por TGA de los NCCP y los NCCM

Table 4. Dta from TGA analysis of NCCP and NCCM

Muestra	Pérdida de humedad (%)	Temperatura de degradación (°C)	Velocidad máxima de degradación (%/°C)	Pérdida máxima de peso (%)	Porcentaje en peso de residuos (%)
NCCP	6.26	299	2.32	55.92	21.53
NCCM-MY70W	3.78	297	2.53	57.24	23.14
NCCM-MY100W	5.04	299	2.20	56.29	21.98
NCCM-MY150W	5.35	298	2.32	57.98	21.43

Con la caracterización realizada quedó de manifiesto la exitosa modificación superficial de los nanocristales de celulosa con plasma de β -mirceno, para proseguir con su uso como nanocargas durante la polimerización por coordinación del β -mirceno utilizando un sistema catalítico basado en neodimio. Para las polimerizaciones se usó el sistema catalítico NdV_3 / DIBAH / Me_2SiCl_2 con una relación molar de 1/20/1 de los componentes, así como una relación molar 500/1 del monómero/ NdV_3 , y se establecieron tiempos de reacción tales que las conversiones de monómero se aproximaran al 100 %. Los nanocompuestos elastoméricos se prepararon “in situ”, de forma tal que las polimerizaciones se realizaron en presencia tanto de nanocristales de celulosa prístinos (NCCP), así como nanocristales de celulosa modificados por plasma a 150 W (NCCM) con el mismo monómero. Se eligieron esos materiales debido a que a esa potencia se obtuvo una mejor modificación, de acuerdo con lo discutido anteriormente.

Cabe mencionar que el mecanismo de reacción empleando sistemas catalíticos ternarios, como el aquí reportado, ha sido previamente propuesto y reportado por diversos autores para el caso del butadieno, el monómero diénico de estructura más simple (Friebe *et al.*, 2004; Manuiko *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2013).

Se llevaron a cabo reacciones de polimerización del monómero β -mirceno en presencia de 4 diferentes concentraciones de nanocristales de celulosa, tanto sin modificar como modificados superficialmente (150W), así como la respectiva reacción testigo en ausencia de las nanocargas. La evolución de la conversión en cada experimento se obtuvo mediante gravimetría tomando muestras cada 5 min durante la reacción de polimerización.

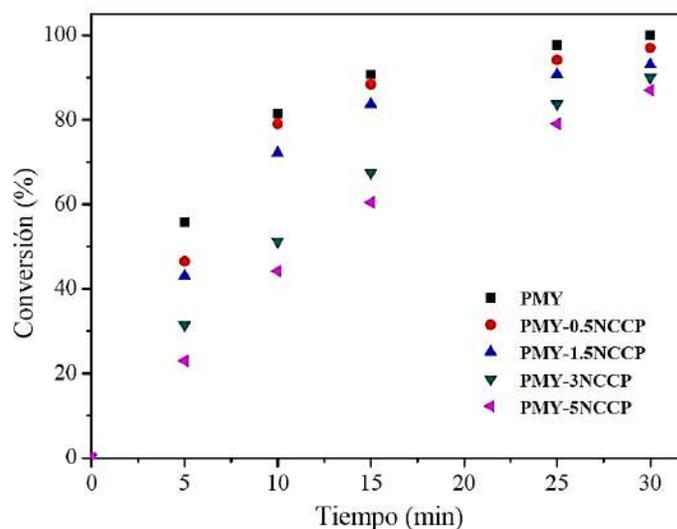


Figura 5. Conversión de los nanocompuestos elastoméricos de polimirceno con nanocristales de celulosa prístinos

Figure 5. Conversion of elastomeric polymyrcene nanocomposites with pristine cellulose nanocrystals

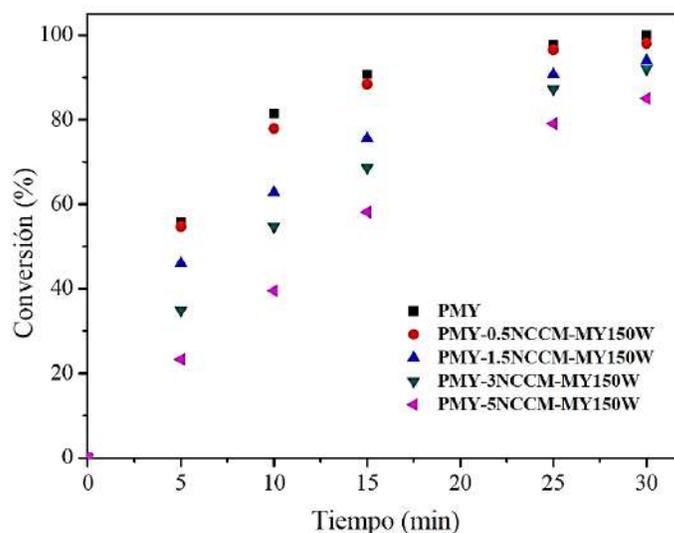


Figura 6. Conversión de los nanocompuestos elastoméricos de polimirceno con nanocristales de celulosa modificados

Figure 6. Conversion of elastomeric polymyrcene nanocomposites with modified cellulose nanocrystals

La Fig. 5 muestra la transición de la conversión de los nanocompuestos elastoméricos de polimirceno con las distintas concentraciones de nanocristales de celulosa prístinos. Se muestra que para el polimirceno blanco o con 0 % p/p de nanocristales de celulosa (PMY) el tiempo de reacción próximo al 100% de conversión es de 30 min, sin embargo, al añadir NCCP durante la polimerización del β -mirceno la conversión alcanzada a ese mismo tiempo de reacción se ve disminuida conforme se va incrementando la proporción de los nanocristales. La disminución de la conversión y la lentitud de la reacción de polimerización se le atribuye a la presencia de nanocristales de celulosa, que a través de los grupos funcionales -OH provoca la desactivación de especies catalíticas potenciales para la polimerización; este efecto se ve más marcado a una alta concentración (5 % p/p de NCCP). La disminución de la velocidad de polimerización en presencia de nanocristales de celulosa también puede atribuirse al área superficial que poseen, la cual es alta y puede ocasionar una mucho mayor interacción dentro del sistema de reacción provocando así un ligero incremento en la viscosidad. Los procesos difusionales en el sistema de reacción se ven afectados por la viscosidad, por tanto, al aumentar, estos procesos mencionados se vuelven más lentos influyendo directamente en la disminución de la velocidad de polimerización. Este mismo comportamiento se observa en la Fig. 6 donde las polimerizaciones se ejecutaron en presencia de nanocristales de celulosa modificados (NCCM).

Los valores de peso molecular promedio en número (M_n) y promedio en peso (M_w), para los materiales compuestos con NCCP y NCCM se muestran en la Tabla 5. Inicialmente se aprecia que el polimirceno blanco (PMY) alcanza un valor de M_n de 31,000 g/mol y un M_w de 103,000 g/mol, así como una dispersidad (\bar{D}) de 3.3, por el contrario, para los nanomateriales de polimirceno con NCCP y NCCM preparados mediante polimerización "in situ" los pesos moleculares, así como las \bar{D} obtenidas incrementaron a medida que se elevó el contenido en peso de las nanocargas en el sistema de reacción, sobre todo a porcentajes arriba del 1.5 %. Este incremento sugiere la desactivación de especies catalíticas activas para la polimerización.

Tabla 5. Pesos moleculares y distribución de los polimircenos con NCCP y NCCM incorporados
Table 5. Molecular weights and distribution of polymyrceces with NCCP and NCCM incorporated

Muestra	Nanocarga (% p/p)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	\bar{D} (M_w/M_n)
PMY	0	31,000	103,000	3.3
PMY-0.5NCCP	0.5	31,000	108,000	3.5
PMY-1.5NCCP	1.5	39,000	151,000	3.8
PMY-3NCCP	3.0	51,000	211,000	4.1
PMY-5NCCP	5.0	172,000	868,000	5.0
PMY-0.5NCCM-MY150W	0.5	31,000	103,000	3.4
PMY-1.5NCCM-MY150W	1.5	31,000	125,000	4.0
PMY-3NCCM-MY150W	3.0	58,000	266,000	4.5
PMY-5NCCM-MY150W	5.0	210,000	909,000	4.4

La microestructura de los polimircenos obtenidos mediante polimerización “in situ” con NCCP y NCCM fueron obtenidos mediante la elucidación de espectros de $^1\text{H-NMR}$. La estereoselectividad en las reacciones de polimerización de los dienos conjugados (butadieno, isopreno, cloropreno, algunos terpenos, etc.) es dependiente de la posición que tome la última molécula de monómero insertada, es decir, si esta inserción se da por medio del enlace $M\text{T-C}_1$ (en forma anti o syn) se presenta la formación de una unidad monomérica con configuración 1,4, ya sea *cis* o *trans*, pero si la inserción se lleva a cabo a través del enlace $M\text{T-C}_3$ se presenta la formación de una unidad monomérica 3,4.

El espectro de $^1\text{H-NMR}$ mostrado en la Fig. 7 exhibe los resultados del análisis de un típico polimirceno obtenido vía polimerización por coordinación. En dicho espectro las señales analizadas para el cálculo del contenido de los isómeros 1,4 vs 3,4 se encuentran a desplazamientos químicos de 5.1 ppm ($a+a^*$) y 4.8 ppm (b) respectivamente, los cuales corresponden a su vez a los protones insaturados $-\text{CH}=\text{CH}-$ presentes en la estructura 1,4 (*cis* + *trans*) y al grupo $=\text{CH}_2$ formado por la adición 3,4 (Díaz de León et al., 2016). Se puede notar de forma cualitativa que la adición 1,4 predomina sobre la adición 3,4.

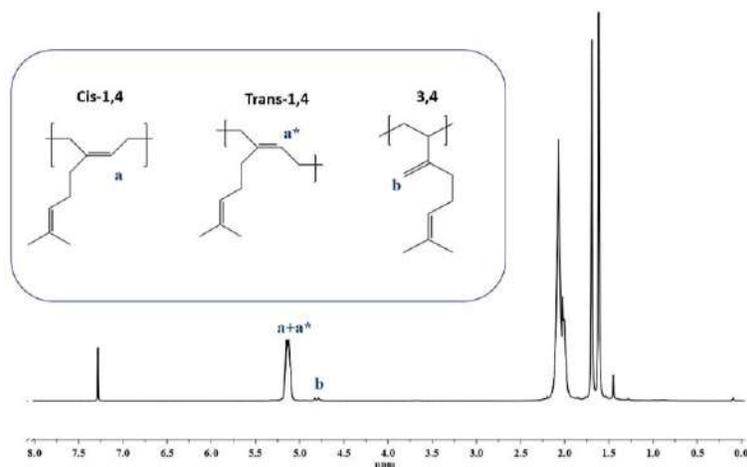


Figura 7. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ de un polimirceno
Figure 7. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of a polymyrcece

En la Tabla 6, se presentan los valores obtenidos de contenido 1,4-*cis/trans* y 3,4. Los resultados indican que la incorporación de las moléculas del monómero (β -mirceno) a la cadena en crecimiento fue primordialmente mediante la inserción 1,4-*cis/trans*, la cual es resultado de la participación de dos dobles enlaces conjugados en la etapa de coordinación con el metal de transición, esto se mantiene incluso para los polimircenos sintetizados en presencia de NCCP y NCCM, al contrario de la adición 3,4 que se da a través de la coordinación de un solo doble enlace con el neodimio. Como puede observarse en los datos mostrados en la Tabla 6, los porcentajes de adición 1,4 supera el 95% en todos los casos por lo que puede denominarse una polimerización estereoselectiva.

Tabla 6. Contenido de microestructura 1,4- y 3,4- de los polimircenos sintetizados
Table 6. 1,4- and 3,4- microstructure content of the synthesized polymyrcenes

Muestra	Nanocarga (% p/p)	1,4- <i>cis/trans</i> (%)	3,4 (%)
PMY	0.0	97.35	2.65
PMY-0.5NCCP	0.5	96.93	3.07
PMY-1.5NCCP	1.5	96.72	3.28
PMY-3NCCP	3.0	96.08	3.92
PMY-5NCCP	5.0	95.96	4.04
PMY-0.5NCCM-MY150W	0.5	96.66	3.34
PMY-1.5NCCM-MY150W	1.5	96.85	3.15
PMY-3NCCM-MY150W	3.0	96.47	3.53
PMY-5NCCM-MY150W	5.0	95.68	4.32

Para analizar si la adición de NCCP y NCCM influye en la estereoregularidad del elastómero se realizó el análisis del espectro de ^{13}C -NMR para el blanco (PMY), así como una muestra representativa, en este caso los materiales con 3% en peso de NCCP (PMY-3NCCP) y NCCM (PMY-3NCCM-MY150W). La asignación de las señales y el cálculo porcentual de los isómeros se llevó a cabo con base en lo reportado previamente por nuestro grupo de trabajo (Díaz de León *et al.*, 2016). En los tres materiales evaluados se mantuvieron altos contenidos de 1,4-*cis*-polimirceno (>92 %) con el uso de sistemas catalíticos base neodimio, que es lo esperado de acuerdo con la literatura.

La temperatura de transición vítrea de los elastómeros producidos vía polimerización por coordinación en presencia de NCCP y NCCM fue obtenida por análisis de DSC. En la Fig. 8 se observan las temperaturas de transición vítrea o T_g 's de cada uno de los nanocompuestos de polimirceno con NCCM. Se aprecia como la variación del valor de la T_g del polímero blanco en comparación a los nanomateriales con NCCM es mínima, esto implica que no hay impacto en la T_g al incorporar estas nanopartículas. Esta aseveración es coincidente con lo previamente reportado en la literatura donde se menciona que la incorporación de nanocristales de celulosa a distintas concentraciones en caucho natural no generan variación en la T_g (Bendahou *et al.*, 2010; Bras *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2014). Cabe recalcar que en los homopolímeros la variación en la T_g se relaciona con el peso molecular, microestructura y dispersidad. Todos los nanocompuestos de polimirceno obtenidos presentaron valores de T_g en un intervalo de 67.3-68.6 °C, estos se encuentran en el intervalo de valores reportados en la literatura para polimirceno sintetizado mediante polimerización por coordinación haciendo uso de catalizadores base neodimio.

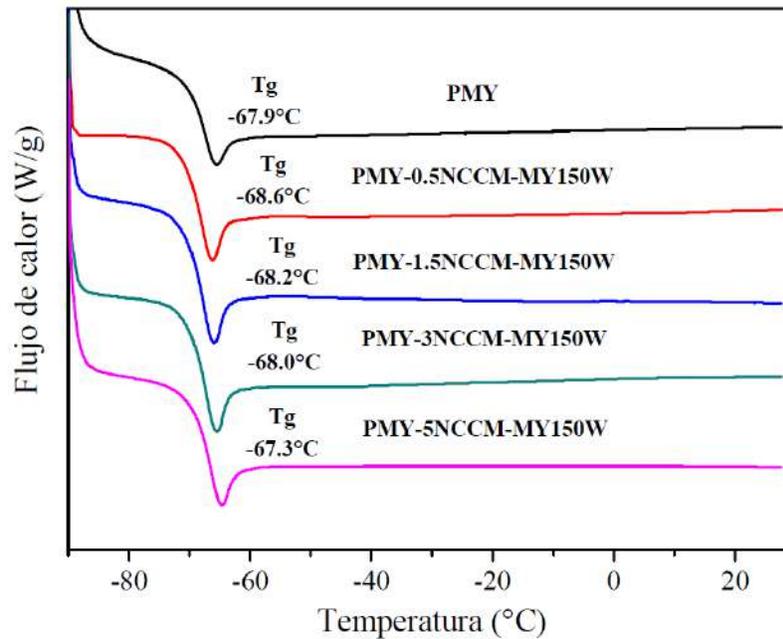


Figura 8. Temperatura de transición vítrea (T_g) para los nanocompuestos de polimirceno con NCCM
Figure 8. Glass transition temperature (T_g) for polycarbonate nanocomposites with NCCM

Por último, se realizó el estudio reológico a temperatura ambiente de los nanomateriales obtenidos con el objetivo de elucidar el desempeño mecánico de los materiales, así como sus propiedades viscoelásticas. Los nanocompuestos de polimirceno con nanocristales de celulosa prístinos y modificados mostraron un incremento en los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') lo cual se adjudica principalmente al aumento en el peso molecular de los materiales con las nanocargas. En la Fig. 9 (a y b) se presentan las gráficas correspondientes a los nanocompuestos con NCCM. Los materiales elastoméricos con NCCP y NCCM que presentan una matriz polimérica con bajo peso molecular y el PMY presentan un comportamiento viscoelástico lineal típico, donde la respuesta plástica (G'') predomina sobre la respuesta elástica (G') a temperatura ambiente. En el caso de los materiales con mayor porcentaje en peso de NCCP y NCCM (PMY-5NCCP y PMY-5NCCM-MY150W) el módulo G' se sobrepone al G'' debido a que la matriz elastomérica presenta elevado peso molecular. En el caso del material PMY-5NCCM-MY150W se presenta una meseta hulsosa donde G'' permanece constante debido a que el material tiene un peso molecular de 900 kDa. Por otro lado, la Fig. 9(c) muestra cómo cambia la viscosidad compleja respecto a la frecuencia para los materiales de polimirceno con NCCM, estos gráficos indican un comportamiento de “shear-thinning” o adelgazamiento por cizallamiento para los materiales con nanocristales incorporados, esto coincide con los reportes en la literatura, donde la adición de nanocristales de celulosa inducen un efecto plastificante en caucho natural (Xu *et al.*, 2012).

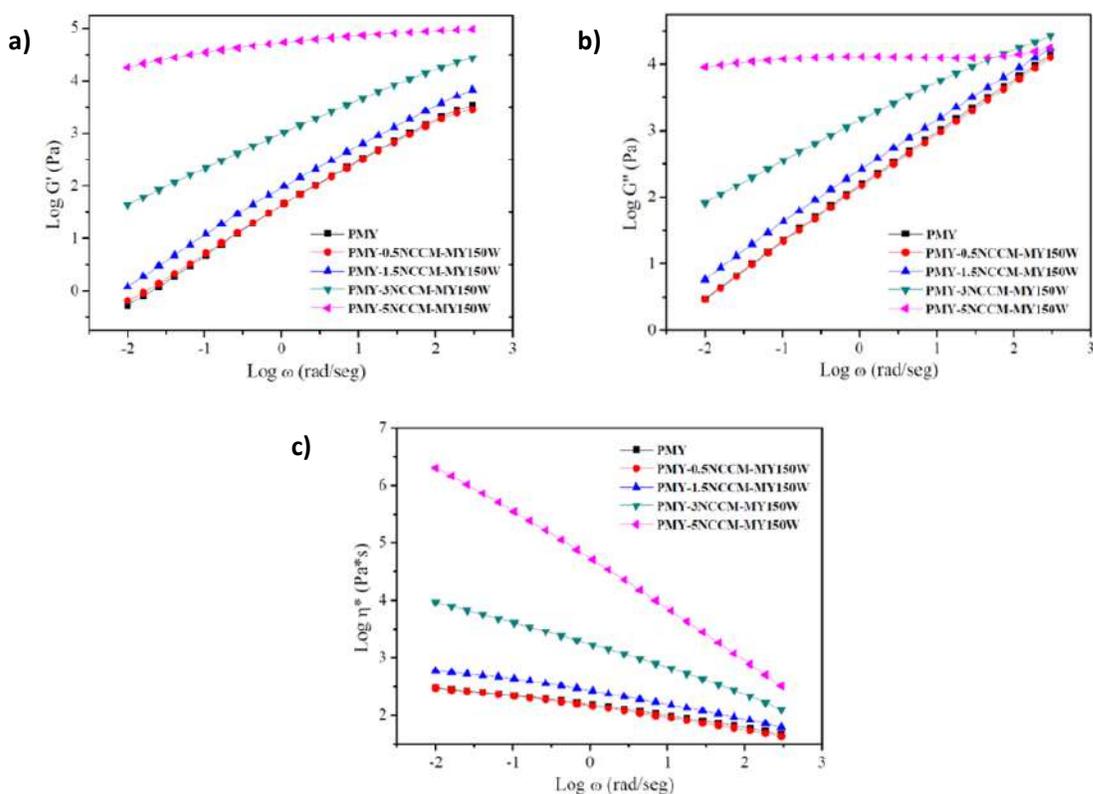


Figura 9. Módulo G' , G'' y viscosidad compleja η^* para los nanocompuestos de polimirceno con NCCM
Figure 9. Modulus G' , G'' and complex viscosity η^* for polymyrcene nanocomposites with NCCM

4. Conclusiones

Nanocristales de celulosa fueron superficialmente modificados vía polimerización por plasma usando β -mirceno bajo las distintas potencias, con resultados de caracterización que no impactaron significativamente en las propiedades inherentes de estos materiales, como su cristalinidad y estabilidad térmica.

Se validó que el monómero β -mirceno puede polimerizar vía coordinación en solución en presencia de nanocristales de celulosa prístinos (NCCP) usando un sistema catalítico ternario base neodimio, es decir, que se puede llevar a cabo la preparación de estos nanomateriales 100 % bio-basados mediante polimerización "in situ". Adicionalmente, también fue exitosa la validación para los nanomateriales con nanocristales de celulosa modificados (NCCM). La presencia de NCCP y NCCM no impactó en la conversión ni el peso molecular a una concentración de 2 % p/p, lo que se podría considerar como la concentración crítica, ya que después de esta se presentan variaciones mayores con respecto al blanco. El porcentaje del contenido de isómeros con una adición 1,4-*cis* para los polimircenos no se vio comprometido por la adición de NCCP y NCCM. El incremento observado en el módulo de almacenamiento (G') y en el módulo de pérdida (G'') para los polimircenos con NCCP

y NCCP a distintas concentraciones se adjudicaron principalmente al incremento de los pesos moleculares.

Agradecimientos

Al CONAHCYT por la beca de maestría de Ilse Magaña. A Maricela García y Judith Cabello por su apoyo en la caracterización por RMN. A Guadalupe Méndez y Myrna Salinas por su apoyo en la caracterización térmica de los materiales

Conflicto de interés

Los autores declaran que no tienen conocidos intereses financieros en competencia o relaciones personales que podrían haber parecido influir en el trabajo presentado en este artículo.

5. Referencias

- Aguayo, M. G., A. Fernández Pérez, G. Reyes, C. Oviedo, W. Gacitúa, R. Gonzalez & O. Uyarte. (2018). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from rejected fibers originated in the kraft pulping process. *Polymers (Basel)* 10(10):1145. <https://doi.org/10.3390/polym10101145>
- Alanis, A., J. Hernández-Valdés, M. G. Neira-Velázquez, R. Lopez, R. Mendoza, A. P. Mathew, R. Díaz de León & L. Valencia. (2019). Plasma surface-modification of cellulose nanocrystals: a green alternative towards mechanical reinforcement of ABS. *RSC Advances* 9(30):17417-17424. <https://doi.org/10.1039/C9RA02451D>
- Bendahou, A., H. Kaddami & A. Dufresne.(2010). Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites. *European Polymer Journal* 46(4):609-620. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.12.025>
- Bolton, J. M., M. A. Hillmyer & T. R. Hoye. (2014). Sustainable thermoplastic elastomers from terpene-derived monomers. *ACS Macro Letters* 3(8):717-720. <https://doi.org/10.1021/mz500339h>
- Bras, J., M. L. Hassan, C. Bruzesse, E. A. Hassan, N. A. El-Wakil & A. Dufresne. (2010). Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. *Industrial Crops and Products* 32(3):627-633. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.07.018>
- Cao, L., D. Yuan, C. Xu & Y. Chen. (2017). Biobased, self-healable, high strength rubber with tunicate cellulose nanocrystals. *Nanoscale* 9(40):15696-15706. <https://doi.org/10.1039/C7NR05011A>
- Díaz de León, R., R. López, L. Valencia, R. Mendoza, J. Cabello & J. Enriquez. (2018). Towards bioelastomers via coordination polymerization of renewable terpenes using neodymium-based catalyst systems. *Key Engineering Materials* 779: 115-121. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.779.115>
- Díaz de León Gómez, R. E., F. J. Enriquez-Medrano, H. Maldonado Textle, R. Mendoza Carrizales, K. Reyes Acosta, H. R. López González, J. L. Olivares Romero & L. E. Lugo Uribe. (2016). Synthesis and characterization of high cis-polymyrcene using neodymium-based catalysts. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 94(5):823-832. <https://doi.org/10.1002/cjce.22458>
- Ding, Ma. (2023). Transforming end-of-life plastics for a better world. *Nature Sustainability* 6:1142-1143. <https://doi.org/10.1038/s41893-023-01224-3>

- Eggersdorfer, M. (2000). Terpenes. ULLMANN's Encyclopedia of Industrial Chemistry 36:29–45. https://doi.org/10.1002/14356007.a26_205
- Espinosa Andrews, H., Garcia Marquez, E. & Gastélum Martínez, E. (2016). Los compuestos Bioactivos y Tecnologías de Extracción. NanoBio, CIATEJ. ISBN 978-607-97421-5-7 https://ciatej.mx/files/divulgacion/divulgacion_5a43b85320f15.pdf
- Fortman, D. J., J. P. Brutman, G. X. De Hoe, R. L. Snyder, W. R. Dichtel & M. A. Hillmyer. (2018). Approaches to sustainable and continually recyclable cross-linked polymers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6(9):11145-11159. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02355>
- Friebe, L., H. Windisch, O. Nuyken & W. Obrecht. (2004). Polymerization of 1,3-butadiene initiated by neodymium versatate/triisobutylaluminum/ethylaluminum sesquichloride: impact of the alkylaluminum cocatalyst component. *Journal of Macromolecular Science, Part A. Pure and Applied Chemistry* 41(3):245-256. <https://doi.org/10.1081/MA-120028204>
- Hilschmann, J. & G. Kali. (2015). Bio-based polymyrcene with highly ordered structure via solvent free controlled radical polymerization. *European Polymer Journal* 73:363-373. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.10.021>
- Imhof, P. & van der Waal, J. C. (Eds.). (2013). Catalytic process development for renewable materials. WILEY-VCH. <https://doi.org/10.1002/9783527656639>
- Loughmari, S., A. Hafid, A. Bouazza, A. E. Bouadili, P. Zinck & M. Visseaux. (2012). Highly stereoselective coordination polymerization of β -myrcene from a lanthanide-based catalyst: access to bio-sourced elastomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 50(14):2898-2905. <https://doi.org/10.1002/pola.26069>
- Manuiko, G. V., I. I. Salakhov, G. A. Aminova, I. G. Akhmetov, G. S. Dyakonov, V. V. Bronskaya & E. V. Demidova. (2010). Mathematical modeling of 1,3-butadiene polymerization over a neodymium-based catalyst in a batch reactor with account taken of the multisite nature of the catalyst and chain transfer to the polymer. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 44:139-149. <https://doi.org/10.1134/S0040579510020041>
- Nagarajan, K. J., A. N. Balaji & N. R. Ramanujam. (2018). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from Saharan aloe vera cactus fibers. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* 25(2):51-64. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2018.1478366>
- Nam, S., A. D. French, B. D. Condon & M. Concha. (2016). Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I β and cellulose II. *Carbohydrate Polymers* 135:1-9. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.035>
- Neira-Velázquez, M. G., L. F. Ramos de Valle, E. Hernández-Hernández & I. Zapata-González. (2008). Surface modification of carbon nanofibers (CNFs) by plasma polymerization of methylmethacrylate and its effect on the properties of PMMA/CNF nanocomposites. *e-Polymers* 8:162, 1-11. <https://doi.org/10.1515/epoly.2008.8.1.1855>
- Norliyana Idris, S., May Amelia, T. S., Bhubalan, K., Mohd Lazim, A. M., Mohd Ahmad Zakwan, N. A., Imran Jamaluddin, M., Santhanam, R., Abdullah Amirul, A., Vigneswari S & Ramakrishna, S. (2023). The degradation of single-use plastics and commercially viable bioplastics in the environment: A review. *Environmental Research* 231(Part 1), 115988:1-15. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115988>
- Park, S., J. O. Baker, M. E. Himmel, P. A. Parilla & D. K. Johnson. (2010). Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for Biofuels* 3(10):1-10. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>
- Peng, Y., D. J. Gardner, Y. Han, A. Kiziltas, Z. Cai & M. A. Tshabalala. (2013). Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. *Cellulose* 20:2379-2392. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0019-z>

- Reid, M. S., M. Villalobos & E. D. Cranston. (2017). Benchmarking cellulose nanocrystals: from the laboratory to industrial production. *Langmuir* 33(7):1583-1598. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03765>
- Sahu, P. & A. K. Bhowmick. (2019). Redox emulsion polymerization of terpenes: mapping the effect of the system, structure, and reactivity. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 58(46):20946-20960. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02001>
- Sarkar, P. & A. K. Bhowmick. (2014). Synthesis, characterization and properties of a bio-based elastomer: Polymyrcene. *RSC Advances* 4(106):61343–61354. <https://doi.org/10.1039/C4RA09475A>
- Tang, K. H. D. (2023). Enhanced plastic economy: a perspective and a call for international action. *Environmental Science: Advances* 2(8):1011-1018. <https://doi.org/10.1039/D3VA00057E>
- Wang, F., H. Liu, W. Zheng, J. Guo, C. Zhang, L. Zhao, H. Zhang, Y. Hu, C. Bai & X. Zhang. (2013). Fully-reversible and semi-reversible coordinative chain transfer polymerizations of 1,3-butadiene with neodymium-based catalytic systems. *Polymer* 54(25):6716-6724. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.10.031>
- Xu, S. H., J. Gu, Y. F. Luo & D. M. Jia. (2012). Effects of partial replacement of silica with surface modified nanocrystalline cellulose on properties of natural rubber nanocomposites. *Express Polymer Letters* 6(1):14-25. <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.3>
- Zhang, C., Y. Dan, J. Peng, L-S. Turng, R. Sabo & C. Clemons. (2014). Thermal and mechanical properties of natural rubber composites reinforced with cellulose nanocrystals from southern pine. *Advances in Polymer Technology* 33(S1):21448, E1-E7. <https://doi.org/10.1002/adv.21448>

2023 TECNOCENCIA CHIHUAHUA

Esta obra está bajo la Licencia Creative Commons Atribución No Comercial 4.0 Internacional.



<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>