



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

**Obtención de poliestireno bimodal por el método de
activación mecanoquímica y su evaluación como
recubrimiento en un sustrato lignocelulósico**

Tesis que presenta

M.C. Milton Jiménez-Francisco

En opción al título de

DOCTOR EN CIENCIAS

(MATERIALES POLIMÉRICOS)

Mérida, Yucatán, a 18 de septiembre de 2020

*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS MATERIALES POLIMÉRICOS*



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **Milton Jiménez-Francisco** “**Obtención de poliestireno bimodal por el método de activación mecanoquímica y su evaluación como recubrimiento en un sustrato lignocelulósico**”, fue realizado en la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., bajo la dirección del Dr. José Gonzalo Carrillo Baeza, y pertenece al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente,



Dra. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 18 de septiembre de 2020.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A.C.

POSGRADO EN CIENCIAS MATERIALES POLIMÉRICOS



DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



M.C. Milton Jiménez Francisco

Mérida, Yucatán, México, a 18 de septiembre de 2020

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca 510862/288875 otorgada en el periodo 01/01/2016-31/12/2019 y que hizo posible la realización de este proyecto doctoral.

Al centro de Investigación Científica de Yucatán A.C. por haberme permitido ser parte de esta comunidad científica y por poner a mi disposición sus instalaciones y personal capacitado para lograr esta importante meta en mi formación académica.

Al Dr. J. Gonzalo Carrillo Baeza por haberme permitido ser parte de su equipo de trabajo, por toda su confianza, apoyo y motivación para lograr este importante objetivo.

A los revisores de este proyecto de tesis, al Dr. Rolando Ríos Soberanis, al Dr. Ricardo Herbé Cruz Estrada, al Dr. Felipe Augusto Carrillo Sánchez y al Dr. Alejandro Ortiz Hernández que han contribuido con sus opiniones y comentarios para garantizar la calidad de este trabajo de investigación.

Al Dr. Edgar García Sánchez y al Dr. José Iván Escalante García, por hacer posible mi estancia en el Laboratorio de Cementos del Centro de Investigación y Estudios Avanzados en Ramos Arizpe, Coahuila. Asimismo, al Dr. L. Alfonso García Cerda por permitirme realizar una estancia en su laboratorio de síntesis de nanomateriales en el Centro de Investigación en Química Aplicada en Saltillo, Coahuila.

Al Dr. Jorge Alonso Uribe Calderón quien amablemente proporcionó los poliestirenos utilizados en este proyecto.

Al Dr. Gonzalo Canché Escamilla quien amablemente proporcionó el R-Limoneno de grado reactivo.

Al Q.I. Santiago Duarte Aranda por el soporte técnico para tomar las micrografías de SEM, al M.C. Juan Francisco Koh Dzul por su apoyo para las caracterizaciones de DMTA y al M.C. José Rodríguez Laviada por su apoyo técnico en las caracterizaciones por ATR-FTIR.

A la Dra. Patricia Quintana por el acceso al Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (LANNBIO) y al Ing. William Javier Cahuich por el soporte técnico para realizar los análisis de XPS.

A mis compañeros de la generación 2013-2015 por su amistad y motivación para continuar juntos este recorrido.

Atentamente

Milton Jiménez Francisco

INDICE

	Pág.
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS	vii
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	ix
GLOSARIO	x
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xiii
INTRODUCCIÓN	1
HIPÓTESIS	5
OBJETIVO GENERAL	5
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
 CAPÍTULO I: ANTECEDENTES	
1.1 El papel en aplicaciones estructurales	6
1.2 Fenómenos de adhesión en interfases papel-recubrimiento	10
1.3 Fenómenos de difusión de recubrimientos en sustratos porosos	12
1.4 Técnicas para medición de adhesión de recubrimientos	13
1.5 Obtención de polímeros con distribución bimodal de pesos moleculares	16
1.6 La degradación mecanoquímica como método de modificación postpolimerización de polímeros	19
1.7 Degradación mecanoquímica de polímeros en estado sólido	22
1.8 Obtención de poliestireno con distribución bimodal de pesos moleculares usando el método de degradación mecanoquímica en estado sólido	23

CAPÍTULO II: MATERIALES Y METODOLOGÍA

2.1 Materiales	26
2.2 Obtención de poliestireno con distribución bimodal de pesos moleculares empleando el método de degradación mecanoquímica en estado sólido	28
2.2.1 Inspección de cambios morfológicos mediante microscopía de barrido electrónico (SEM)	34
2.2.2 Medición de pesos moleculares y distribución de tamaños moleculares mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).	35
2.2.3 Identificación de cambios químicos por espectroscopía de infrarrojo por transformadas de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR)	36
2.2.4 Identificación de cambios químicos por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	36
2.3 Formulación y evaluación de mezclas poliestireno	37
2.3.1 Análisis Térmico-Mecánico-Dinámico (DMTA) de mezclas de poliestireno	38
2.4 Formulación y evaluación de recubrimientos a base de mezclas de poliestireno-limoneno aplicados sobre papel Kraft	38
2.4.1 Aplicación de recubrimientos	38
2.4.2 Medición de grosores y determinación de gramaje	39
2.4.3 Ensayo de adhesión por pelado en T	40
2.4.4 Ensayo de compresión por aplastamiento de anillo (RCT)	41
2.4.5 Ensayo de tensión	41
2.5 Análisis estadístico	42

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Modificación post-polimerización de homopolímeros de estireno en estado sólido libre de solventes	43
3.1.1 Efecto de la molienda mecanoquímica en la morfología de las partículas de poliestireno	43
3.1.2 Efecto de la molienda mecanoquímica en los pesos moleculares y en la distribución de pesos moleculares de homopolímeros de estireno	45
3.1.3 Efecto de la molienda mecanoquímica en la composición química del poliestireno – Análisis por FTIR-ATR	57
3.1.4 Efecto de la molienda mecanoquímica en la composición química del poliestireno – Análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	61
3.2 Evaluación de mezclas de poliestireno - pesos moleculares, distribución de pesos moleculares y propiedades mecanodinámicas.	67
3.3 Evaluación de recubrimientos formulados con mezclas de poliestireno y limoneno aplicados sobre papel Kraft	73
3.3.1 Efecto del recubrimiento sobre el grosor y el gramaje del papel Kraft	73
3.3.2 Efecto de las mezclas de poliestireno sobre la resistencia al pelado en T del recubrimiento a base de poliestireno-limoneno	77
3.3.3 Efecto de las mezclas de poliestireno sobre las propiedades mecánicas a compresión del papel Kraft	83
3.3.4 Efecto de las mezclas de poliestireno sobre las propiedades mecánicas a tensión del papel Kraft	89
CONCLUSIONES	98
RECOMENDACIONES	101
BIBLIOGRAFÍA	103

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
CAPÍTULO I	
Figura 1.1: Arreglos para medir adhesión a) tensión en Z, b) pelado con cilindro rotatorio, c) pelado con rodillos flotantes, d) pelado con rodillos y e) pelado a 90° (http://www.grip.de/).	16
Figura 1.2: a) Curvas de distribución de pesos moleculares para diferentes poliestirenos representativos [124] y b) Formas de distribuciones unimodales y bimodales [125].	17
Figura 1.3: a) Curvas de distribución de pesos moleculares de PEO durante un proceso de degradación en un campo de flujo cruzado (solución acuosa al 0.1% de PEO con $M_w = 1,400,000 \text{ g/mol}$ [36]. b) Curva de distribución de pesos moleculares de PS después de múltiples extrusiones a 240 °C [160].	21
CAPÍTULO II	
Figura 2.1: Rollo y hojas de papel Kraft.	27
Figura 2.2: Diagrama esquemático de un molino de bolas de tipo planetario y del vial de molienda a) vista superior y b) vista de un corte transversal. ω_p y ω_v indican la velocidad angular del disco planetario y del vial de molienda, respectivamente; R_p representa la distancia vectorial desde el centro del disco planetario hasta el centro del vial y R_v representa la distancia desde el centro del vial hasta su periferia [195]	29
Figura 2.3: Proceso de molienda: a) tamaño y morfología inicial de las partículas, b) vial de molienda con las bolas de molienda y c) tamaño y morfología característicos de las partículas después de 180 minutos de molienda.	32
Figura 2.4. Proceso de recuperación y limpieza del polímero después del tratamiento mecanoquímico.	34
Figura 2.5: Preparación de películas de poliestireno para caracterización.	34
Figura 2.6: Esquema de preparación de muestras para un ensayo de pelado en T.	40
Figura 2.7: a) Montaje para un ensayo a compresión por aplastamiento de anillo (RCT) y b) Montaje para un ensayo a tensión.	42
CAPÍTULO III	
Figura 3.1: Micrografías de SEM que muestran la evolución en el tamaño y la forma de las partículas de HMWPS molidas en un molino planetario con $R_p = 150 \text{ mm}$ (Retsch PM400). Los tiempos de molienda están indicados en la parte	

superior y el ambiente de molienda está indicado a la izquierda [SA (Sin agente atrapador de radicales), R-L (R-limoneno como agente atrapador de radicales) y TM (TEMPO como agente atrapador de radicales)]. 44

Figura 3.2: Cromatogramas de GPC del HMWPS molido a diferentes tiempos de molienda en un molino planetario con $R_p = 150 \text{ mm}$ (*Retsch PM400*), usando diferentes ambientes de molienda [SA (Sin agente atrapador de radicales), R-L (R-limoneno como agente atrapador de radicales) y TM (TEMPO como agente atrapador de radicales)]. 45

Figura 3.3: Cromatogramas de GPC del LMWPS molido a diferentes tiempos de molienda en un molino planetario con $R_p = 150 \text{ mm}$ (*Retsch PM400*) y usando diferentes ambientes de molienda [SA (Sin agente atrapador de radicales), R-L (R-limoneno como agente atrapador de radicales) y TM (TEMPO como agente atrapador de radicales)]. 49

Figura 3.4: a) Curvas de distribución de pesos moleculares producidos en la degradación del HMWPS y LMWPS en un molino planetario con $R_p = 150 \text{ mm}$ (*Retsch PM400*) por 180 minutos (la altura de los picos representa el porcentaje de conversión para cada caso). b) Relación del número promedio de fracturas por molécula con respecto al tiempo: valores de Z mayores de 2 se pueden obtener por extrapolación de las rectas de regresión lineal aplicadas. c) Expresiones del decaimiento exponencial del M_n del HMWPS y LMPWS con respecto a los valores de Z , el exponente de e representa la constante cinética de degradación y el término independiente es el peso molecular limitante posible de obtenerse en cada caso. 51

Figura 3.5: Cromatogramas de GPC del a) HMWPS y b) LMWPS molido por 180 minutos en un molino planetario con $R_p = 60.8 \text{ mm}$ (*Fritsch Pulverisette 6*), en diferentes ambientes de molienda y c) Distribución de pesos moleculares del producto de la degradación del HMWPS y LMWPS obtenido por sustracción de los cromatogramas para $t = 0 \text{ minutos}$ y $t = 180 \text{ minutos}$; se indican las colas de altos pesos moleculares generadas posiblemente por injerto y entrecruzamiento de los macroradicales. 54

Figura 3.6: Espectros de ATR-FTIR de a) HMWPS y b) LMWPS molidos por 180 minutos en diferentes ambientes de molienda [SA (Sin agente atrapador de radicales), R-L (R-limoneno como agente atrapador de radicales) y TM (TEMPO como agente atrapador de radicales)]. 59

Figura 3.7: a) Espectros de XPS de barrido amplio del HMWPS molido por 180 minutos en un molino planetario con $R_p = 150 \text{ mm}$ (*Retsch PM400*) en diferentes ambientes de molienda [SA (Sin agente atrapador de radicales), R-L (R-limoneno como agente atrapador de radicales) y TM (TEMPO como agente atrapador de radicales)] y b) Espectro de XPS de alta resolución para el C en el 65

HMWPS molido sin agente atrapador de radicales por 180 minutos, donde se observó el mayor nivel de oxidación.

Figura 3.8: Cromatogramas de GPC que muestran las distribuciones de pesos moleculares de los poliestirenos empleados en las formulaciones. 67

Figura 3.9: Curvas de distribución de pesos moleculares de mezclas de poliestireno. 68

Figura 3.10: Variación del módulo de almacenamiento en función de la temperatura, a frecuencia de 1Hz, del poliestireno de referencia (PSREF) y las mezclas de poliestireno PSMB3070, PSMB4060 y PSMB5050. 70

Figura 3.11: Micrografías de SEM de las superficies (izquierda) y sección transversal (derecha) de a) papel Kraft sin recubrimiento (PK), b) PK+PSREF, c) PK+PSMB3070, d) PK+PSMB4060 y e) PK+PSMB5050. 75

Figura 3.12: Resistencia al pelado en T de diferentes formulaciones de poliestireno-limoneno aplicadas como recubrimiento. 78

Figura 3.13: Modo de fractura en la zona de pelado del papel Kraft recubierto con a) PSREF, b) PSB3070, c) PSB4060 y d) PSB5050. 80

Figura 3.14: Índice de resistencia a compresión de canto del papel Kraft sin recubrimiento (PK), papel Kraft recubierto el poliestireno de referencia (PK+PSREF) y papel Kraft recubierto con diferentes formulaciones de poliestireno. 83

Figura 3.15: Curvas características de carga vs desplazamiento y modos de falla a compresión de papel Kraft con recubrimiento a) PK+PSREF, b) PK+PSMB3070, c) PK+PSMB4060, c) PK+PSMB5050. 86

Figura 3.16: Índice de resistencia a tensión del papel Kraft sin recubrimiento (PK), papel Kraft recubierto con el poliestireno de referencia (PK+PSREF) y del papel Kraft recubierto con las formulaciones de mezclas de poliestireno-limoneno. 89

Figura 3.17: Resistencia a tensión del papel Kraft sin recubrimiento (PK), papel Kraft recubierto con el poliestireno de referencia (PK+PSREF) y del papel Kraft recubierto con las formulaciones de mezclas de poliestireno-limoneno. 91

Figura 3.18: Deformación a la fractura a tensión del papel Kraft sin recubrimiento (PK), papel Kraft recubierto con el poliestireno de referencia (PK+PSREF) y del papel Kraft recubierto con las formulaciones de mezclas de poliestireno-limoneno. 95

LISTA DE TABLAS

Pág.

CAPÍTULO I

CAPÍTULO 2

Tabla 2.1: Especificaciones técnicas del papel Kraft.	27
Tabla 2.2: Variables y niveles del diseño experimental para el estudio de la molienda mecanoquímica de homopolímeros de estireno.	30
Tabla 2.3: Matriz del diseño con valores para cada factor.	31
Tabla 2.4: Parámetros de molienda en molino de bolas de tipo planetario.	33
Tabla 2.5: Composición y peso molecular de las mezclas de poliestireno usadas en la formulación de recubrimientos.	38

CAPÍTULO 3

Tabla 3.1: Pesos moleculares promedios (M_n y M_w) en g/mol, dispersidad (\mathcal{D}) y número de fracturas por molécula (Z) del HMWPS molido en un molino planetario con $R_p = 150 \text{ mm}$ (Retsch PM400) y diferentes ambientes de molienda [SA (Sin agente atrapador de radicales), R-L (R-limoneno como agente atrapador de radicales) y TM (TEMPO como agente atrapador de radicales)].	46
Tabla 3.2: Pesos moleculares promedios (M_n y M_w) en g/mol, dispersidad (\mathcal{D}) y número de fracturas por molécula (Z) del LMWPS molido en un molino con $R_p = 150 \text{ mm}$ (Retsch PM400) y diferentes ambientes de molienda [SA (Sin agente atrapador de radicales), R-L (R-limoneno como agente atrapador de radicales) y TM (TEMPO como agente atrapador de radicales)].	50
Tabla 3.3: Pesos moleculares promedios (M_n y M_w) en g/mol, dispersidad (\mathcal{D}) y número de fracturas por molécula (Z) del HMWPS y LMWPS molidos en un molino con $R_p = 60.8 \text{ mm}$ (Fritsch Pulverisette 6) y diferentes ambientes de molienda [SA (Sin agente atrapador de radicales), R-L (R-limoneno como agente atrapador de radicales) y TM (TEMPO como agente atrapador de radicales)].	55
Tabla 3.4: Composición elemental (% atómico) del poliestireno HMWPS y LMWPS, virgen y molido en un molino planetario con $R_p=150 \text{ mm}$ (Retsch PM400), por 180 minutos en diferentes ambientes de molienda [SA (Sin agente	

atrapador de radicales), R-L (R-limoneno como agente atrapador de radicales) y TM (TEMPO como agente atrapador de radicales)]. 62

Tabla 3.5: Pesos moleculares promedios y dispersidad de las mezclas de poliestirenos. 69

Tabla 3.6: Grosos y gramajes del papel Kraft (PK) con y sin recubrimiento. 73

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

BMWD	Distribución bimodal de pesos moleculares
CSI	Índice de resistencia a compresión
\mathfrak{D}	Dispersidad, también llamado índice de polidispersidad
DMTA	Análisis Térmico Mecánico Dinámico
GPC	Cromatografía de Permeación en Gel
GPPS	Poliestireno de uso general
LMWPS	Poliestireno de bajo peso molecular
HMWPS	Poliestireno de alto peso molecular
MWD	Distribución de pesos moleculares
MP	Molino de bolas de tipo planetario
PSREF	Poliestireno de referencia ($M_w = 234\ 151\ g/mol$, $\mathfrak{D} = 2.61$)
PSMA	Poliestireno A ($M_w = 212\ 221\ g/mol$, $\mathfrak{D} = 2.97$)
PSMB	Poliestireno B ($M_w = 165\ 430\ g/mol$, $\mathfrak{D} = 2.74$)
PSMC	Poliestireno C ($M_w = 129\ 212\ g/mol$, $\mathfrak{D} = 2.86$)
PSMA	Poliestireno de referencia mezclado con el poliestireno A
PSMB	Poliestireno de referencia mezclado con el poliestireno B
PSMC	Poliestireno de referencia mezclado con el poliestireno C
M_n	Peso molecular promedio en número
M_w	Peso molecular promedio en peso
SEM	Microscopía de Barrido Electrónico
TAPPI	Asociación Técnica de la Industria de la Pulpa y Papel
TEMPO	2,2,4,4-tetrametilpiperidina-1-oxilo
ω_p	velocidad angular del plato de molienda
TSI	Índice de Resistencia Tensil
Z	Número de fracturas por molécula

Glosario

Ligante	Polímero o mezcla de polímeros que formarán el recubrimiento posterior al proceso de secado
Mecanoquímica	Área de la química que estudia la inducción de reactividad química (o actividad química) y cambios conformacionales por medio de esfuerzos mecánicos generados por movimientos macroscópicos o cargas mecánicas [152]
Radio de revolución	Distancia entre el eje rotacional del disco planetario y el eje rotacional del vial de molienda.
Revolución	Rotación completa del disco planetario sobre su eje, de aquí se deriva la unidad de revoluciones por minuto.
Recubrimiento no convertible	Recubrimiento que no puede volverse a disolver en la mezcla de solventes con la cual se aplica, debido a que presenta cierto grado de entrecruzamientos químicos.
Vehículo	Fase continua en el cual se encuentra disperso el ligante, en recubrimientos no convertibles el vehículo llega a formar parte del recubrimiento.

RESUMEN

En este trabajo de tesis se estudió el efecto de la distribución de pesos moleculares de homopolímeros de estireno sobre la adherencia de recubrimientos formulados con poliestireno y limoneno. El ajuste sistemático de la curva de distribución de pesos moleculares se realizó con mezclas de poliestirenos de alto y bajo peso molecular. Este estudio ofrece un nuevo enfoque para mejorar la adherencia entre un polímero termoplástico y un sustrato lignocelulósico, así como, para la modificación post-polimerización de un polímero termoplástico.

Para obtener poliestireno con diferentes pesos moleculares se estudió el método de degradación mecanoquímica en estado sólido por molienda en molino de bolas de tipo planetario (MP). Se evaluó el efecto del radio de revolución (R_p), diferentes tiempos de molienda y la adición de atrapadores radicales sobre la forma de la curva de distribución de pesos moleculares de dos poliestirenos con diferentes pesos moleculares iniciales.

Los resultados de cromatografía de permeación en gel (GPC) mostraron que el R_p es una variable con un efecto importante en el porcentaje de degradación y en el mecanismo degradativo. A este respecto, un radio de 150 mm favoreció un mayor porcentaje de degradación, sin reacciones laterales (por ejemplo: entrecruzamiento e injerto), mientras que un radio de 60.8 mm propició una menor conversión, con reacciones laterales. La adición de atrapadores radicales en el ambiente de molienda inhibió las reacciones laterales, lo cual se reflejó en un ajuste más fino de las curvas de distribución de pesos moleculares. El tiempo de molienda fue otra variable, junto con el radio de revolución, que influyó importantemente en el porcentaje de degradación. A este respecto, el porcentaje de cadenas degradadas se incrementó proporcionalmente con respecto al tiempo de molienda. El peso molecular inicial determinó el peso molecular final del polímero con base en el decaimiento exponencial de los pesos moleculares en la degradación mecanoquímica. La dispersidad (\mathcal{D}) inicial de los poliestirenos influyó de forma importante en la visualización de los pesos moleculares producidos en la curva final de distribución de pesos moleculares (MWD).

Los diferentes porcentajes de conversión obtenidos resultaron en lotes de poliestireno con diferentes pesos moleculares, diferentes dispersidades y con distribuciones de pesos

moleculares unimodales y bimodales. Hasta este punto, los resultados obtenidos mostraron que la degradación mecanoquímica de polímeros es un enfoque factible para la modificación post-polimerización de los pesos moleculares y de la curva de distribución de pesos moleculares del poliestireno.

Para variar de forma sistemática los pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares se varió la relación de mezcla de tres poliestirenos de bajo peso molecular, con respecto a un poliestireno de referencia (**PSREF**). El análisis térmico-mecánico-dinámico (DMTA) reveló que las mezclas formuladas en relación 40:60 y 50:50 p/p exhibieron valores menores de T_g y menor módulo (E') comparadas con el **PSREF**, mientras que las mezclas formuladas en relación 30:70 p/p presentaron una mayor T_g y mayor módulo, comparadas con el **PSREF**.

Los recubrimientos a base de poliestireno se formularon en solución con limoneno en una relación 1:4 p/p (polímero/solvente) y se aplicaron sobre un papel Kraft. La resistencia adhesiva de los recubrimientos se evaluó utilizando un ensayo de pelado en T. El recubrimiento formulado con el **PSREF** presentó una resistencia al pelado de 93±6 N/m, las mezclas preparadas en relación 30:70 p/p presentaron igual resistencia adhesiva que el **PSREF**. Las mezclas preparadas en relación 40:60 p/p mostraron hasta un 50% mayor resistencia al pelado comparado con el **PSREF**. Las mezclas preparadas en relación 50:50 p/p exhibieron solo un 16% mayor resistencia al pelado con respecto al **PSREF**.

Los resultados del ensayo a compresión en canto, tensión longitudinal y DMTA de las mezclas de poliestireno indicaron que el comportamiento mecánico del papel Kraft recubierto se vio influenciado mayormente por las propiedades mecanodinámicas de las mezclas y por el efecto plastificante del solvente empleado y en menor medida por la adhesión. Los recubrimientos formulados con las mezclas 30:70 p/p mejoraron hasta en un 70% el índice de resistencia a compresión y hasta en un 100% la resistencia tensil del papel Kraft. El índice de resistencia tensil (TSI) reveló que la formulación de recubrimientos de poliestireno con limoneno afecta ligeramente los enlaces interfibrilares en el papel Kraft.

ABSTRACT

In this work, the effect of polystyrene molecular weights distribution on the adhesion of polystyrene-based coating was studied through the systematic change of the molecular weight's distribution using blends of low and high molecular weight polystyrene. This study shows a new approach to improve the adhesion of thermoplastic polymers on a lignocellulosic substrate.

Mechanochemical degradation technology in solid state using planetary ball (PM) milling technique was studied to modify styrene homopolymers (PS) in order to obtain PS with different molecular weights. The effect of revolution radius (R_p) of the PM, milling time and added radical scavengers on the shape of the molecular weight distributions (MWD) of two PS with different initial molecular weight were studied.

Gel permeation chromatography (GPC) results analysis showed that the R_p of the planetary mill is a parameter with a significant effect on the percentage of degradation and degradation mechanism. In this regard, a $R_p = 150 \text{ mm}$ favors a higher number of fractures per molecule without side reactions (i.e. cross-links and grafting) and a higher percentage of degraded chains, meanwhile, a $R_p = 60.8 \text{ mm}$ favors a lower number of fractures per molecule with side reactions and a lower percentage of degraded chains. The added radical scavengers in the milling conditions, an approach also known as liquid assisted grinding (LAG), suppressed the side reactions which was reflected as a fine tuning of the molecular weight distributions.

The milling time was another variable, along with the revolution radius, that had a significant influence in the percentage of degradation. In this context, the percentage of degraded chains was increased proportionally regarding the milling time.

The initial molecular weight defined the final molecular weight at a given time, in agreement with the exponential decay of molecular weights reported for the mechanochemical degradation. The initial dispersity (\mathfrak{D}) showed a significant effect in the resolution of the produced chains in the final molecular weight distribution (MWD).

Variations in the percentage of chains degradation resulted in batches of polystyrene with different average molecular weights, dispersities, and MWD that ranged from unimodal to bimodal. To this point, the results showed that the mechanochemical degradation is a feasible approach for the post-polymerization modification of polystyrene's MWD.

Molecular weight and MWD of the polystyrene were varied systematically by changing the mixing ratio of three polystyrenes with low molecular weights with respect to a reference polystyrene (**PSREF**). Dynamical-Mechanical-Thermal Analysis (DMTA) revealed that polystyrenes prepared with 40:60 and 50:50 wt/wt mixing ratio exhibited lower T_g values and lower modulus (E') when compared with the **PSREF**, meanwhile the polystyrenes prepared with 30:70 wt/wt mixing ratio presented higher T_g and E' values, when compared with the **PSREF**.

Polystyrene based coatings were formulated in solution with limonene at a mixing ratio of 1:4 wt/wt (polymer/solvent) and applied as coatings on a Kraft paper. The coatings adhesive strength was evaluated using a T-peel test. The **PSREF**-based coating exhibited a peel strength of 93±6 N/m. The mixtures prepared with 30:70 wt/wt mixing ratio did not show differences in the peel strength when compared with the **PSREF**-based coating. The mixtures prepared with 40:60 wt/wt mixing ratio showed up to 50% higher adhesive strength when compared with the **PSREF**-based coating. The mixtures prepared with 50:50 wt/wt mixing ratio showed an increment of only 16% in the peel-strength when compared with the **PSREF**-based coating.

The compression, tensile, and DMTA test results indicated that the mechanical behavior of coated Kraft paper were more influenced by the mechano-dynamical properties of PS mixtures and the plasticizing effect of limonene, and in lesser degree by the coatings adhesion. Coatings formulated with the 30:70 wt/wt mixing ratio showed improvement of the compressive strength index (68%) and tensile strength (100%) of Kraft paper. The tensile strength index (TSI) of coated Kraft paper revealed that polystyrene-limonene based coatings slightly affected the interfibrillar bonds in the paper structure.

INTRODUCCIÓN

La distribución de pesos moleculares de un polímero es una propiedad que tiene una gran influencia en otras propiedades físicas [1], fisicoquímicas [2], reológicas [3, 4], mecánicas [5], de procesabilidad [6] y hasta en las propiedades macroscópicas de adhesión [7, 8]. En este contexto, el impacto de la curva de distribución de pesos moleculares en diferentes propiedades muestra que es posible controlar las propiedades de un polímero ajustando la curva de distribución, sin necesidad de recurrir a modificaciones químicas [9].

El uso de distribuciones bimodales, ya sean de tipo simétricas, desplazadas a la izquierda o desplazadas a la derecha, representan las formas más comunes de distribuciones para controlar las propiedades reológicas y mecánicas de forma simultánea [1, 3, 4, 10, 11]. Esto se debe al hecho de que la fracción de bajos pesos moleculares controla las propiedades reológicas, mientras que la fracción de altos pesos moleculares controla las propiedades mecánicas [3].

Estudios sobre dinámica molecular hallados en la literatura reportan que cuando se incorpora una fracción de bajo peso molecular en la formulación de un polímero amorfo, los segmentos de menor tamaño tienden a experimentar cierta segregación hacia las interfases y/o superficies libres [12, 13]. Conjuntamente, este incremento en la concentración de segmentos de bajo peso molecular en el volumen del polímero condiciona a que existan variaciones en su transición vítrea [14, 15]. Además, como resultado de este enriquecimiento de terminales de cadena, también se reporta una disminución de la tensión superficial del polímero [8].

En el ámbito de los recubrimientos termoplásticos, los pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares del ligante (polímero) definen propiedades fundamentales de la formulación, por ejemplo, la mojabilidad, la viscosidad, el contenido de sólidos, la capacidad de nivelación, la adhesión y la calidad del recubrimiento (en términos de resistencia química y mecánica) [16].

Existen algunos estudios que tratan sobre el uso del poliestireno reciclado en la formulación de recubrimientos [17–21] y adhesivos [22] para sustratos lignocelulósicos, así como en la

preparación de materiales compuestos reforzados con fibras naturales [23, 24]. Dichos estudios han mostrado el extenso potencial del polímero reciclado en tales aplicaciones.

Sin embargo, un problema común en estas aplicaciones reside en una pobre adhesión interfacial entre el poliestireno y el material lignocelulósico, el cual es atribuido a la diferente naturaleza química de ambos componentes. Con el fin de sobrellevar tales desventajas, generalmente se emplean poliestirenos injertados con anhídrido maleico y/o se realizan tratamientos químicos al material lignocelulósico.

Este trabajo de tesis muestra un enfoque diferente para mejorar la adhesión entre un polímero termoplástico y un material lignocelulósico y corresponde a un estudio experimental para evaluar el efecto de la distribución de pesos moleculares sobre la adherencia de homopolímeros de estireno cuando estos son aplicados como recubrimiento sobre un sustrato lignocelulósico.

Este trabajo abarca desde la obtención de poliestireno con diferentes pesos moleculares; hasta la evaluación de mezclas de poliestireno con diferentes pesos moleculares formuladas como recubrimientos. Se evaluó el efecto de las relaciones de mezclas y el peso molecular del poliestireno sobre la adhesión y sobre las propiedades mecánicas de un papel Kraft.

En la literatura se encuentran reportes de algunos métodos que han ganado importancia sobre la obtención de polímeros con distribuciones bimodales. Estos métodos se basan en la manipulación de ciertas variables durante la síntesis química [25–30] o bien, en el mezclado en fundido o en solución de diferentes distribuciones obtenidas por separado [10, 11, 30]. Asimismo, diferentes trabajos reportados por Casale [31, 32], Oprea [33, 34], y Boulatov [35] han mostrado que mediante el método de activación mecanoquímica también es posible modificar la distribución de pesos moleculares de un polímero.

A este respecto, Odell [36, 37] reportó la obtención de distribuciones bimodales de poliestireno y poli(óxido de etileno) durante la degradación de soluciones sometidas a un campo de flujo en estado pseudoestacionario. El autor reporta que la bimodalidad se vio

favorecida por la geometría centrosimétrica del campo de flujo aplicado y las reducidas concentraciones que contribuyen en las extensiones moleculares.

Price y Smith [38–40] reportaron la obtención de distribuciones bimodales de poliestireno durante la degradación por ultrasonicación de soluciones diluidas. Los autores establecieron que la bimodalidad es el resultado de la escisión centrosimétrica que experimentan las cadenas poliméricas durante el proceso de cavitación. Además, el porcentaje de escisiones se vio favorecido por soluciones diluidas y altas intensidades de ultrasonido.

Fukunaga y Kimura [41] reportaron la obtención de distribuciones bimodales de poliestireno durante la degradación del polímero por molienda mecánica en molino de bolas de tipo planetario y describieron la obtención de la bimodalidad como el resultado de la escisión de las cadenas poliméricas en segmentos de cadenas cortas. Los autores [41] establecieron que hay una alta probabilidad de que las escisiones hayan ocurrido en los puntos de enredamientos de las cadenas poliméricas. En este estudio [41], tiempos de molienda de hasta 400 horas fueron necesarias para la visualización de una bimodalidad en la curva de distribución.

Smith-Naake y colaboradores [42–45] reportaron la obtención de distribuciones bimodales de poli(estireno-acrilonitrilo), los autores mencionan que la obtención de una distribución bimodal se vio favorecida cuando se usaron bolas de molienda de 3 mm de diámetro. Los autores [42–45] también propusieron utilizar una relación desfavorable entre el tamaño de las bolas de molienda y el tamaño de las partículas al inicio de la molienda, o la molienda en medio líquido (no solvente), como estrategias para lograr distribuciones bimodales. Sin embargo, no reportaron la obtención de distribuciones bimodales de poliestireno empleando estas estrategias de molienda.

En un estudio más reciente, Ravishankar y colaboradores [46] reportaron el modelado de la degradación mecanoquímica de diferentes polímeros utilizando un molino de rodillos de baja energía con reducidas velocidades de corte. Los autores [46] establecieron que la forma final de la curva de distribución de pesos moleculares se encuentra en función del porcentaje de escisión de cadenas en el proceso degradativo y se ve influenciado por la dispersidad inicial

del polímero. Sin embargo, en los resultados experimentales no sustentan la obtención de distribuciones bimodales utilizando esta técnica.

Un enfoque práctico como la degradación mecanoquímica en un molino de bolas planetario brinda la posibilidad de acceder a una distribución arbitraria de longitudes de cadena. Esto presenta ventajas significativas para utilizar completamente la forma de la distribución de pesos moleculares con el fin de controlar las propiedades del polímero. A diferencia de los estudios mencionados anteriormente, donde el tiempo de molienda era de hasta 400 horas, o involucraba el uso de un equipo de molienda específico, soluciones diluidas, pequeña cantidad de material procesado o parámetros de molienda no especificados; este estudio proporciona un enfoque fácil de seguir y factible para el ajuste fino de la distribución de tamaños moleculares de poliestireno, como un polímero modelo.

En este contexto, la degradación mecanoquímica de polímeros representa un método de modificación post-polimerización con un mecanismo de activación altamente selectivo y ofrece la posibilidad de modificar los pesos moleculares de polímeros comerciales o polímeros reciclados con el fin de impartir nuevas propiedades. Esto es muy importante en la economía circular de los materiales poliméricos porque permitiría la reincorporación de los polímeros reciclados hacia nuevas aplicaciones.

Poliestirenos con bajos pesos moleculares o con distribuciones bimodales de pesos moleculares, tienen un amplio potencial de aplicación en la formulación de adhesivos y recubrimientos [47].

El interés de usar el método de degradación mecanoquímica en este trabajo de tesis fue para obtener lotes de poliestireno, con diferentes pesos moleculares al poliestireno original, que fueron utilizados en la preparación de mezclas de poliestireno y posteriormente evaluados en la formulación de recubrimientos.

HIPÓTESIS

La formulación de un recubrimiento a base de poliestireno con distribución bimodal de pesos moleculares puede mejorar la adherencia del polímero sobre un papel Kraft, debido a que la fracción con bajo peso molecular puede incrementar la fisorción del polímero en la estructura fibrosa del papel favoreciendo también el anclaje mecánico del recubrimiento. Este tipo de interacción puede mejorar las propiedades mecánicas del papel y reducir las fallas por delaminación del recubrimiento.

OBJETIVO GENERAL

Obtener un poliestireno bimodal empleando el método de activación mecanoquímica y evaluar su efecto en la adherencia y en las propiedades mecánicas de un papel Kraft cuando es aplicado como recubrimiento.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Estudiar el método de degradación mecanoquímica en estado sólido para la obtención de poliestireno de bajo peso molecular.
- II. Evaluar el efecto de diferentes mezclas de poliestireno modificado mecanoquímicamente y poliestireno sin modificar, en la obtención de poliestireno con distribución bimodal.
- III. Evaluar el efecto de un recubrimiento a base de poliestireno bimodal vs poliestireno unimodal en el grado de penetración y adhesión del polímero en la estructura de un papel Kraft.
- IV. Evaluar el efecto de un recubrimiento de poliestireno bimodal vs poliestireno unimodal en las propiedades mecánicas a tensión longitudinal y compresión en canto del papel Kraft recubierto.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 El papel en aplicaciones estructurales

El papel y el cartón son materiales lignocelulósicos con potencial aplicación como elementos estructurales debido a que pueden ser diseñados como láminas simples o multilaminados para obtener estructuras con alta rigidez y resistencia [48]. Además, presentan un bajo costo, son ambientalmente amigables y tienen buena disponibilidad comercial [49]. También son reciclables y fácil de manejar para su transporte y almacenamiento [50].

Aunque el papel y el cartón presentan un uso extendido en la industria de embalaje, pocas son las aplicaciones con fines estructurales, ejemplos de ello se encuentra en la construcción de paredes falsas, puertas, muebles, estructuras verticales de uso temporal y moldes para contención de hormigón [51, 52].

Actualmente, las investigaciones sobre el cartón como material estructural han tenido un marcado desarrollo en el Departamento del Cartón en la Arquitectura Técnica e Ingeniería Estructural (CATSE) del Instituto Federal Suizo de Tecnología (ETH – Zurich). En esta institución, un equipo de ingenieros ha ensayado y modelado varios prototipos de construcciones a base de cartón, demostrando que la resistencia mecánica y estabilidad del cartón es sobresaliente para su aplicación como material estructural [53–55].

Este grupo de investigadores [53–55] ha demostrado que estructuras prefabricadas a base de cartón muestran desempeños físicos y mecánicos muy prometedores para ser usados como elementos de construcción, secciones en forma de L y T, formas estructurales como arcos y armazones, columnas, vigas y paredes. Sin embargo, resaltan la necesidad de estandarizar las propiedades mecánicas que debe cumplir este material cuando es utilizado como elemento estructural. Así como, incrementar la resistencia del cartón ante la absorción de humedad.

En el Departamento de Tecnología de la Construcción, de la Facultad de Arquitectura en la Universidad Técnica de Delft (TU Delft), de los Países Bajos, un grupo de investigadores también ha estado realizando investigaciones teóricas y experimentales para desarrollar y

ensayar estructuras de cartón, establecer formas de conexión y ensamblaje de componentes estructurales [51].

Los resultados obtenidos por este grupo de investigadores [51] resalta la necesidad de mejorar la rigidez del cartón para su empleo en la fabricación de formas estructurales, la necesidad de proveer una mayor resistencia a la absorción de humedad y el empleo de adhesivos que permitan una mayor estabilidad en el ensamblaje de estas estructuras.

Con relación a lo arriba mencionado, se sabe que las propiedades físicas y mecánicas de papeles y cartones se ven drásticamente afectados cuando son expuestos a un ambiente con alta humedad relativa [56, 57], cuando entran en contacto con líquidos [58] o cuando son sujetos a grandes cambios de temperatura [59, 60]. Asimismo, al ser materiales lignocelulósicos, también son susceptibles al ataque de insectos y microorganismos [17].

En ese contexto, los papeles y cartones generalmente son recubiertos con polímeros termoplásticos, termofijos [58] y/o polímeros biobasados [49, 61] para proteger su integridad estructural y modificar sus propiedades de barrera (i.e. permeabilidad al oxígeno, vapor de agua y oxígeno) en aplicaciones de embalaje [58, 62]; asimismo, para impartir algunas propiedades funcionales y para mejorar su desempeño de impresión [63, 64]. Sin embargo, como elementos estructurales, los papeles y cartones deben cumplir requerimientos de aislamiento térmico y acústico, resistencia a compresión, rigidez, resistencia a la absorción de agua y reciclabilidad [65–67].

A este respecto, algunos estudios han reportado la formulación de diferentes recubrimientos para reducir la capacidad de absorción de agua, para mejorar la estabilidad térmica, para mejorar la resistencia mecánica e impartir resistencia a la ignición [66, 68–70]. Con relación a ello, Kadir y colaboradores [71] reportaron que el grosor de un papel recubierto es un parámetro importante para la absorción de energía y resistencia a compresión en una configuración estructural. Othman y colaboradores [72] reportaron que la naturaleza química y la rigidez mecánica del recubrimiento determina la resistencia a compresión de un núcleo tipo panal hecho con papel Kraft.

El poliestireno es un polímero termoplástico que se usa extensivamente en su forma espumada como artículos de un solo uso en embalajes y contenedores para alimentos y bebidas, debido a su baja densidad, propiedades inocuas y baja conductividad térmica. Existen algunos estudios que tratan sobre el uso del poliestireno en la formulación de recubrimientos para sustratos lignocelulósicos [17–21].

Laguna-Camacho y colaboradores [20] estudiaron la formulación de un recubrimiento a base de poliestireno en solución con una mezcla de acetato de etilo y acetona aplicado en un sustrato lignocelulósico. Los autores evaluaron la resistencia a la abrasión del recubrimiento y reportan que este experimenta un mecanismo de fractura frágil con desprendimiento y grietas radiales en la zona de impacto de las partículas abrasivas. Esto sugiere la necesidad de mejorar la tenacidad y la adhesión del recubrimiento.

Jiménez-Francisco y colaboradores [18] reportaron el estudio de un recubrimiento a base de poliestireno en solución con limoneno aplicado sobre un papel Kraft. Los autores [18] señalan que la resistencia tensil y la resistencia a compresión en canto de un papel Kraft muestran una dependencia con respecto al grosor y al gramaje del recubrimiento hasta un cierto límite, después del cual, tales propiedades se estabilizan. Los resultados reportados indican claramente la necesidad de mejorar las propiedades mecánicas del polímero para poder reducir el gramaje del recubrimiento aplicado.

En un estudio diferente, Jiménez-Francisco y colaboradores [17] reportaron la evaluación de la resistencia a la absorción de agua y al ataque de termitas del papel Kraft recubierto con la formulación de poliestireno-limoneno, se menciona que este recubrimiento imparte mejores propiedades de resistencia a la absorción de agua y buena resistencia al ataque de termitas, comparado con recubrimientos comerciales. En un trabajo reportado por Lopes y Botaro [21] también se menciona la evaluación de un recubrimiento formulado con poliestireno y acetona aplicado sobre un sustrato lignocelulósico. Los autores [21] señalan que el poliestireno reduce la absorción de agua e inhibe la formación de hongos en el sustrato. Dichos estudios indican que los recubrimientos basados en poliestireno también imparten buenas propiedades de barrera y protección.

En un trabajo más reciente, Jiménez-Francisco y colaboradores [19] reportaron el efecto de las propiedades mecánicas de recubrimientos base aceite, base solvente, base agua y su relación con las propiedades mecánicas de un papel Kraft recubierto. Los autores [19] señalan que el solvente utilizado (limoneno) imparte plastificación en el recubrimiento, lo cual favorece las propiedades mecánicas tensiles. Asimismo, se menciona que las propiedades sobresalientes a compresión del papel Kraft recubierto con poliestireno-limoneno puede ser explicado por el mecanismo de doblamiento y aplastamiento observados durante el ensayo de compresión en canto.

En los estudios arriba mencionados, los autores [17, 18, 19] mostraron una delaminación del recubrimiento durante el ensayo de compresión por aplastamiento de anillo (RCT) y lo relacionaron con el grosor del recubrimiento y con el mecanismo de doblamiento y aplastamiento del papel recubierto ante cargas de compresión en canto. Este tipo de falla fue atribuido al tipo de adhesión que experimenta el poliestireno en el papel, como consecuencia de su naturaleza química y sus altos pesos moleculares [73, 74]. En vista de que no se evaluó el grado de adhesión de los recubrimientos, dichos resultados justifican la necesidad de una mayor investigación para mejorar las propiedades de adherencia del poliestireno y de sus propiedades mecánicas.

Por otra parte, pocos ejemplos de aplicaciones del cartón en la construcción han sobrepasado el hecho de ser solamente prototipos o estructuras temporales, entre ellos se pueden nombrar:

- La construcción de una iglesia anglicana en Nueva Zelanda diseñada por el arquitecto Shigeru Ban para reemplazar una catedral gótica que fue destruida por el terremoto de magnitud 6.3 R ocurrido en el 2011 [75].
- La construcción de la escuela primaria “Westborough” ubicada en Westcliff-on-Sea, Essex, Reino Unido, proyecto diseñado por el grupo de arquitectos Cottrell & Vermeulen en 2001 [76].
- La casa de cartón (The cardboard house), proyecto diseñado por los arquitectos Stutchbury & Pape en asociación con la Universidad de Sídney, Australia en el 2004;

este consistió en la construcción de seis casas prefabricadas para una exhibición titulada “La casa del futuro” [77].

Una revisión más extensa de las aplicaciones del cartón en la arquitectura ha sido llevada a cabo por Van-Dooren [51] y Shigeru Ban [78].

1.2 Fenómenos de adhesión en interfases papel-recubrimiento

Existen dos factores que influyen en mayor medida en las propiedades macroscópicas de los recubrimientos. Primero, la naturaleza química de las resinas utilizadas y segundo, la forma de interacción o adhesión que es capaz de desarrollar la resina con el sustrato [16, 79, 80].

A este respecto, en un trabajo reportado por Müller [81] se menciona los diferentes factores que influyen en el tipo y calidad de la adhesión y que advierten de la intrincada relación de las diferentes variables que hay que tomar en cuenta en la formulación de recubrimientos. Descripciones detalladas de las diferentes formas de adhesión se encuentran mencionadas extensamente en los trabajos de da-Silva y colaboradores [82, 83].

Con relación a lo anterior, Kuusipalo y Savolainen [84] señalan que, en el tratamiento de papeles y cartones con polipropileno y polietileno de baja densidad, dos polímeros ampliamente usados para recubrimientos extruidos, la adhesión se encuentra definida por el anclaje mecánico del polímero en la estructura fibrosa del papel. En este sentido, la presencia de poros, rugosidad y la energía superficial del sustrato y del recubrimiento son variables de gran relevancia [84–86].

Por otra parte, se ha identificado que la adhesión de los sistemas de recubrimientos base aceite se ven mejoradas debido al fenómeno de absorción o penetración que experimenta el recubrimiento en la estructura del sustrato [87]. La fase continua (vehículo) de estos recubrimientos son aceites naturales con cierto grado de insaturación y bajos pesos moleculares capaces de experimentar entrecruzamiento en presencia de oxígeno, proceso que se ve acelerado en presencia de un catalizador [88]. En este sentido, los tamaños moleculares, la viscosidad y la cinética de secado, desempeñan un papel muy importante.

Asimismo, se encuentra reportado que componentes de bajos pesos moleculares con grupos funcionales ácidos, la distribución de tamaños de partículas y la Tg del ligante desempeñan un papel importante en la formulación de recubrimientos base agua [89, 90]. En este sentido, la naturaleza química y las propiedades mecánicas del recubrimiento son variables de gran relevancia.

Además de los factores mencionados, existen otras variables que se pueden clasificar con relación al sustrato, al recubrimiento o a la técnica de aplicación [86, 91–94].

Relacionados con el sustrato - la porosidad, irregularidad superficial, energía superficial, permeabilidad, tamaño de poros, geometría de poros, entre otros.

Relacionados con el recubrimiento – la mojabilidad, concentración de la disolución (contenido de sólidos), velocidad de secado, velocidad de difusión del solvente en el sustrato, por mencionar algunos.

Relacionados con la técnica de aplicación– Presión, temperatura y dirección de flujo.

En este contexto, numerosos estudios han ofrecido opciones para mejorar el grado de adhesión entre un polímero termoplástico y un sustrato lignocelulósico. Estos pueden agruparse como modificadores del polímero o modificadores del sustrato.

Para la modificación del polímero se ha empleado la adición de agentes compatibilizantes, por ejemplo: oligómeros de poli(estireno-g-anhídrido maleico), poli(estireno-co-anhídrido maleico), poli(estireno-g-acrilonitrilo) [95, 96]. Otra alternativa es la modificación química del polímero mediante la adición de grupos funcionales polares [97–100].

Para la modificación del sustrato lignocelulósico, se han utilizado tratamientos con flama, ozono o corona [101–103]. De igual manera se menciona el uso de homopolímeros y copolímeros de bajo peso molecular (primarios) para compatibilizar la superficie del material lignocelulósico con el recubrimiento. Sin embargo, la aplicación de estas técnicas demanda el uso de superficies libres de impurezas para ser efectivos. A este respecto, los papeles y cartones comerciales están fabricados de una mezcla de fibras lignocelulósicas donde el 90% de las fibras que lo componen provienen del reciclado de papeles y cartones [104] y contienen

ciertos aditivos y materia residual que haría inviable la aplicación de las técnicas de modificación de superficie.

Asimismo, la aplicación de un recubrimiento formulado con poliestireno y limoneno obedece a una estrategia de reciclaje químico con solvente (limoneno) de piezas de poliestireno espumado de post-consumo y post-comercialización. En este sentido, la modificación del polímero representa la mejor opción.

1.3 Fenómeno de difusión de recubrimientos en sustratos porosos

La permeabilidad de los sustratos lignocelulósicos es una característica que influye significativamente en la penetración de diferentes tipos de líquidos durante los procesos de aplicación de recubrimientos y en la adhesión de recubrimientos [105]. A este respecto, se encuentran en la literatura diferentes teorías de difusión en sustratos porosos [105–107] que relacionan convenientemente la profundidad de penetración o absorción de un fluido en función de la geometría y permeabilidad del sustrato, del método de impregnación y de las propiedades fisicoquímicas del fluido.

Dado que la geometría y la permeabilidad del papel Kraft son parámetros fijos, las propiedades fisicoquímicas y el método de impregnación son los únicos factores que pueden ser manipulados para controlar la retención del recubrimiento.

Con relación al párrafo anterior, la aplicación con brocha, esparido o inmersión, a presión atmosférica, son técnicas donde la presión capilar es fundamental para que el líquido fluya a través de los poros del sustrato. La aplicación con vacío, laminación o impregnación con presión, son técnicas donde el gradiente de presión creada acelera significativamente el flujo del fluido a través de la estructura del sustrato; la remoción del aire de la estructura del sustrato también facilita el transporte del fluido.

Tomando en cuenta que la retención de un recubrimiento depende visualmente de su viscosidad, el cual a su vez depende del peso molecular relativo del polímero (tamaño molecular) y de la concentración de este en la disolución [108, 109], se afirma que: la penetración de un recubrimiento disminuye cuando la viscosidad del recubrimiento se

mantiene constante y se incrementa el peso molecular del polímero. O bien, la penetración de un recubrimiento se incrementa con la disminución de su viscosidad.

Lo anterior es fácil de corroborar cuando se disminuye la concentración de una solución, o cuando se emplean diluyentes para la reducción de viscosidad.

Cabe mencionar que, en el caso de la impregnación, la cual se basa en la acción capilar, la penetración del recubrimiento también se ve influenciada por la polaridad de la solución. En el caso de las maderas y papeles, se encuentra reportado que estas son más permeables a solventes no polares que a solventes polares [108].

El solvente empleado (limoneno), la técnica de aplicación y la concentración de la solución de poliestireno vs limoneno fueron definidos en estudios previos [17–19]. A este respecto, se reportó que el limoneno es un solvente fuerte para el PS y que no ocasiona degradación del polímero. Asimismo, el uso del método de brochado para la aplicación de una solución de poliestireno-limoneno resultó en el uso de menos solvente y un tiempo de secado más corto. También, en el estudio de soluciones de poliestireno-limoneno con diferentes concentraciones se reportó que una concentración al 20% de poliestireno presenta características adecuadas de viscosidad, retención y nivelación del polímero en la superficie del sustrato [17–19].

Como parte de una investigación más amplia, este trabajo se enfoca en estudiar mezclas de poliestireno con diferentes pesos moleculares sobre la adhesión de los recubrimientos formulados con este polímero. Para este fin, un tema abordado en este proyecto de tesis fue la modificación de los pesos moleculares y de la curva de distribución de pesos moleculares de poliestirenos comerciales mediante una técnica poco convencional: la degradación mecanoquímica.

1.4 Técnicas para medición de adhesión de recubrimientos

Para evaluar la adhesión de recubrimientos en sustratos lignocelulósicos generalmente se emplean una combinación de técnicas cualitativas y cuantitativas. También se han evaluado métodos teóricos usando modelos de la estructura del material lignocelulósico con formas

definidas del sistema poroso [110]. Sin embargo, debido a que el proceso de penetración del recubrimiento ocurre en condiciones diferentes (por ejemplo: el papel presenta una estructura heterogénea, interacciones fisicoquímicas entre el sustrato y el recubrimiento, etc.) el comportamiento teórico del recubrimiento descrito con los diferentes modelos matemáticos difiere mucho del comportamiento real. Por lo tanto, es necesario utilizar técnicas experimentales que permitan la inspección y/o cuantificación del recubrimiento dentro de la estructura del sustrato.

Las técnicas cualitativas comúnmente utilizadas consisten en la inspección de la distribución del recubrimiento en la dirección radial y tangencial de la estructura de un sustrato. Entre ellos se encuentran: el análisis por energía dispersiva de rayos X, microscopía de fluorescencia [111], tomografía de rayos X [94], microscopía confocal de barrido láser [112], microscopía correlativa y microscopía de barrido electrónico con modo de imagen de electrones retrodispersados [92, 105].

En la utilización de estas técnicas, la formulación del recubrimiento debe ser modificada con la sustitución de un compuesto detectable (tetraóxido de osmio), o la adición de un pigmento fluorescente al polímero (rodamina B), lo cual puede en algunas ocasiones resultar costoso y alterar las características físicas y químicas del recubrimiento a ser evaluado [112].

Por otra parte, la evaluación cuantitativa de la adhesión de un recubrimiento consiste en usar ensayos mecánicos. Una revisión de los diferentes métodos de ensayo de adhesión que incluyen pelado, tensión en z, rayado, flexión en cuatro puntos, entre otros, han sido publicados recientemente por Lacombe [113] y Chen [114]. La aplicación de estas técnicas depende de los requerimientos con los cuales fueron diseñados los recubrimientos, es decir, si son recubrimientos rígidos, recubrimientos flexibles, sustratos rígidos o sustratos flexibles.

También existen técnicas para medir adhesión de forma no destructiva, entre ellas se pueden mencionar la técnica de emisión acústica, espectroscopía de impedancia electroquímica, espectroscopía de impedancia electroquímica localizada, la interferometría electrónica de patrones de moteado, microscopía de barrido acústico, microscopía de fuerza ultrasónica,

termografía, microscopía de barrido de sondas Kelvin, indentación y abrasión, entre otras [115].

Una técnica ampliamente utilizada por su simplicidad y versatilidad para medir adhesión de recubrimientos es el método pelado de un corte enrejado usando una cinta adhesiva, el cual se encuentra descrito en las normas ASTM D 3359 [116] e ISO 2409 [117]. Sin embargo, la técnica de hacer un corte cruzado en la película de recubrimiento puede ser adecuado para sustratos metálicos y recubrimientos flexibles, pero cuando el recubrimiento es aplicado en sustratos lignocelulósicos, el proceso puede llevar a una indicación errónea de pobre adhesión debido a la compleja región interfacial entre recubrimiento y sustrato.

Otra técnica comúnmente utilizada para medir adhesión de recubrimientos es el ensayo a tensión en el eje perpendicular al plano de la unión recubrimiento/sustrato, también conocido como ensayo a tensión en el eje z (ver **Figura 1.1a**). Esta técnica permite determinar la adhesión de una capa o múltiples capas de recubrimiento sobre diferentes tipos de sustratos. Variaciones de la técnica se pueden encontrar en las normas ASTM D5179 [118], ASTM D4541 [119] e ISO 4624 [120]. Una limitación de este método es la resistencia de la unión adhesiva entre la muestra y el dispositivo, por ello se recomienda especial atención en el ensamble de la muestra [113].

Otra forma de medir adhesión es empleando el método de pelado. Este método utiliza diferentes arreglos de pelado dependiendo del tipo de material y ángulo de pelado (ver **Figura 1.1b-e**). Este método permite medir la resistencia adhesiva entre superficies laminadas, películas, recubrimientos, así como de otras estructuras. Variaciones de este método se encuentran establecidos en las normas ISO 4578 [121], ASTM D1876 [122], ASTM D3167 [123], ASTM D6252 [124], ASTM D903 [125], DIN EN 1464 [126].

El análisis de los datos es prácticamente el mismo y requiere un valor promedio de los primeros 5 valores máximos de carga aplicada sobre una distancia definida de pelado y es expresado con respecto al ancho de la muestra [127].

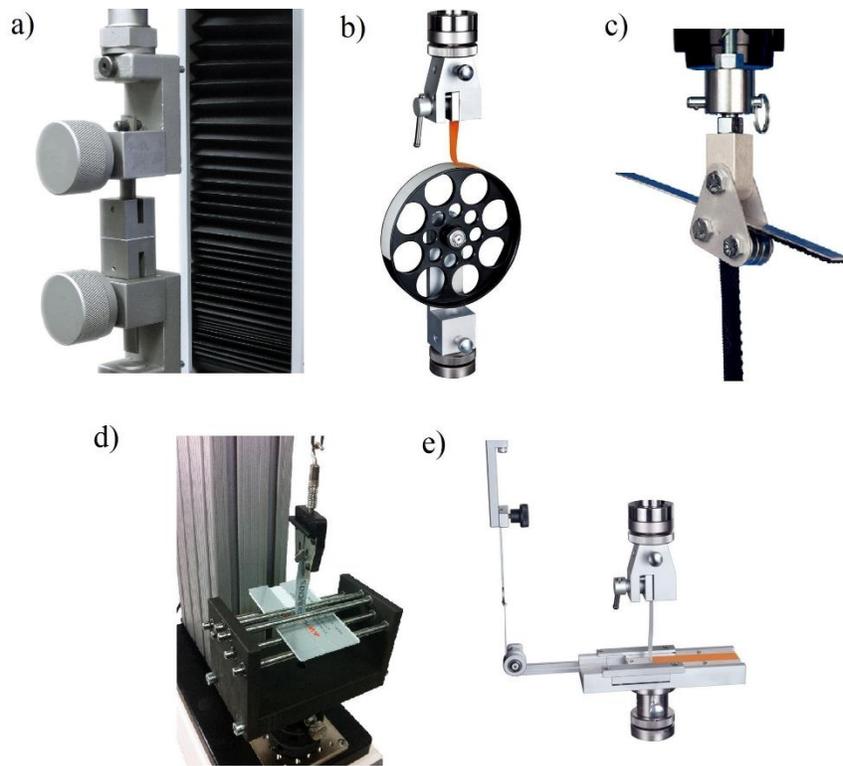


Figura 1.1: Arreglos para medir adhesión de recubrimientos, a) tensión en Z, b) pelado con cilindro rotatorio, c) pelado con rodillos flotantes, d) pelado con rodillos y e) pelado a 90° [<http://www.grip.de/>].

1.5 Obtención de polímeros con distribución bimodal de pesos moleculares

Son tres las variables que definen mayormente las propiedades de un polímero: su estructura química, el grado de polimerización (pesos moleculares) y la amplitud de la curva de distribución de pesos moleculares (dispersidad). De esas tres variables, la distribución de pesos moleculares es una variable fijada mayormente por el método de obtención y por la aplicación para la cual es diseñado el polímero, como se observa en la **Figura 1.2a**.

La bimodalidad es la forma que puede presentar la curva de distribución de pesos moleculares y es una característica que solo puede observarse cuando el polímero es caracterizado con la técnica de cromatografía de exclusión de tamaño (SEC – GPC). A este respecto, una curva de distribución bimodal presenta dos máximas fácilmente identificables correspondientes a las modas de las fracciones de bajo peso molecular y alto peso molecular, como se ilustra en la **Figura 1.2b**.

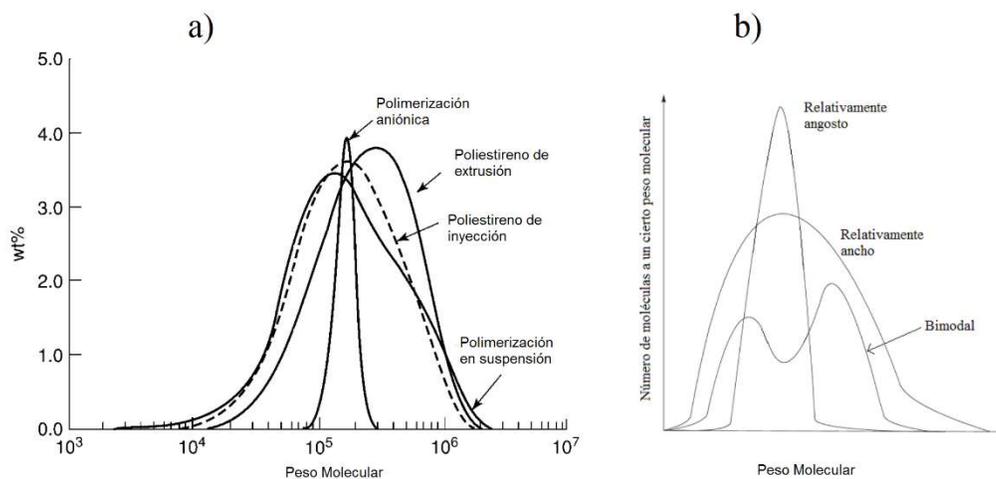


Figura 1.2: a) Curvas de distribución de pesos moleculares para diferentes poliestirenos representativos [128] y b) Formas de distribuciones unimodales y bimodales [129].

En la literatura se encuentran reportados algunos métodos que han ganado control sobre la síntesis de polímeros con distribuciones bimodales. Estos métodos se fundamentan en la manipulación de ciertas variables durante la síntesis química [30], por ejemplo:

- I) Variando la concentración de los agentes de iniciación o terminación de cadena [9, 25, 130].
- II) Utilizando dos o más etapas de polimerización: una fracción del polímero es sintetizado primero bajo ciertas condiciones de polimerización, posteriormente las condiciones se cambian en una segunda etapa para obtener otra fracción de diferente peso molecular [131–134].
- III) Usando catalizadores bifuncionales o mezclas de catalizadores en un solo reactor para obtener ambas fracciones moleculares al mismo tiempo; es uno de los métodos más empleados debido a una menor complejidad del proceso, menor costo y mejor mezclado molecular [26, 28, 135–137].
- IV) Mezclado en fundido [138] o en solución [11] de fracciones de bajo y alto peso molecular del homopolímero sintetizados por separado; el desempeño de los polímeros preparados de esta manera se ve influenciado por la extensión del mezclado.
- V) Empleando técnicas combinadas de polimerización y polimerización controlada [27, 28].

Para algunas aplicaciones especiales se requieren polímeros con amplias distribuciones de pesos moleculares o distribuciones bimodales de pesos moleculares. En este contexto, una técnica que permita la obtención o el acceso a una amplia variabilidad en la distribución de pesos moleculares presenta una gran ventaja para utilizar totalmente la forma de la curva de distribución de pesos moleculares con el fin de controlar las propiedades de un polímero.

En un estudio reportado por Vaezi y colaboradores [3] se menciona que en los polímeros formulados con distribuciones bimodales se pueden ajustar simultáneamente las propiedades de flujo y las propiedades mecánicas. Los autores [3] señalan que esto se debe a que las cadenas con bajos pesos moleculares mejoran las propiedades de flujo, mientras que las cadenas con altos pesos moleculares influyen en las propiedades mecánicas del polímero.

En este contexto, diferentes estudios [4, 136, 139–141] han mostrado que los polietilenos bimodales presentan una menor viscosidad en fundido y por lo tanto presentan una mejor procesabilidad en comparación con los polietilenos con distribución unimodal.

Asimismo, en un trabajo reportado por Chen y colaboradores [142] se menciona que tuberías elaboradas con polietileno bimodal presentan una mejora en las propiedades de resistencia al crecimiento de grietas causadas por estrés ambiental, lo cual es atribuido a un fenómeno de relajación combinada entre las cadenas cortas y largas cuando el material se encuentra sometido a bajas velocidades de deformación.

El empleo de poliestireno bimodal se ha investigado para mejorar la procesabilidad del polímero. A este respecto, Akerdi y colaboradores [143] han reportado que una fracción de bajos pesos moleculares ($M_n = 40,000 \text{ g/mol}$ y $M_n = 70,000 \text{ g/mol}$) incorporado en un poliestireno de alto peso molecular ($M_n = 211,000 \text{ g/mol}$) incrementó el índice de fluidez (MFI) y exhibió efectos de plastificación en la mezcla a concentraciones entre 5-20%. En este sentido, un incremento en el MFI o una plastificación se ve reflejado como una mejor procesabilidad del polímero.

En vista de que el poliestireno presenta una extensa aplicación, la síntesis de poliestireno con distribuciones bimodales ha sido objeto de intensa investigación [47, 144–151]. Sin embargo,

el punto de partida de estas investigaciones ha sido siempre la obtención del polímero con distribución bimodal a partir de la síntesis del monómero de estireno.

En diferentes trabajos reportados por Casale [31, 32], Oprea [33, 34] y Boulatov [35] se menciona que mediante el método de activación mecanoquímica también es posible modificar la distribución de pesos moleculares de un polímero. En este contexto, la activación mecanoquímica corresponde a un proceso de modificación post-polimerización.

1.6 La activación mecanoquímica como método de modificación postpolimerización de polímeros

La “mecanoquímica” es una disciplina, área de la química, que estudia la inducción de reactividad química (o actividad química) y cambios conformacionales por medio de esfuerzos mecánicos generados por movimientos macroscópicos o cargas mecánicas y las transformaciones químicas o fisicoquímicas derivadas del mismo [152].

La activación mecanoquímica de polímeros hace referencia al proceso químico en el cual la energía de activación para la escisión de una cadena polimérica es excedida por la acción mecánica (deformación) sobre la cadena principal del polímero, de tal manera que ocurre la rotura homolítica de uno o varios enlaces y la consiguiente formación de radicales libres. Los radicales macromoleculares formados pueden experimentar reactividad hacia una especie presente en el medio (combinación) o terminar por desproporción con la consecuente disminución en los pesos moleculares [35, 43, 153].

Esta reducción de los pesos moleculares se ve reflejado como una pérdida de las propiedades mecánicas y por ello, en el campo de la química de polímeros, a la activación mecanoquímica se le conoce como degradación mecanoquímica.

Existen algunos aspectos únicos del proceso de degradación mecanoquímica, por ejemplo, la formación de radicales no se da de forma aleatoria y depende del estado físico del polímero. Esta conclusión se ha derivado de los estudios con diferentes técnicas de impartición de esfuerzos mecánicos en los fenómenos de degradación mecanoquímica de polímeros. Entre estas técnicas se pueden mencionar la degradación en solución sometida a diferentes

modalidades de flujo [154–156], en solución con agitación ultrasónica [38–40, 157–159], molienda mecánica [160–162] y extrusión reactiva [163].

En este contexto, cuando un polímero se encuentra en estado muy diluido el mecanismo de escisión ocurre de forma preferencial en la parte media de la estructura molecular debido a la deformación que experimentan las moléculas individuales, de tal manera que se observa un cambio en la curva de distribución de pesos moleculares como se ilustra en la **Figura 1.3a**. Sin embargo, en diferentes estudios [38–40, 157, 164,165] se ha reportado que existe una longitud de cadena por debajo del cual el polímero en solución no puede ser deformado, esta longitud de cadena corresponde con el peso molecular limitante y depende de las condiciones en la cual se aplican los esfuerzos (velocidad del campo de flujo, velocidad de deformación, intensidad de ultrasonicación).

Por otra parte, se encuentra reportado que, en estado fundido, la escisión de cadenas ocurre de forma aleatoria como consecuencia de los altos esfuerzos de corte aplicados sobre las moléculas y por el efecto de la temperatura y presencia de impurezas que acentúan la activación de la cadena polimérica [166]. En este contexto, la terminación de los macrorradicales por combinación con el oxígeno y/o desproporción radical está asociado con una disminución de la viscosidad y un aumento del índice de flujo en fundido [167], mientras que las reacciones de entrecruzamiento, recombinación e injerto se reflejan en un aumento de la viscosidad y una disminución del índice de flujo en fundido [168, 169].

Existen otros factores que también influyen la secuencia de eventos de la degradación mecanoquímica en estado fundido, por ejemplo: el tipo y resistencia de los enlaces intermoleculares, el grado de ordenamiento y cristalinidad, las características estructurales de la cadena polimérica (grado de polimerización, grupos supramoleculares), distribución de pesos moleculares, naturaleza del medio circundante (presencia de impurezas, plastificantes, oxidantes, antioxidantes), temperatura y las propiedades mecánicas del material polimérico [31, 33, 35], por ello, una revisión exhaustiva del efecto de las condiciones de reacción es de gran importancia.

La disminución de los pesos moleculares en estado fundido se da de forma preferencial en las cadenas de mayor grado de polimerización, pero las escisiones moleculares ocurren de forma aleatoria y ocasiona un desplazamiento gradual del pico molecular hacia la región de bajos pesos moleculares como se observa en la **Figura 1.3b**. La técnica de degradación mecanoquímica en estado fundido se realiza mayormente con un proceso de extrusión, por ello, la curva de distribución de pesos moleculares se ve fuertemente influenciado por el número de extrusiones a la cual es sometido el polímero.

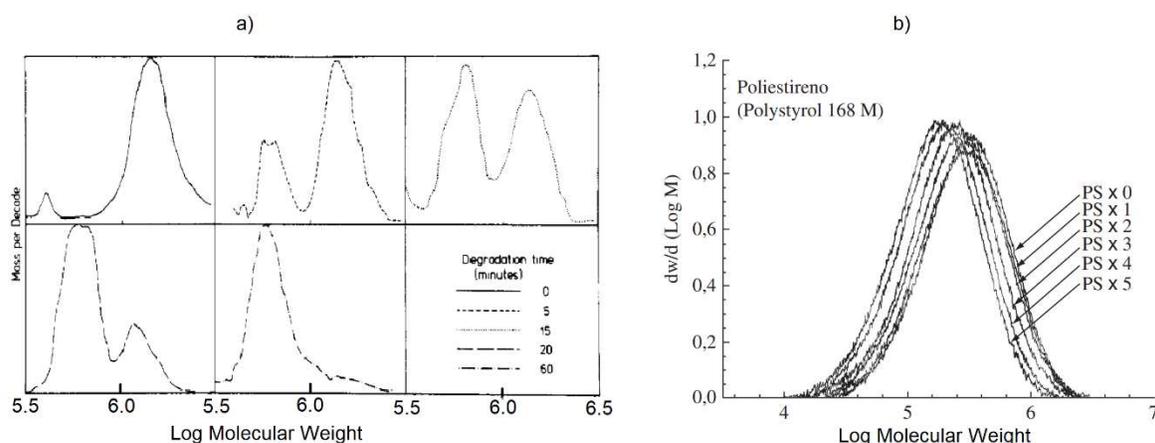


Figura 1.3: a) Curvas de distribución de pesos moleculares de poli(óxido de etileno) (PEO) durante un proceso de degradación en un campo de flujo cruzado (solución acuosa al 0.1% de PEO con $M_w = 1,400,000 \text{ g/mol}$ [36]. b) Curva de distribución de pesos moleculares de poliestireno después de múltiples extrusiones a $240 \text{ }^\circ\text{C}$ [163].

Estudios cinéticos de la degradación mecanoquímica en estado sólido usando diferentes técnicas degradativas y diferentes polímeros se menciona extensamente en la literatura [33, 170].

Diferentes investigaciones [43, 171, 172] han establecido modelos cinéticos para establecer el cambio en los pesos moleculares con respecto al tiempo, utilizando los pesos moleculares promedios obtenidos en condiciones específicas de molienda. Sin embargo, se ha visto que los pesos moleculares promedios pueden llevar a una interpretación errónea cuando las distribuciones de pesos moleculares presentan colas de bajos o altos pesos moleculares, que son comunes en los polímeros sometidos a degradación mecanoquímica, además de las diferentes dispersidades iniciales y resultantes [172].

En la degradación de polímeros en estado sólido se ha reportado que la reducción del peso molecular ocurre gradualmente y en forma exponencial desde un grado de polimerización inicial $(\bar{x}_n)_0$, hasta un grado limitante de polimerización $(\bar{x}_n)_\infty$ o peso molecular limitante $(M_n)_\infty$.

Esta disminución exponencial en el peso molecular y grado de polimerización con respecto al tiempo, generalmente se expresa por una relación empírica indicado en la **Ecuación 1.1**:

$$\frac{(\bar{x}_n)_0 - (\bar{x}_n)_t}{(\bar{x}_n)_0 - (\bar{x}_n)_\infty} = 1 - e^{-kt} \quad (1.1)$$

O bien, en función del peso molecular promedio en número indicado en la **Ecuación 1.2**.

$$(M_n)_t = ((M_n)_0 - (M_n)_\infty)e^{-kt} + (M_n)_\infty \quad (1.2)$$

Donde $(\bar{x}_n)_t$ y $(M_n)_t$ son el grado de polimerización y peso molecular promedio en número a un tiempo t y k es la constante cinética de degradación [173].

Estudios mecanoquímicos con poliestireno y poli(butadieno-estireno) [41, 45] han mostrado que en la degradación mecanoquímica de polímeros en estado sólido por molienda mecánica, la curva de distribución de pesos moleculares puede cambiar desde una forma unimodal, bimodal o multimodal dependiendo del peso molecular inicial y de la dispersidad inicial del polímero.

En este sentido, un estudio experimental que permita definir el efecto de los parámetros de procesamiento en la evolución de la forma de la curva de distribución de pesos moleculares fue uno de los objetivos de este trabajo de tesis.

1.7 Degradación mecanoquímica de polímeros en estado sólido

La degradación mecanoquímica de polímeros en estado sólido es un método que involucra el uso de molinos con diferentes regímenes de trabajo (rotacional o vibracional) con el único propósito de insertar la máxima cantidad de energía en el material a tratar. Esta energía es la responsable de las deformaciones, defectos y la posterior rotura de los planos deformados hasta un tamaño de partícula del grado de decenas de nanómetros [174].

Los molinos de bolas de tipo planetario son un ejemplo de estos sistemas de impartición energética, presentan un ensamblaje simple, son de fácil manipulación y limpieza, pueden alcanzar velocidades de hasta 1,100 rpm y se encuentran disponibles en diferentes tipos de materiales.

Adicional al tipo de molino, existe un complejo marco fenomenológico que define la transferencia de energía al material polimérico durante un proceso de molienda; por ejemplo, el material del cuál esta hecho el vial de molienda, la amplitud vibracional o rotacional, la relación entre la velocidad del plato y el vial de molienda [175], la relación en peso entre las bolas de molienda y el material a moler; así como, el número de bolas de molienda, el diámetro de las bolas de molienda, el grado de llenado de la cámara de molienda, el ambiente de molienda, la velocidad angular de molienda y el tiempo de molienda, por mencionar los más importantes [176–179].

Debido al uso extendido de los molinos planetarios en el campo de materiales nanoparticulados, estos presentan una amplia disponibilidad comercial con diferentes capacidades de molienda, tipo de material e impartición energética [180].

Asimismo, por el hecho de que la activación mecanoquímica permite que las reacciones químicas ocurran en condiciones simples libre de solventes y a temperatura ambiente [181, 182], la activación mecanoquímica por molino de bolas de tipo planetario representa una técnica de activación química versátil y multifuncional para la modificación post-polimerización, síntesis y/o procesamiento de polímeros [183].

1.8 Obtención de poliestireno con distribución bimodal de pesos moleculares usando el método de degradación mecanoquímica en estado sólido

La degradación mecanoquímica del poliestireno se encuentra descrito ampliamente en la literatura por el hecho de ser un polímero modelo [41, 42, 186–188, 43–45, 160–162, 184, 185], pero pocos estudios han mostrado la factibilidad de obtener distribuciones bimodales.

A este respecto, Odell y colaboradores [36] reportaron la obtención de distribuciones bimodales de poliestireno y PEO en soluciones sometidas a un campo de flujo en estado pseudoestacionario. Los autores señalaron que la bimodalidad se vio favorecida por la

geometría centrosimétrica del campo de flujo aplicado y las reducidas concentraciones que contribuyeron en las extensiones moleculares.

Price y Smith [38] reportaron la obtención de distribuciones bimodales de poliestireno empleando la técnica de ultrasonificación de soluciones diluidas y establecieron que la bimodalidad es el resultado de la escisión centrosimétrica que experimentan las cadenas poliméricas durante el proceso de cavitación. Además, el porcentaje de escisiones de cadena se vio favorecido por soluciones diluidas y altas intensidades de ultrasonido.

El uso de las técnicas arriba mencionadas demanda soluciones de muy bajas concentraciones que hace inviable su utilización para procesar y recuperar una cantidad apropiada del polímero modificado.

Fukunaga y Kimura [41] reportaron la obtención de poliestireno con distribución bimodal de pesos moleculares empleando la técnica de molienda en molino de bolas de tipo planetario y describieron la obtención de la bimodalidad como el resultado de la escisión de las cadenas poliméricas en segmentos de cadenas cortas. Los autores establecieron que hay una alta probabilidad de que las escisiones hayan ocurrido en los puntos de enredamientos de las cadenas poliméricas. En este estudio, tiempos de molienda de hasta 400 horas fueron necesarias para la visualización de una bimodalidad en la curva de distribución.

En otro estudio, Schmidt-Naake y colaboradores [42–45] diseñaron un molino de tipo oscilatorio para el estudio de operaciones básicas de molienda. Los autores, examinaron la posibilidad de que el poliestireno, el polimetilmetacrilato (PMMA) y el poli(estireno-acrilonitrilo) experimentaran degradaciones mecanoquímicas selectivas y estudiaron parámetros con mayor influencia en el peso molecular. En este sentido, ensayaron con diferentes diámetros de bolas de molienda, relaciones de alimentación bolas de molienda vs material a moler, aceleración rotacional (en múltiplos de la aceleración gravitacional), diferentes tiempos de molienda, diferentes tamaños de partículas en la alimentación, el uso de molienda asistida con metanol y una temperatura de molienda de $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Schmidt-Naake y colaboradores [42–45] concluyeron que la degradación depende principalmente del tiempo de molienda, ya que el cambio de esta variable se ve reflejado en la reducción del peso molecular del poliestireno desde $M_n = 90,000 \text{ g/mol}$ hasta $M_n = 10,000 \text{ g/mol}$ y para el PMMA desde $M_n = 72,000 \text{ g/mol}$ hasta $M_n = 6,300 \text{ g/mol}$ en un período de 120 min. La dispersidad del polímero también se vio reducida desde 2.1 hasta 1.3 como efecto de la degradación. Además, se obtuvo una mayor degradación en la molienda asistida con metanol. Sin embargo, se menciona que en este caso no se observó una disminución en la dispersidad del polímero como sucedió en la degradación sin metanol, lo cual fue indicador de un cambio en el mecanismo degradativo del polímero como efecto del medio de reacción. Sobre esto, Oprea [33] reportó que la degradación en medio líquido procede de una forma más suave, ya que la transferencia de energía durante el impacto de las bolas de molienda se ve reducida.

La obtención de una distribución bimodal de poli(estireno-acrilonitrilo) se vio favorecida cuando se usaron bolas de molienda de 3 milímetros de diámetro. Schmidt-Naake y colaboradores [42–45] también propusieron utilizar una relación desfavorable entre el tamaño de las bolas de molienda y el tamaño de las partículas al inicio de la molienda, o la molienda en medio líquido (no solvente) como estrategias para lograr distribuciones bimodales. Sin embargo, estos estudios [42–45] correspondieron al diseño de un molino de alta intensidad que no se encuentra comercialmente, además, procesaron una baja cantidad de material (3 gramos) y no reportaron la obtención de distribuciones bimodales de poliestireno empleando estas estrategias de molienda.

En un estudio más reciente, Ravishankar y colaboradores [46] reportaron el modelado de la degradación mecanoquímica de diferentes polímeros en un molino de rodillos, el cual es considerado como un molino de baja energía que opera con bajas velocidades de corte. Los autores [46] establecieron que la forma final de la curva de distribución de pesos moleculares se encuentra en función del porcentaje de escisión de cadenas en el proceso degradativo y se ve influenciado por la dispersidad inicial del polímero. Sin embargo, en los resultados experimentales no sustentan la obtención de distribuciones bimodales utilizando esta técnica.

Los estudios arriba mencionados [36, 38, 41-46, 161] sobre degradación mecanoquímica del poliestireno con molino de bolas sugieren que también es posible obtener distribuciones unimodales con pesos moleculares promedio en número de hasta $8,000 \text{ g/mol}$, dependiendo de las variables de procesamiento utilizadas. En este sentido, distribuciones unimodales con pesos moleculares bajos también pueden emplearse para la formulación de distribuciones bimodales mediante el mezclado en solución.

CAPÍTULO II

SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El papel Kraft utilizado en este estudio fue comprado a la compañía Mayan-tube (<http://www.mayantube.com/>) y sus propiedades se describen en la **Tabla 2.1** [189]. El papel en rollo fue seccionado en hojas con dimensiones de 300 x 250 mm² (ver **Figura 2.1**) siguiendo el protocolo descrito en la norma TAPPI 400 [190].

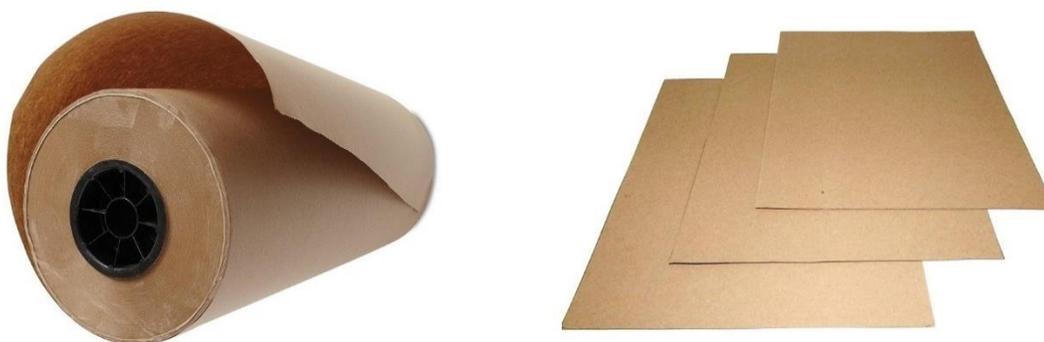


Figura 2.1: Rollo y hojas de papel Kraft.

Tabla 2.1

Especificaciones técnicas del papel Kraft [189].

Propiedades	Valores
Gramaje	200.00 ± 8 g/m ²
Capacidad de absorción de agua (Cobb)	35.00 g/m ² (30 seg)*
Resistencia a la tensión longitudinal	147.10 N (15 mm)**
Resistencia a la tensión transversal	68.70 N (15 mm)**
Resistencia a rasgado longitudinal	2.15 N
Resistencia a rasgado transversal	2.75 N
Contenido de humedad	6.00 – 8.50 %
Porosidad de Gurley (Permeabilidad al aire)	15 – 35 seg/100 mL

*Tiempo de exposición del ensayo a la absorción de agua

**Ancho de la muestra de ensayo

El limoneno de limón utilizado en este estudio se obtiene de las cáscaras de limón persa y es comercializado en la Planta Procesadora de Cítricos perteneciente a la Unión de Ejidos Citricultores del Sur del Estado de Yucatán (km 103, carretera Mérida-Chetumal, Akil, Yucatán, México).

Poliestireno **HH 104** y Poliestireno **HF 555** en forma de pellets fueron adquiridos de la empresa Resirene (<https://www.resirene.com.mx/es/>), las características principales descritas por el fabricante son las siguientes [191, 192]:

HH 104	HF 555
<ul style="list-style-type: none">• Poliestireno cristal• MFI = 4 g/10 min (200 °C/5 kg)• Resistencia al calor• Alto peso molecular• FDA: 211 CFR 177.1640	<ul style="list-style-type: none">• Poliestireno cristal• MFI = 17 g/10 min (200 °C/5 kg)• Fácil procesamiento• Alta productividad• FDA: 211 CFR 177.1640

Las nomenclaturas HMWPS para el HH 104 y LMWPS para el HF555 fueron adoptadas convencionalmente en este trabajo de tesis con base en los resultados de GPC.

MFI: Melt Flow Index

FDA: Federal Drug Administration (US)

CFR: Code of Federal Regulations (US)

HH: High Heat

HF: High Flow

Las siguientes sustancias fueron adquiridas de la compañía Sigma Aldrich:

- R-1-metil-4-(1-metiletenil)-ciclohexeno de grado reactivo, también conocido como R-Limoneno o D-Limoneno.
- 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo, también conocido como TEMPO.
- Tetrahydrofurano de grado analítico.
- Triclorometano.

2.2 Obtención de poliestireno bimodal empleando el método de activación mecanoquímica en estado sólido

La obtención de una distribución bimodal de pesos moleculares se estudió usando el método de activación mecanoquímica por molienda en molino de bolas de tipo planetario.

En la **Figura 2.2a** se muestra el esquema de la vista superior de un molino planetario, mientras que la **Figura 2.2b** muestra un esquema de la sección transversal del molino planetario. Se observa que el vial de molienda está montado sobre un disco rotatorio, además, rota sobre su propio eje (X_2) a una velocidad angular ω_p . El disco de la base también rota sobre su propio eje (X_1) con una velocidad angular ω_p . R_p indica el radio traslacional del

vial de molienda y R_v indica el radio rotacional del vial de molienda. H_v representa la altura del vial de molienda.

La dirección de rotación del vial es normalmente opuesta a la dirección de rotación del disco. Este tipo de movimiento permite generar una mayor energía de impacto con las bolas de molienda y un mayor número de impactos entre las bolas de molienda [193]. Así como, para determinar la trayectoria de las bolas de molienda [193].

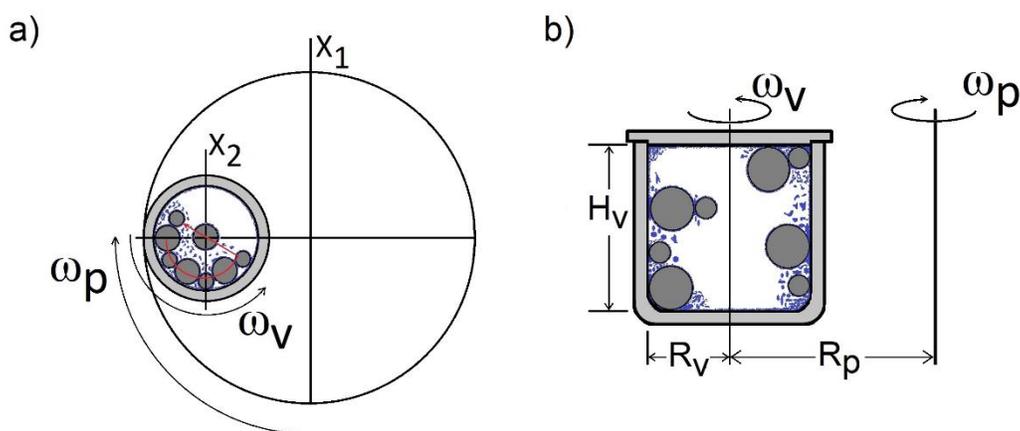


Figura 2.2: Diagrama esquemático de un molino de bolas de tipo planetario y del vial de molienda a) vista superior y b) vista de un corte transversal. ω_p y ω_v indican la velocidad angular del disco planetario y del vial de molienda, respectivamente; R_p representa la distancia vectorial desde el centro del disco planetario hasta el centro del vial (radio de revolución) y R_v representa la distancia desde el centro del vial hasta su periferia [194].

Para estudiar la factibilidad de usar esta técnica se planteó un diseño de experimentos de tipo factorial con niveles mixtos (3x3x2x2). El experimento factorial completo se diseñó de tal manera que permitió estudiar el efecto de cuatro factores: radio de revolución, ambiente de molienda, peso molecular inicial del poliestireno y tiempo de molienda.

La variable de respuesta fue la forma de la curva de distribución de pesos moleculares, la cual se evaluó a partir de las mediciones realizadas por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC). Generalmente se le da muy poca atención al importante efecto de la amplitud y forma de la curva de distribución de pesos moleculares sobre las propiedades de los polímeros. A este respecto, existen actualmente diferentes estudios de estrategias de síntesis que han

explorado la importancia de la forma de la distribución de pesos moleculares, más allá de los pesos moleculares promedios, estructura química y dispersidad. Ejemplo de estas estrategias se encuentran reportadas en el trabajo de Withfield [30].

Los factores experimentales y sus niveles en valores reales se muestran en la **Tabla 2.2**. El diseño factorial completo consistió en 36 unidades experimentales debidamente aleatorizados en dos bloques establecidos con respecto al radio de revolución (molino planetario). Esto se debió a la imposibilidad de cambiar el radio de revolución en un solo molino, así como, a la imposibilidad de contar con dos molinos planetarios de forma simultánea.

Tabla 2.2
Factores y niveles del diseño experimental

Factores	Ambiente de	Tiempo de	Peso molecular	R_p (mm)
Niveles	molienda	molienda		
1	Sin agente	60 minutos	HMWPS ^a	150 (Retsch)
2	TEMPO	120 minutos	LMWPS ^b	60.8 (Fritsch)
3	R-Limoneno	180 minutos		

^a $M_w = 234\,151$ g/mol, $M_n = 89\,520$ g/mol, $\bar{D}: 2.61$

^b $M_w = 212\,221$ g/mol, $M_n = 71\,247$ g/mol, $\bar{D}: 2.97$

Las unidades experimentales fueron ejecutadas en un molino planetario marca Retsch, modelo PM400, con dos puestos de molienda y un radio de revolución (R_p) de 150 mm y en un molino planetario marca Fritsch modelo Pulverisette 6 con un puesto de molienda y un $R_p = 60.8$ mm. Las moliendas en el molino Retsch PM400 (Retsch GmbH, Haan, Alemania) se realizaron en el Laboratorio de Cementos del Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV), en Ramos Arizpe, Coahuila. Las moliendas en el molino Fritsch Pulverisette 6 se realizaron en el Laboratorio de Síntesis de Nanomateriales del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Saltillo, Coahuila.

La matriz del diseño con valores para cada factor (sin aleatorizar), se muestran en la **Tabla 2.3**.

Tabla 2.3

Matriz del diseño con valores para cada factor

Tratamientos	Factores			
	Radio de revolución	Ambiente de molienda	Peso molecular	Tiempo de molienda
1	150 mm (Retsch)	Sin Agente	LMWPS	60 min
2				120 min
3				180 min
4			HMWPS	60 min
5				120 min
6				180 min
7		R-Limoneno	LMWPS	60 min
8				120 min
9				180 min
10			HMWPS	60 min
11				120 min
12				180 min
13		Tempo	LMWPS	60 min
14				120 min
15				180 min
16			HMWPS	60 min
17				120 min
18				180 min
19	60.8 mm (Fritsch)	Sin agente	LMWPS	60 min
20				120 min
21				180 min
22			HMWPS	60 min
23				120 min
24				180 min
25		R-Limoneno	LMWPS	60 min
26				120 min
27				180 min
28			HMWPS	60 min
29				120 min
30				180 min
31		TEMPO	LMWPS	60 min
32				120 min
33				180 min
34			HMWPS	60 min
35				120 min
36				180 min

La introducción directa de los pellets en el molino planetario no es recomendable, ya que los pellets presentan tamaños similares al diámetro de las bolas de molienda, lo cual involucraría un mayor tiempo de procesamiento del material; por esta razón, los pellets de poliestireno fueron molidos previamente en un molino de cuchillas marca Brabender con malla de 1 mm.

Las partículas de los poliestirenos utilizados para el estudio mecanoquímico presentaron una morfología irregular como se muestra en la **Figura 2.3a**. Estas fueron adicionadas al vial de molienda en relación 1:10 p/p con respecto a las bolas de molienda, adicionando también el agente atrapador radical al 1% p/p con respecto al polímero (**Figura 2.3b**).

El tiempo y la frecuencia (rpm) fueron fijados en el panel de control del molino. La temperatura de molienda se controló realizando pausas después de cada 30 minutos de molienda, periodo en el cual la temperatura total del vial alcanzó 42 ± 2 °C. En cada pausa, el vial fue enfriado por contacto con agua hasta que la temperatura del vial alcanzaba 25 °C. Gabriel y colaboradores [195] reportan que en un molino planetario Fritsch Pulverisette 6 operando a una frecuencia de 400 rpm, la temperatura total del vial de molienda puede alcanzar hasta 58.5°C.

La micrografía de la **Figura 2.3c** muestra el aspecto característico de las partículas de poliestireno después de 60 minutos de molienda.

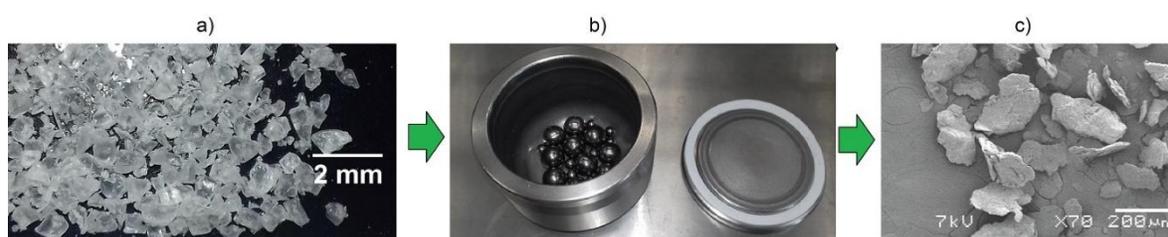


Figura 2.3: Proceso de molienda: a) tamaño y morfología inicial de las partículas, b) vial de molienda con las bolas de molienda y c) tamaño y morfología de las partículas después de 60 minutos de molienda.

Los parámetros del proceso de molienda se muestran en la **Tabla 2.4** y fueron establecidos con base en estudios mecanoquímicos y en la configuración de ambos dispositivos de molienda. A este respecto, la frecuencia de molienda se fijó con base en la frecuencia máxima de trabajo en el molino Retsch PM400. El material del vial y de las bolas de molienda se

seleccionó porque una mayor densidad del material corresponde a una mayor impartición energética durante la molienda. La relación de llenado se estableció con base a los estudios de eficiencia de molienda realizados por Magini [196] y Burmeister [178].

Tabla 2.4

Parámetros de molienda en molino de bolas de tipo planetario

Variables	Parámetros	Referencias
Frecuencia rotacional	350 rpm	[177,197–200]
Extensión de llenado	0.44	
Material del vial de molienda	Acero 100Cr6	
Volumen del vial de molienda	500 cm ³	
Diámetro del vial de molienda	100 mm	
Altura del vial de molienda	70 mm	
$k = -\omega_v/\omega_p$	1:1	[175,197,201]
Material de las bolas de molienda	Acero 100Cr6	
Relación en peso de las bolas de molienda vs material a moler	10:1	[202,203]
Diámetro de las bolas de molienda	10 mm y 20 mm	[182,204–206]
Número de bolas de molienda	10 (10 mm) y 10 (20 mm)	
Densidad de las bolas de molienda	7.81 (g/cm ³)	
Masa de las bolas de molienda	368 g	
Radio de revolución del disco planetario	150 mm (PM Retsch) 60.8 mm (PM Fritsch)	[177,178]

El polímero molido fue recuperado por disolución con triclorometano a una concentración de 5% p/p, la solución fue agitada por 24 horas con un agitador magnético de barra. El material proveniente de la abrasión del vial de molienda se adhirió a la bala magnética haciendo posible retirar las impurezas metálicas. Posteriormente, el polímero se precipitó y lavó con exceso de etanol, se filtró y se dejó secar por 3 días a 25 °C en una campana de extracción (véase **Figura 2.4**).



Figura 2.4. Proceso de recuperación y limpieza del polímero después de la molienda mecanoquímica.

El polímero fue disuelto por segunda vez en cloroformo y recuperado en forma de película usando la técnica de evaporación de solvente. Las películas obtenidas fueron secadas por 24 horas en un horno de convección forzada marca Felisa modelo FE-292AD a $60 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, para su posterior caracterización (véase **Figura 2.5**) por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

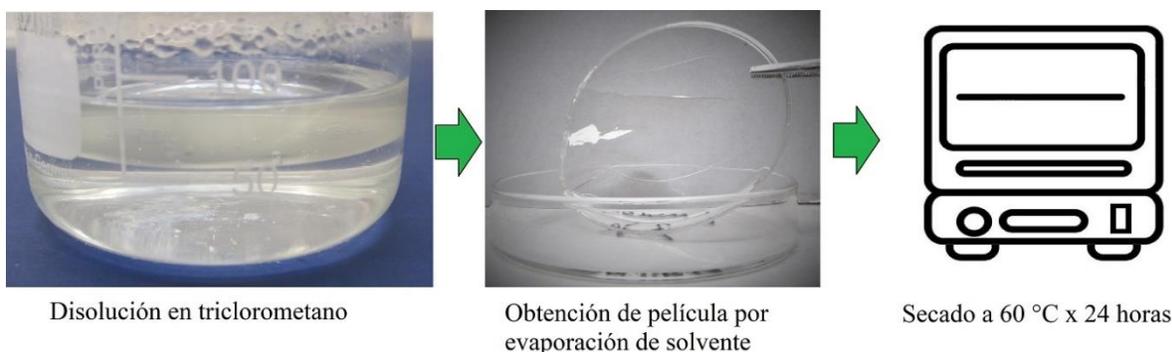


Figura 2.5: Preparación del polímero modificado mecanoquímicamente para caracterización

2.2.1. Inspección de cambios morfológicos mediante microscopía de barrido electrónico (SEM)

Para examinar la morfología del polímero después del proceso de molienda, el polvo de poliestireno se colocó en un portamuestras. Las muestras preparadas fueron recubiertas con oro en un atomizador Denton Vacuum Desk II y posteriormente fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido marca Leica Cambridge JEOL 6360, bajo condiciones

convencionales de imagen con electrones secundarios y con una aceleración de voltaje de 20 kV.

2.2.2 Medición de pesos moleculares y distribución de tamaños moleculares mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Cuando se trata de medir el efecto de las variables experimentales en la degradación de un polímero, la medición y el análisis de la distribución de pesos moleculares tiene un papel muy importante.

En este estudio se empleó la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel para medir los pesos moleculares relativos y evaluar las curvas de distribución de pesos moleculares de las muestras de poliestireno. Las mediciones se realizaron en un Cromatógrafo de Permeación en Gel, modelo PL-GPC-220 de Polymer Laboratories equipado con un detector de índice de refracción y dos columnas de μ -Styragel. La fase móvil fue tetrahidrofurano a una velocidad de flujo de 1 ml/min.

El polímero fue disuelto en tetrahidrofurano a una concentración de 1 mg/ml y filtrado a través de un filtro de teflón de 0.45 μ m antes del análisis. El sistema fue calibrado con estándares de poliestireno monodisperso y el peso molecular fue reportado como equivalentes de poliestireno.

A partir de la distribución de pesos moleculares obtenidos en la medición con el GPC, se calculó el peso molecular promedio en número (**Ecuación 2.1**), el peso molecular promedio en peso (**Ecuación 2.2**), la dispersidad (\mathfrak{D}) (**Ecuación 2.3**) y el número promedio de fracturas por molécula (Z) (**Ecuación 2.4**) [45].

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum H_i}{\sum \frac{H_i}{M_i}} \quad (2.1)$$

$$M_w = \frac{\sum W_i M_i}{W} = \frac{\sum (H_i)(M_i)}{\sum H_i} \quad (2.2)$$

$$\mathfrak{D} = \frac{M_w}{M_n} \quad (2.3)$$

$$Z = \frac{M_n(t = 0)}{M_n(t)} - 1 \quad (2.4)$$

Donde N_i es el número de moléculas con masa molecular M_i , W_i es la masa de la i -ésima molécula, W es la masa total del polímero y H_i es la altura normalizada del i -ésimo tiempo de elución (intensidad de la señal del refractómetro).

Adicionalmente, las áreas bajo la curva de distribución de pesos moleculares fueron normalizadas a 1. Esto puede hacerse porque la masa del polímero no cambia durante el proceso degradativo, solamente la distribución de pesos moleculares se desplaza con el tiempo [44]. De esta manera, la cantidad de producto formado junto con su peso molecular y la conversión con respecto a la masa puede ser calculado por sustracción de los cromatogramas.

2.2.3. Identificación de cambios químicos por espectroscopía de infrarrojo por transformadas de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR)

El poliestireno modificado mecanoquímicamente y recuperado en forma de película se caracterizó por ATR-FTIR para identificar los posibles grupos funcionales generados durante la molienda mecanoquímica.

La caracterización se realizó en un espectrofotómetro de infrarrojo modelo Nicolet 8700 – 2001 de Thermo Scientific equipado con un accesorio MIRacle ATR para reflectancia total atenuada. La platina del cristal para ATR es de ZnSe y materiales sólidos en forma de película pueden ponerse en contacto físico con el área de muestreo a través de un sujetador de alta presión, generando un espectro reproducible y de alta calidad. Los espectros fueron obtenidos en un intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y un número promedio de barrido de 32 veces por intervalo de onda a una velocidad de 0.6329 cm/s [207].

2.2.4. Identificación de cambios químicos por Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS)

El análisis por FTIR-ATR fue complementado con un análisis por XPS para identificar los cambios químicos que experimentó el material. Esta técnica analítica permite evaluar los cambios en la composición química elemental del polímero. La obtención de los espectros se realizó en un equipo K-Alpha Surface Analysis de la compañía Thermo Fisher Scientific.

El K-Alpha tiene un analizador hemisférico 180° de doble enfoque y detector de 128 canales con una presión base de 2×10^{-9} mbar. El cañón de rayos X utiliza la línea K-Alpha monocromado de aluminio (1486.6 eV) a 12 kV y 40 watts de potencia en un área ovalada de 400 μm de diámetro e incide en la muestra con un ángulo relativo de 30° [208].

A las muestras en forma de película, se les realizó un barrido con 15 segundos de erosión usando un haz de iones de argón acelerados a 3 kV, con una potencia de 30 W, para eliminar contaminación superficial. Posteriormente se le hizo un amplio barrido general (0-1350 V) con 1 eV/paso, para determinar los elementos químicos presentes en la superficie. Después se realizó un análisis con alta resolución (0.1 eV/paso, energía de paso 50 eV) en las energías de enlace correspondiente a los picos de los elementos encontrados. Los cambios químicos en las muestras tratadas mecanoquímicamente se evaluaron con base en los picos de carbono.

2.3 Formulación y evaluación de mezclas de poliestireno

Para evaluar el efecto del peso molecular del polímero en la adhesión del recubrimiento, se prepararon una serie de mezclas de poliestireno de bajo y alto peso molecular, en las cuales se fue variando el poliestireno de bajo peso molecular en diferentes proporciones. Los pesos moleculares promedio en peso (**Ecuación 2.5**) y los pesos moleculares promedio en número (**Ecuación 2.6**) de las mezclas se determinaron usando las fórmulas clásicas en física de polímeros [209] y se muestran en la **Tabla 2.5**:

$$M_w = w_1 M_{w1} + w_2 M_{w2} \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{M_n} = \frac{w_1}{M_{n1}} + \frac{w_2}{M_{n2}} \quad (2.6)$$

- w_1 y w_2 corresponden a la fracción másica de cada componente.
- M_{n1} y M_{n2} corresponden al peso molecular promedio en número de cada componente.
- M_{w1} y M_{w2} corresponden al peso molecular promedio en peso del componente 1 y 2, respectivamente.

Tabla 2.5

Composición y peso molecular de las mezclas de poliestireno usadas en la formulación de recubrimientos

Nomenclatura	Masa (%) PS Bajo Peso Molecular	Masa (%) Alto Peso Molecular	Peso Molecular (g/mol)
PSREF	0	100	$M_n = 89\,520, \bar{D} = 2.61$
PSMA3070 ^a	30	70	$M_n = 83\,124, \bar{D} = 2.74$
PSMA4060 ^a	40	60	$M_n = 81\,191, \bar{D} = 2.78$
PSMA5050 ^a	50	50	$M_n = 79\,345, \bar{D} = 2.81$
PSMB3070 ^b	30	70	$M_n = 78\,180, \bar{D} = 2.73$
PSMB4060 ^b	40	60	$M_n = 75\,012, \bar{D} = 2.76$
PSMB5050 ^b	50	50	$M_n = 72\,091, \bar{D} = 2.77$
PSMC3070 ^c	30	70	$M_n = 69\,120, \bar{D} = 2.93$
PSMC4060 ^c	40	60	$M_n = 64\,241, \bar{D} = 2.99$
PSMC5050 ^c	50	50	$M_n = 60\,004, \bar{D} = 3.03$

^aPSMA: $M_n = 71\,247\text{ g/mol}, \bar{D} = 2.97$

^bPSMB: $M_n = 60\,343\text{ g/mol}, \bar{D} = 2.74$

^cPSMC: $M_n = 45\,126\text{ g/mol}, \bar{D} = 2.83$

2.3.1 Análisis Térmico-Mecánico-Dinámico de mezclas de poliestireno

Las mediciones se hicieron a tensión en un analizador térmico mecánico-dinámico DMTA7 de Perkin Elmer [210]. Muestras rectangulares de 5 x 20 mm² fueron cortadas para este ensayo utilizando un dispositivo de hilo caliente. Se realizaron dos mediciones para cada muestra. Las corridas se hicieron a una frecuencia de 1 Hz con una rampa de calentamiento de 3 °C/min y los datos fueron colectados a intervalos de 1 °C. El intervalo de temperatura de prueba fue de 0 a 100 °C.

2.4 Formulación y evaluación de recubrimientos a base de mezclas de poliestireno-limoneno aplicados sobre papel Kraft

2.4.1 Aplicación de recubrimientos

Las hojas de papel Kraft con medidas de 30 x 25 cm² fueron secadas en un horno de convección forzada marca Felisa modelo FE-292AD, a 60 ± 2 °C por dos horas previo a la aplicación de los recubrimientos. Este proceso de secado garantizó un contenido de humedad de ~4% p/p en el material lignocelulósico, el cual fue determinado por gravimetría.

Las hojas de papel Kraft fueron fijadas a una superficie plana colocando una cinta adhesiva en la esquina de los bordes para prevenir el ondulado o arrugado de la hoja durante la aplicación del recubrimiento.

Los recubrimientos a base de poliestireno fueron formulados con limoneno como solvente. Todas las formulaciones fueron preparadas a una concentración de 20% p/p del polímero.

Las soluciones de poliestireno fueron aplicadas sobre las hojas de papel Kraft usando una brocha de pelo fino de camello. Esta técnica es ampliamente utilizada para la aplicación de recubrimientos, ya que es apropiada por su reproducibilidad, versatilidad, simplicidad y bajo costo [58, 211, 212].

El tiempo de secado para la aplicación entre capa y capa de recubrimiento fue de 30 min. Para todos los casos, se permitió un tiempo de secado de 24 horas para la aplicación entre cada lado del papel.

Posteriormente, al papel con recubrimiento se le dio un periodo de secado de 5 días a 25 ± 2 °C en una campana de extracción. Adicionalmente, se le sometió a un periodo de secado por 24 horas en un horno de convección forzada marca Felisa modelo FE-292AD, a 60 °C. Finalmente, el material fue almacenado en un sistema de acondicionamiento (dsecador) a 25 °C y 75% de humedad relativa.

2.4.2 Medición de grosores y determinación de gramaje

El gramaje (G) de las muestras se determinó de acuerdo con la norma TAPPI 410 [213]. Hojas de papel Kraft sin recubrimiento y con recubrimiento fueron cortadas usando una guillotina marca Swingline®. El peso de las muestras fue evaluado usando una balanza analítica. G se calculó usando la relación $G = W/A$, donde W es el peso de la muestra de papel en gramos y A es el área en m^2 .

El grosor de las muestras se midió usando un micrómetro digital con una resolución de 0.001 mm (Mitutoyo, Model MCD-1 PXF, Mitutoyo Corp., Kawasaki, Japan). Cinco mediciones fueron realizadas en diferentes zonas de cada muestra.

2.4.3 Ensayo de adhesión por pelado en T

Para las muestras utilizadas en este ensayo, las soluciones de poliestireno-limoneno fueron aplicadas a dos capas en un solo lado de la hoja, en hojas individuales de papel Kraft sobre un área delimitada de 250 x 200 mm², siguiendo el procedimiento de la **Sección 2.4.1**.

Las muestras para el ensayo de pelado en T fueron obtenidas como se describe en el esquema de la **Figura 2.6**.

Las pruebas se realizaron en un equipo para ensayos universales marca Shimadzu AGS-X, empleando una celda de carga de 100 N. Las muestras fueron ensayadas a una velocidad constante de separación de cabezales de 250 mm/min como se ilustra en la **Figura 2.7a**. Se ensayaron un total de nueve muestras y se realizaron dos repeticiones.

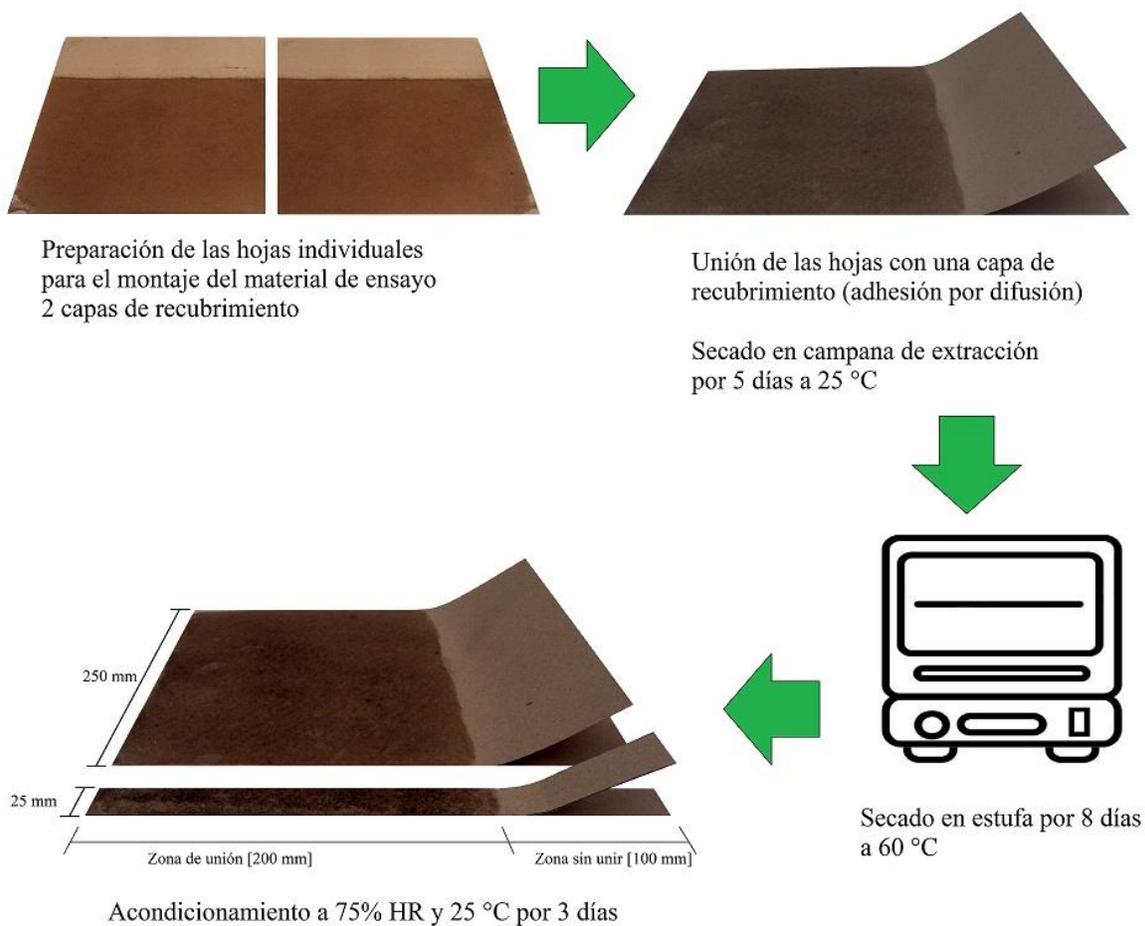


Figura 2.6: Esquema de preparación de muestras para un ensayo de pelado en T.

2.4.4 Ensayo de compresión por aplastamiento de anillo (RCT)

La resistencia a compresión (CS) del PK y PK con recubrimiento se evaluó usando la técnica de ensayo de aplastamiento de anillo con soporte rígido (RCT) de acuerdo con el estándar TAPPI T822 [214]. El RCT se correlaciona con la resistencia a compresión en canto del papel como se ilustra en la **Figura 2.7b**. Las muestras para el ensayo de RCT fueron obtenidas con una longitud de 152.4 ± 0.2 mm y un ancho de 12.7 ± 0.02 mm. Se empleó una velocidad de cabezal de 2 mm/min. La resistencia a compresión (CS) y el índice de resistencia a compresión (CSI) se calculó como sigue:

$$CS = \frac{F_C}{L} \text{ (kN/m)} \quad (2.7)$$

$$CSI = \frac{F_C}{L G} \text{ (N * m/g)} \quad (2.8)$$

Donde F_C es la carga máxima a compresión (en Newtons), L es la longitud de la muestra (en mm) y G es el gramaje del papel (en g/m^2). Diez muestras fueron probadas para cada papel con recubrimiento y se usaron los valores promedios de dos repeticiones.

2.4.5 Ensayo de tensión

Las propiedades a tensión del papel con recubrimiento y sin recubrimiento fueron determinados con base en la norma TAPPI T 494 [215] usando un equipo para ensayos universales marca Shimadzu AG-X con una celda de carga de 1 kN, una separación de cabezales de 100 mm y una velocidad de separación de cabezales de 5 mm/min. Se ensayaron muestras en forma de tiras rectangulares con dimensiones de 25.4×160 mm² (ver **Figura 2.7c**) La resistencia a tensión (TS), el índice de resistencia a tensión (TSI) y el porcentaje de elongación a la rotura (E_B) se determinaron de la siguiente manera [216].

$$TS = \frac{F_T}{w} \text{ (kN/m)} \quad (2.9)$$

$$TSI = \frac{F_T}{w * G} \text{ (kN m/kg)} \quad (2.10)$$

$$E_B = \left(\frac{L_B - L}{L} \right) \times 100 (\%) \quad (2.11)$$

Donde F_T es la carga máxima a tensión (en Newtons), w es el ancho inicial de la muestra (en mm), G es el gramaje (en g/m^2), L es la separación inicial entre mordazas (en mm), L_B es la longitud de la muestra al punto de rotura (en mm) [215]. Nueve muestras fueron probadas en la dirección del maquinado del papel.

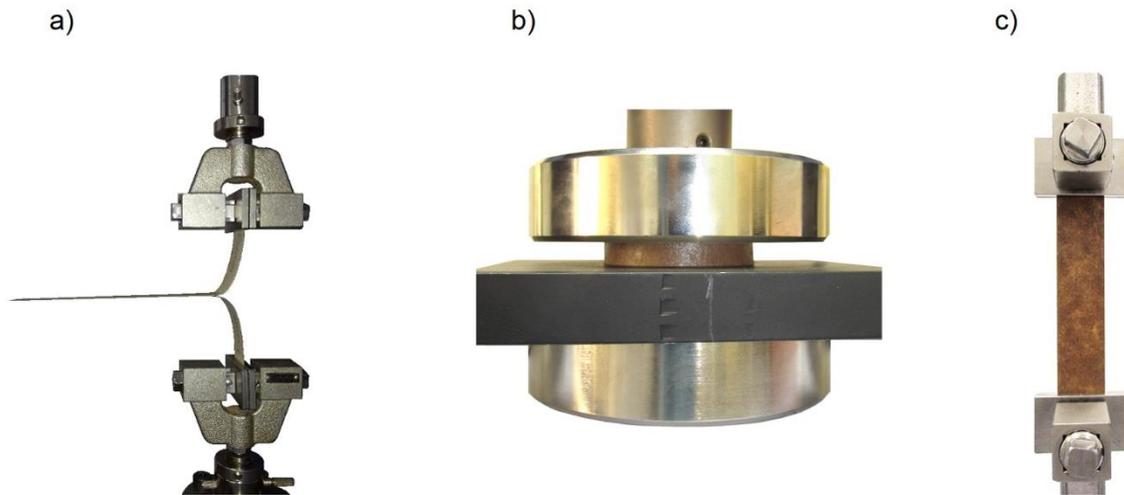


Figura 2.7: a) Montaje del ensayo de pelado en T, b) Montaje del ensayo a compresión por aplastamiento de anillo (RCT) y b) Montaje del ensayo a tensión.

2.5 Análisis estadístico

Los resultados obtenidos para cada propiedad evaluada fueron sujetas a análisis de varianza empleando la prueba de Tukey para comparaciones múltiples con un intervalo de confianza del 95 % ($P \leq 0.05$) usando el software MINITAB.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Modificación post-polimerización de homopolímeros de estireno en estado sólido libre de solventes

3.1.1 Efecto de la molienda en la morfología de las partículas de poliestireno

La evolución morfológica de las partículas del poliestireno **HMWPS** molido en un molino planetario con $R_p = 150 \text{ mm}$ (*Retsch PM400*), usando diferentes ambientes de molienda, se muestra en la **Figura 3.1**. Se puede observar que después de cada periodo de molienda, la forma y el tamaño de las partículas experimentaron cambios importantes. Las partículas de poliestireno fueron deformadas primero adquiriendo una geometría laminar de varios tamaños y exhibieron cierta aglomeración después de 60 minutos de molienda. Debido a las fracturas continuas, la separación y fragmentación de los aglomerados resultaron en partículas más pequeñas, pero de igual morfología a 180 minutos de molienda.

Frendel y Schmidt-Naake [45] estudiaron la molienda mecanoquímica de poliestireno, polimetilmetacrilato, policloruro de vinilo, poli(estireno-co-acrilonitrilo), poli(estireno-co-metilmetacrilato) y poli(estireno-co-anhidrido maleico) en un molino vibratorio (3820 ciclos por minuto) y reportaron que la degradación ocurre debido a una fractura frágil de las partículas sin que se presenten deformaciones plásticas. En este contexto, Frendel y Schmidt-Naake [45] mencionan que la naturaleza viscoelástica de un polímero es de menor relevancia, en contraste con el comportamiento de partículas metálicas.

Diferente del estudio anterior, Bai [217] y Smith [218] reportaron que la degradación de polietilentereftalato y polimetilmetacrilato involucra deformaciones plásticas de las partículas, con una alta posibilidad de generar orientaciones moleculares y cambios de fase en las capas superficiales deformadas en un proceso simultáneo de fractura y aglomeración de las partículas. Estos autores [217, 218] coinciden en un mecanismo de deformación plástica como la ruta principal para cambios conformacionales y degradación molecular; como también se encuentra reportado que ocurre en la molienda mecanoquímica del poliestireno sindiotáctico (SPS) [219], polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)

[220], polietileno de alto peso molecular (HMWPE) [221] y policloruro de vinilo (PVC) [222].

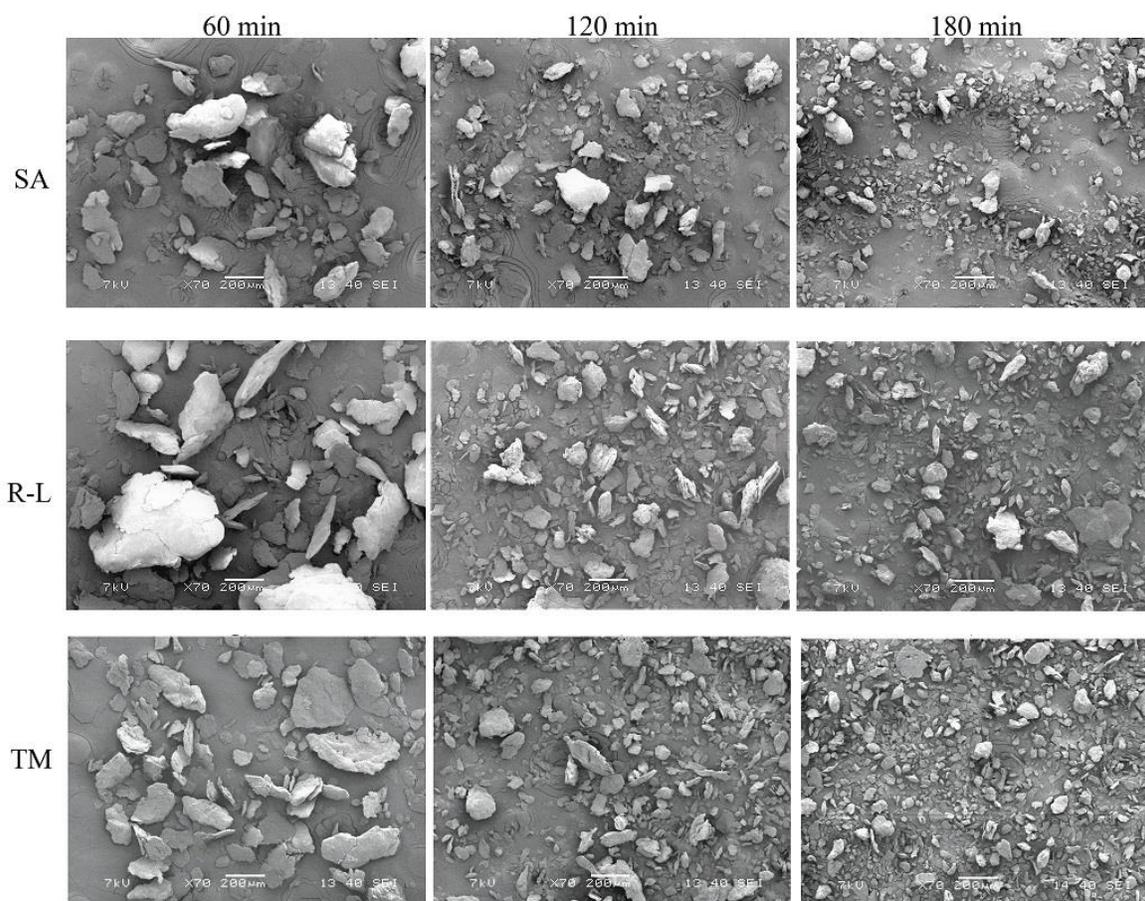


Figura 3.1: Micrografías de SEM que muestran la evolución en el tamaño y la forma de las partículas de HMWPS molidas en un MP con $R_p = 150$ mm (Retsch PM400). Los tiempos de molienda están indicados en la parte superior y los ambientes de molienda están indicados a la izquierda [SA (Sin agente atrapador de radicales), R-L (R-limoneno como agente atrapador de radicales) y TM (TEMPO como agente atrapador de radicales)].

Cabe mencionar que el polímero molido con R-Limoneno y TEMPO presentó cierta cantidad de material férrico proveniente de la erosión del vial de molienda, mientras que el polímero molido sin agente atrapador de radicales no presentó esta característica. Una mayor erosión del vial de molienda se observó para la molienda realizada en un molino planetario con $R_p = 150$ mm (Retsch PM400) en comparación con la molienda realizada en un molino planetario con $R_p = 60.8$ mm (Fritsch Pulverisette 6). Esto indica que la erosión del molino depende de la intensidad y del ambiente de molienda.

Suryanarayana [204] reporta que la magnitud de la contaminación depende de diferentes variables tales como el tiempo de molienda, la intensidad de la molienda, la atmósfera en la cual se muele el polímero y la diferencia entre la resistencia/dureza del polímero y el medio de molienda. Esta contaminación se presenta normalmente en el intervalo del 1-4% p/p con viales y bolas de molienda de acero endurecido.

3.1.2 Efecto de la molienda mecanoquímica en los pesos moleculares y en la distribución de pesos moleculares de homopolímeros de estireno

La influencia del tiempo de molienda en la distribución de pesos moleculares del poliestireno **HMWPS** molido en un molino planetario con un $R_p = 150 \text{ mm}$ (Retsch PM400) se muestra en la **Figura 3.2a-c**. Los pesos moleculares y la dispersidad obtenidos en cada caso se presentan en la **Tabla 3.1**.

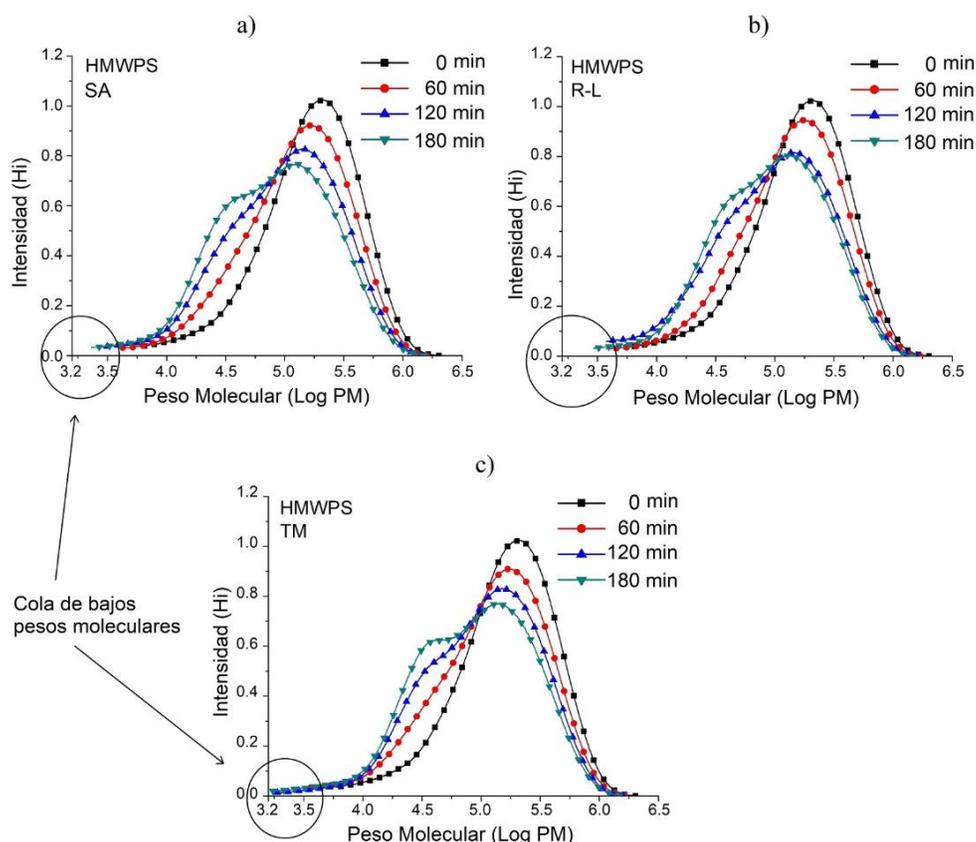


Figura 3.2: Cromatogramas de GPC del **HMWPS** molido a diferentes tiempos de molienda en un molino planetario con $R_p = 150 \text{ mm}$ (Retsch PM400), usando diferentes ambientes de molienda [SA (Sin agente atrapador de radicales), R-L (R-limoneno como agente atrapador de radicales) y TM (TEMPO como agente atrapador de radicales)].

Tabla 3.1

Pesos moleculares promedios (M_n y M_w) en g/mol, dispersidad (\mathcal{D}) y número de fracturas por molécula (Z) del **HMWPS** molido en un molino planetario con $R_p = 150\text{ mm}$ (Retsch PM400) y diferentes ambientes de molienda [SA (Sin agente atrapador de radicales), R-L (R-limoneno como agente atrapador de radicales) y TM (TEMPO como agente atrapador de radicales)].

HMWPS ^a				Producto ^b
$M_n = 89\ 520, M_w = 234\ 151, PDI = 2.61$				
Tiempo de molienda	60 min	120 min	180 min	180 min
Ambiente de molienda				
SA	$M_n = 65\ 151$ $M_w = 189\ 221$ $\mathcal{D} = 2.90$ $Z = 0.46$	$M_n = 47\ 156$ $M_w = 158\ 338$ $\mathcal{D} = 3.36$ $Z = 0.89$	$M_n = 39\ 907$ $M_w = 137\ 348$ $\mathcal{D} = 3.44$ $Z = 1.24$	$M_n = 22\ 289$ $M_w = 33\ 679$ $\mathcal{D} = 1.51$
R-L	$M_n = 70\ 174$ $M_w = 201\ 747$ $\mathcal{D} = 2.87$ $Z = 0.28$	$M_n = 48\ 543$ $M_w = 162\ 946$ $\mathcal{D} = 3.36$ $Z = 0.84$	$M_n = 48\ 075$ $M_w = 151\ 446$ $\mathcal{D} = 3.15$ $Z = 0.86$	$M_n = 26\ 717$ $M_w = 37\ 956$ $\mathcal{D} = 1.42$
TM	$M_n = 62\ 168$ $M_w = 192\ 648$ $\mathcal{D} = 3.10$ $Z = 0.44$	$M_n = 49\ 339$ $M_w = 166\ 136$ $\mathcal{D} = 3.37$ $Z = 0.81$	$M_n = 41\ 395$ $M_w = 149\ 087$ $\mathcal{D} = 3.60$ $Z = 1.16$	$M_n = 23\ 013$ $M_w = 34\ 010$ $\mathcal{D} = 1.48$

^aPesos moleculares del HMWPS virgen

^bPesos moleculares producidos, resultado de la degradación molecular del poliestireno. Se calcularon a partir de la curva de distribución de pesos moleculares resultante de la sustracción de los cromatogramas del **HMWPS** y **HMWPS** molido por 180 min, en el ambiente de molienda indicado.

En la **Figura 3.2a-c** se observa que las curvas de distribución se ensanchan y se desplazan hacia la zona de bajos pesos moleculares conforme se incrementa el tiempo de molienda. Esto indica una dependencia directa del porcentaje de conversión con respecto al tiempo.

Cuando la molienda se ejecutó sin agente atrapador de radicales se obtuvo una mayor cantidad de bajos pesos moleculares, aunque pesos moleculares más bajos se obtuvieron cuando la molienda se ejecutó con TEMPO, esto se muestra en la cola de bajos pesos moleculares en la **Figura 3.2**. Esto sugiere que en la molienda sin agente atrapador de radicales y con R-Limoneno, los fragmentos radicales de menor peso molecular generados puedan estar reaccionando por recombinación, mientras que, en la molienda con TEMPO, los fragmentos radicales de menor peso molecular generados están reaccionando hacia una terminación, que puede ser por acoplamiento o transferencia radical.

El desplazamiento de los picos en la curva de distribución hacia la zona de bajos pesos moleculares puede atribuirse a una degradación preferencial de las moléculas de mayor grado de polimerización.

A este respecto, un estudio reportado por Odell [36] muestra como la degradación selectiva de las cadenas de altos pesos moleculares de poli(óxido de etileno) ocasiona que la curva de distribución de pesos moleculares cambie desde una forma unimodal hacia una forma bimodal desplazada a la izquierda.

La generación de dos picos de pesos moleculares en la curva de distribución de pesos moleculares se puede atribuir al porcentaje de escisión de cadenas para este periodo de molienda. A este respecto, un estudio de modelado de la degradación mecanoquímica de poliestireno reportado por Ravishankar [46] muestra cómo evoluciona la forma de la curva de distribución de pesos moleculares cuando se incrementa el número de escisiones moleculares. Sin embargo, es importante mencionar que el mecanismo modelado consideró una escisión por molécula, este mecanismo solamente ha sido reportado con la degradación mecanoquímica en solución [38].

La reducción en el peso molecular para el **HMWPS** varió entre un 39, 40 y 41% después de 180 minutos de molienda con R-limoneno (R-L), con 2,2,6,6-Tetrametilpiperidina-1-oxilo (TM) y sin agente atrapador de radicales (SA), respectivamente. Estos porcentajes de conversión indican una buena reproducibilidad de la técnica de degradación en el molino planetario Retsch PM400.

Estos porcentajes de degradación también indican el nivel de conversión en el cual las cadenas degradadas (producto) empiezan a ofrecer una contribución importante en la forma bimodal de la curva de distribución de pesos moleculares.

En este contexto, en trabajos reportado por Paredes y colaboradores [223, 224] se muestran ejemplos de diferentes formas bimodales de distribución de pesos moleculares de polipropileno obtenido por catalizadores binarios y mezclas físicas de catalizadores, donde

se observa que las formas bimodales se encuentran mejor definidas para relaciones 40:60 p/p y 60:40 p/p de las fracciones moleculares componentes.

Asimismo, la evolución de la forma de la curva de distribución sugiere que tiempos más prolongados de molienda llevarían a un mayor porcentaje de degradación y consecuentemente una mayor contribución del componente de bajo peso molecular en la forma de las curvas de distribución, presentándose la posibilidad de generar formas bimodales desplazadas hacia la izquierda.

A este respecto, los trabajos experimentales reportados por Odell [36], Frenzel [45] y el trabajo de modelado reportado por Ravishankar [46] muestran claramente que conforme se incrementa el porcentaje de cadenas degradadas, la forma de la distribución de pesos moleculares cambia de una forma unimodal-bimodal-unimodal, donde las formas unimodales corresponden a un 0 y 100% de conversión, respectivamente.

La influencia del tiempo de molienda en la distribución de pesos moleculares del **LMWPS** molido en un molino planetario con $R_p = 150 \text{ mm}$ (Retsch PM400) con diferentes ambientes de molienda se muestra en la **Figura 3.3**. Los pesos moleculares y dispersidad obtenidas en cada unidad experimental se presentan en la **Tabla 3.2**.

En la **Figura 3.3 a-c** se observa la misma tendencia de obtención de una distribución bimodal de pesos moleculares, como se presentó con el **HMWPS**. Asimismo, se observó un desplazamiento de las curvas hacia la zona de bajos pesos moleculares y un aumento en las dispersidades. A 180 minutos de molienda se obtuvieron conversiones de 33, 39 y 44% con R-Limoneno (R-L), TEMPO (TM) y sin agente atrapador de radicales (SA), respectivamente.

El porcentaje de conversión obtenido en el **LMWPS** molido con TEMPO por 180 minutos (39%) comparado con el porcentaje de conversión en el **HMWPS** molido con TEMPO por 180 minutos (40%), indica que cuando los macroradicales generados son terminados de forma efectiva, la técnica de degradación mecanoquímica también presenta una alta reproducibilidad. Este control en los grados de conversión, especificidad del sitio de reacción

y eficiencia, ha favorecido el uso de la activación mecanoquímica para la síntesis y modificación de polímeros [181, 182].

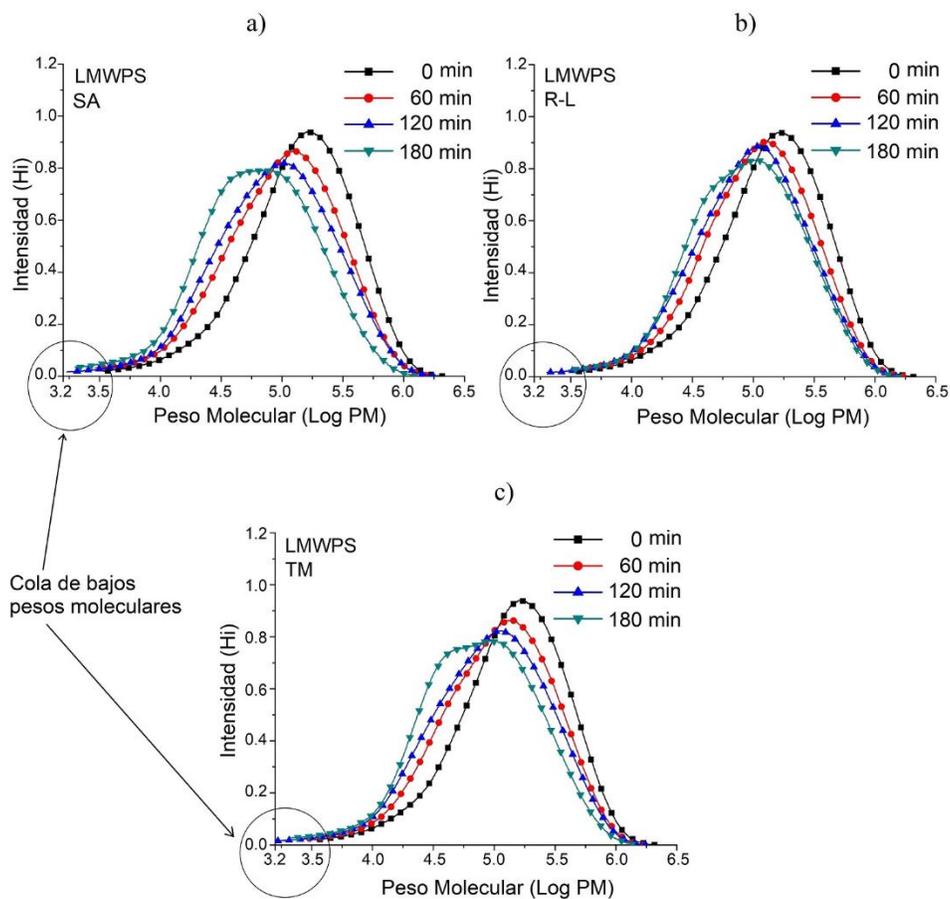


Figura 3.3: Cromatogramas de GPC del **LMWPS** molido a diferentes tiempos de molienda en un molino planetario con $R_p = 150 \text{ mm}$ (*Retsch PM400*), usando diferentes ambientes de molienda [SA (Sin agente atrapador de radicales), R-L (R-limoneno como agente atrapador de radicales) y TM (TEMPO como agente atrapador de radicales)].

Las diferencias en la forma de las distribuciones obtenidas en el **LMWPS**, comparada con la forma de las distribuciones obtenidas en el **HMWPS** ($\mathfrak{D} = 2.61$) puede ser atribuido a la mayor dispersidad inicial del **LMWPS** ($\mathfrak{D} = 2.97$). Como resultado de una mayor dispersidad en el **LMWPS**, la contribución del peso molecular producido se sobrepone en la curva final de distribución de pesos moleculares. Estos resultados muestran que la obtención de una forma bimodal de pesos moleculares se ve influenciada por la dispersidad inicial del polímero. En este contexto, la obtención de una distribución bimodal de pesos moleculares

se vio favorecida por una dispersidad inicial $\bar{D} \leq 2.61$, con los parámetros de molienda reportados.

En acuerdo con estos resultados, Ravishankar y colaboradores [46] muestran en sus resultados de simulación de degradación mecanoquímica que la evolución de la forma de la curva de distribución está relacionada con la dispersidad inicial, de tal manera que entre menor sea la dispersidad inicial, más visibles serán las distribuciones componentes.

Tabla 3.2

Pesos moleculares promedios (M_n y M_w) en g/mol, dispersidad (\bar{D}) y número de fracturas por molécula (Z) del **LMWPS** molido en un molino planetario con $R_p = 150\text{ mm}$ (*Retsch PM400*) y diferentes ambientes de molienda [SA (Sin agente atrapador de radicales), R-L (R-limoneno como agente atrapador de radicales) y TM (TEMPO como agente atrapador de radicales)].

LMWPS ^a				Producto ^b
$M_n = 71\ 247, M_w = 212\ 221, \bar{D} = 2.97$				
Tiempo de molienda	60 min	120 min	180 min	180 min
Ambiente de molienda				
SA	$M_n = 50\ 259$ $M_w = 159\ 660$ $\bar{D} = 3.18$ $Z = 0.41$	$M_n = 42\ 130$ $M_w = 146\ 203$ $\bar{D} = 3.47$ $Z = 0.69$	$M_n = 33\ 054$ $M_w = 107\ 485$ $\bar{D} = 3.25$ $Z = 1.15$	$M_n = 18\ 717$ $M_w = 31\ 934$ $\bar{D} = 1.71$
R-L	$M_n = 59\ 311$ $M_w = 168\ 315$ $\bar{D} = 2.83$ $Z = 0.20$	$M_n = 47\ 635$ $M_w = 149\ 576$ $\bar{D} = 3.14$ $Z = 0.49$	$M_n = 48\ 226$ $M_w = 140\ 523$ $\bar{D} = 2.91$ $Z = 0.47$	$M_n = 28\ 101$ $M_w = 39\ 202$ $\bar{D} = 1.39$
TM	$M_n = 53\ 444$ $M_w = 170\ 217$ $\bar{D} = 3.17$ $Z = 0.33$	$M_n = 43\ 669$ $M_w = 153\ 099$ $\bar{D} = 3.51$ $Z = 0.63$	$M_n = 39\ 257$ $M_w = 127\ 016$ $\bar{D} = 3.24$ $Z = 0.81$	$M_n = 21\ 424$ $M_w = 34\ 015$ $\bar{D} = 1.59$

^aPesos moleculares promedios del poliestireno virgen, obtenido por GPC (no proporcionado por el fabricante).

^bNuevos pesos moleculares producidos, resultado de la degradación molecular del poliestireno. Se calcularon a partir de la curva de distribución de pesos moleculares resultante de la sustracción de los cromatogramas del HMWPS y HMWPS molido por 180 min, en el ambiente de molienda indicado.

En la **Figura 3.4** se muestran las curvas de distribución de los pesos moleculares producidos en la degradación del **HMWPS** y **LMWPS** en un molino planetario con $R_p = 150\text{ mm}$ (*Retsch PM400*) después de 180 minutos (la altura de los picos representa el porcentaje de conversión para cada caso). También se muestra la relación del número

promedio de fracturas por molécula con respecto al tiempo y el decaimiento exponencial del M_n del **HMWPS** y **LMWPS** con respecto a los valores de Z .

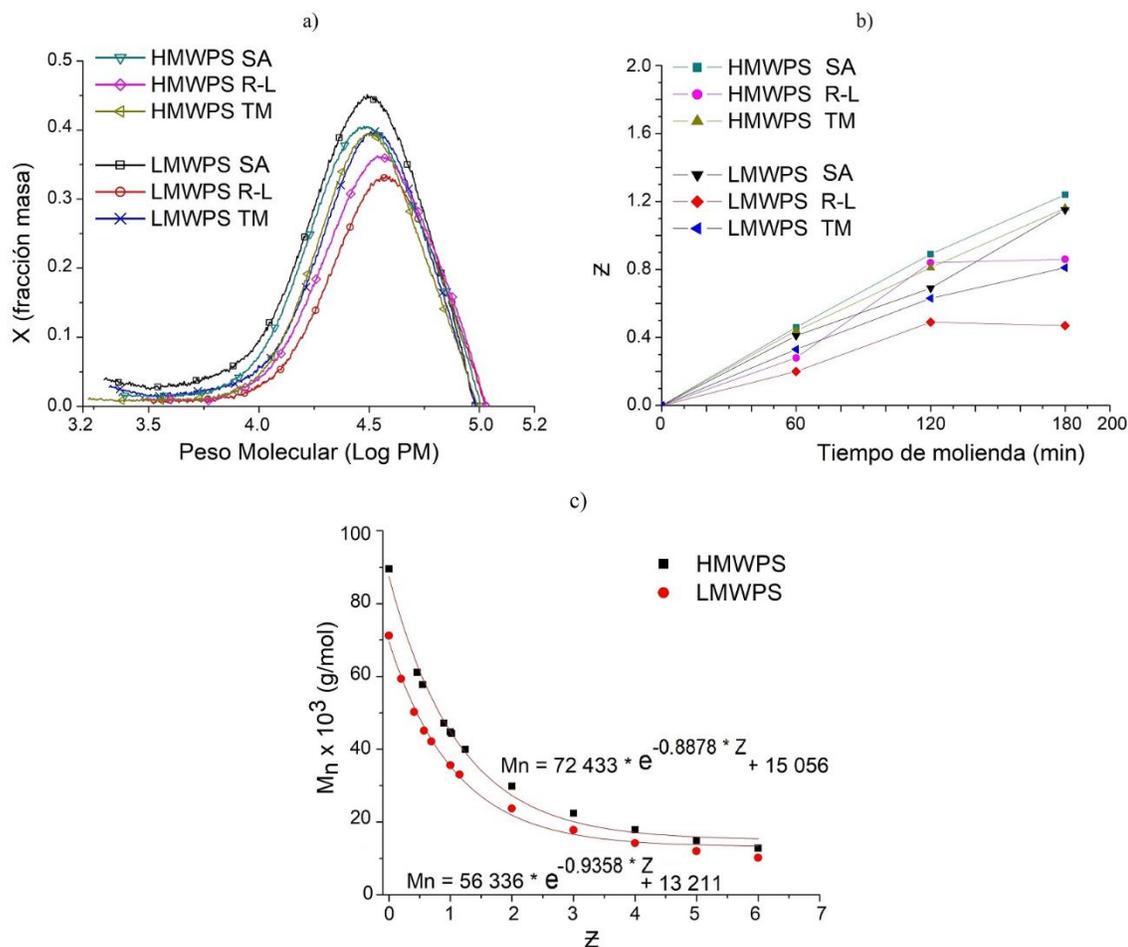


Figura 3.4: a) Curvas de distribución de pesos moleculares producidos en la degradación del **HMWPS** y **LMWPS** en un molino planetario con $R_p = 150 \text{ mm}$ (*Retsch PM400*) por 180 minutos (la altura de los picos representa el porcentaje de conversión para cada caso). b) Relación del número promedio de fracturas por molécula con respecto al tiempo de molienda (valores de Z mayores de 2 se pueden obtener por extrapolación de las rectas de regresión lineal aplicadas). c) Expresiones del decaimiento exponencial del peso molecular promedio en número del **HMWPS** y **LMPWS** con respecto a los valores de Z , el exponente de e representa la constante cinética de degradación y el término independiente es el peso molecular limitante posible de obtenerse en cada caso.

En la **Figura 3.4a** también se observa que, independientemente del peso molecular inicial, el peso molecular del producto y el grado de conversión alcanzado se vio influenciado por el ambiente de molienda. Como resultado de ello, se obtuvo una mayor conversión y menores

pesos moleculares cuando la molienda se ejecutó en un ambiente sin agente atrapador de radicales (SA). También hubo cierta inhibición en la degradación del poliestireno cuando se adicionó R-limoneno (R-L) y/o TEMPO (TM) en el ambiente de molienda.

Resultados similares de inhibición degradativa se encuentra reportado por Koda y colaboradores [225] en la degradación ultrasónica de polímeros solubles en agua cuando se empleó alcohol terc-butílico (TBA) como atrapador radical. Aunque los autores [225] no describen el mecanismo de inhibición, el TBA es bien conocido por su efecto para capturar radicales $\cdot\text{OH}$ [226]. También está reportado en la literatura [227] que durante el proceso de degradación ultrasónica en solución acuosa se pueden generar radicales $\cdot\text{H}$ y $\cdot\text{OH}$ como resultado de la descomposición del agua. Koda y colaboradores [225] aceptan que existe una alta posibilidad de que la degradación de los polímeros solubles en agua se vea favorecido por los radicales $\cdot\text{OH}$.

En la **Figura 3.4b** se muestra claramente que el número de fracturas por molécula (Z) puede ser descrita por una reacción de primer orden y está intrínsecamente relacionada con el ambiente de molienda. Aún más, los valores de Z también dan cuenta de la desaceleración en la degradación de los pesos moleculares conforme avanza el tiempo de molienda; por lo tanto, es una variable dependiente del tiempo que puede ser utilizada para fijar el tiempo de molienda necesario para lograr un peso molecular específico en cada ambiente de molienda.

Esta misma relación del número de fracturas con respecto al tiempo para cuantificar los cambios del peso molecular promedio en número ha sido reportada por Brostow [228], Glyn [159] y van der Hoff [229] para describir la degradación mecanoquímica de poliisobutileno (PIB) y poliestireno. Estos autores [228, 159, 229] muestran como dicha dependencia de la extensión de la degradación con respecto al tiempo permite comparar la degradación de polímeros con diferentes pesos moleculares iniciales y en diferentes condiciones de degradación por ultrasonido.

Otro resultado interesante se observó cuando el número promedio de fracturas por molécula (Z) fue igual a 1, el peso molecular promedio en número llegó a ser aproximadamente un $\frac{1}{2}$ del valor de $M_n(t = 0)$, lo cual está en acuerdo con el decaimiento exponencial del peso

molecular reportado para la degradación mecanoquímica de polímeros, como se muestra en la **Figura 3.4c**. Esto indica que el peso molecular final siempre estará en función del peso molecular inicial del polímero.

La mayoría de las ecuaciones matemáticas para calcular el decaimiento molecular durante la degradación mecanoquímica requieren el valor de un peso molecular limitante ($M_{n,lim}$), valor que no se encuentra bien establecido para el poliestireno, ni para ningún otro polímero, ya que depende de la técnica degradativa y de las condiciones en las cuales se realiza la degradación mecanoquímica [158, 172]. Sin embargo, los valores de 13 211 g/mol y 15 056 g/mol que se presentan en las ecuaciones del decaimiento molecular mostrado en la **Figura 3.4c**, pueden tomarse como el peso molecular limitante para cada poliestireno en las condiciones reportadas.

Los cromatogramas de distribución de pesos moleculares del **HMWPS** y **LMWPS** molidos en el molino planetario con $R_p = 60.8 \text{ mm}$ (*Fritsch Pulverisette 6*) se presentan en la **Figura 3.5a** y **Figura 3.5b**, respectivamente. Los cromatogramas de los pesos moleculares obtenidos a 180 minutos de molienda se muestran en la **Figura 3.5c**. Los pesos moleculares y la dispersidad para cada caso se muestran en la **Tabla 3.3**.

En la **Figura 3.5a-b** se observa que la forma de las curvas de distribución de pesos moleculares no presentan las mismas características que los cromatogramas mostrados en la **Figura 3.2** y **Figura 3.3**, lo cual se debe a que la conversión de ambos poliestirenos después de 180 minutos de molienda fue menos intensa en el molino *Fritsch Pulverisette 6*, comparado con la conversión obtenida en el molino *Retsch PM400*. Kho y colaboradores [199] reportan que la energía impartida a un sistema de molienda depende del radio de revolución del disco planetario, un radio menor se traduce en una reducción en el número de impactos, en la eficiencia de los impactos y en la disminución de la velocidad de las bolas de molienda.

En este contexto, la diferente energía impartida con los dos molinos planetarios puede explicar por qué la conversión obtenida en el molino con $R_p = 150 \text{ mm}$ (*Retsch PM400*)

es casi el doble de la conversión obtenida en el molino planetario con $R_p = 60.8 \text{ mm}$ (*Fritsch Pulverisette 6*) (ver **Tabla 3.3**). Como resultado de un menor porcentaje de degradación en el molino Fritsch Pulverisette 6, la contribución de los bajos pesos moleculares generados a 180 minutos de molienda en la curva resultante, es mínima.

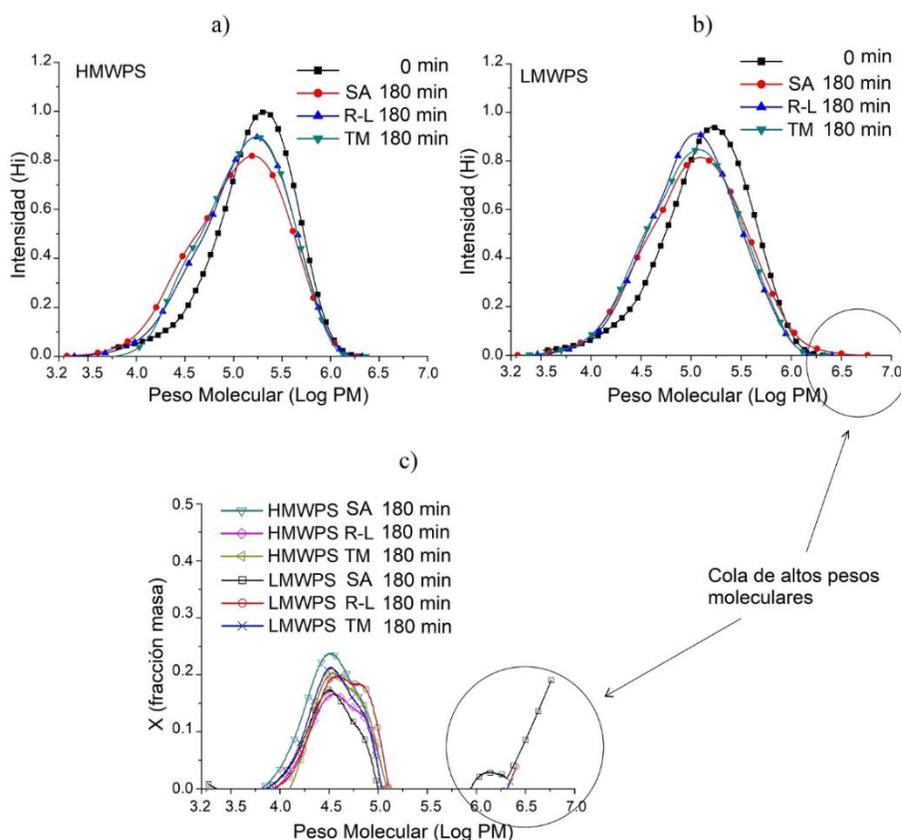


Figura 3.5: Cromatogramas de GPC del a) HMWPS y b) LMWPS molidos por 180 minutos en un molino planetario con $R_p = 60.8 \text{ mm}$ (*Fritsch Pulverisette 6*), en diferentes ambientes de molienda y c) Distribución de pesos moleculares del producto de la degradación del HMWPS y LMWPS obtenido por sustracción de los cromatogramas para $t = 0 \text{ minutos}$ y $t = 180 \text{ minutos}$; se observan las colas de altos pesos moleculares generadas posiblemente por injerto y entrecruzamiento de los macrorradicales.

En la **Figura 3.5c** se muestran los cromatogramas de los pesos moleculares generados en la degradación del **HMWPS** y **LMWPS** a los 180 minutos en diferentes ambientes de molienda. Ambos poliestirenos presentaron una mayor degradación cuando la molienda se ejecutó sin agente atrapador de radicales (SA), como lo indica la altura de los cromatogramas.

Sin embargo, una menor altura en el cromatograma de la molienda del LMWPS SA 180 min en la **Figura 3.5c** puede atribuirse a que los macrorradicales formados experimentaron reacciones de entrecruzamiento o injerto, lo cual puede ser observado en la cola de altos pesos moleculares. Los altos pesos moleculares derivados de las reacciones laterales se vieron reflejados en un mayor M_w y consecuentemente en una mayor dispersidad del polímero (ver **Tabla 3.3**).

Tabla 3.3

Pesos moleculares promedios (M_n y M_w) en g/mol, dispersidad (\mathcal{D}) y número de fracturas por molécula (Z) del **HMWPS** y **LMWPS** molido en un molino planetario con $R_p = 60.8\text{ mm}$ (*Fritsch Pulverisette 6*) y diferentes ambientes de molienda [SA (Sin agente atrapador de radicales), R-L (R-limoneno como agente atrapador de radicales) y TM (TEMPO como agente atrapador de radicales)].

0 min	180 min			360 min
PS virgen	SA	R-L	TM	SA
HMWPS				
$M_n = 89\ 520$	$M_n = 57\ 712$	$M_n = 69\ 881$	$M_n = 78\ 582$	$M_n = 44\ 317$
$M_w = 234\ 151$	$M_w = 185\ 936$	$M_w = 200\ 458$	$M_w = 196\ 474$	$M_w = 141\ 569$
$\mathcal{D} = 2.61$	$\mathcal{D} = 3.22$	$\mathcal{D} = 2.86$	$\mathcal{D} = 2.50$	$\mathcal{D} = 3.19$
	$Z = 0.55$	$Z = 0.28$	$Z = 0.13$	$Z = 1.02$
LMWPS				
$M_n = 71\ 247$	$M_n = 59\ 357$	$M_n = 60\ 343$	$M_n = 56\ 851$	$M_n = 45\ 126$
$\bar{M}_w = 212\ 221$	$M_w = 202\ 293$	$M_w = 165\ 430$	$M_w = 167\ 699$	$M_w = 129\ 212$
$\mathcal{D} = 2.97$	$\mathcal{D} = 3.40$	$\mathcal{D} = 2.74$	$\mathcal{D} = 2.94$	$\mathcal{D} = 2.86$
	$Z = 0.2$	$Z = 0.18$	$Z = 0.25$	$Z = 0.57$

Adicionalmente, la reducida cantidad de reacciones laterales en las moliendas **LMWPS TM 180 min** o **LMWPS R-L 180 min**, indica la terminación de los macrorradicales generados durante la molienda mecanoquímica.

La conversión de ambos poliestirenos varió desde 16% hasta un máximo de 23% después de 180 minutos de molienda. La conversión en cada caso puede tomarse de la altura en los cromatogramas de la **Figura 3.5c**. Como puede verse, la supresión de las reacciones laterales que generan colas de altos pesos moleculares es necesario, ya que estas colas de pesos moleculares tienen una importante contribución en los pesos moleculares promedio en peso (M_w) del poliestireno.

En la **Tabla 3.3** también se observó, en algunos casos, una reducción en la dispersidad cuando la molienda fue asistida con TEMPO (**HMWPS TM 180 min**; **LMWPS TM 180 min**) o con R-Limoneno (**LMWPS R-L 180 min**), lo cual indica un control sobre las reacciones de terminación de los radicales macromoleculares.

Los resultados obtenidos con las moliendas en el molino Fritsch Pulverisette muestran que el ajuste de la curva de distribución de pesos moleculares también puede llevarse a cabo a bajas intensidades de molienda, debido a que las moléculas con alto grado de polimerización se degradan primero de forma selectiva.

Por otra parte, aunque la velocidad de degradación muestra ser mayor en el **HMWPS**, como lo indica el cambio en los valores de Z en la **Tabla 3.3**, el peso molecular final siempre estará en función del peso molecular inicial como lo indicaron las curvas de decaimiento exponencial del peso molecular mostrados en la **Figura 3.4c**.

En resumen, la degradación del **HMWPS** y **LMWPS** con la técnica de molienda mecánica en molino de bolas de tipo planetario puede ser explicado por el mecanismo de escisión de cadenas de la degradación mecanoquímica de polímeros en estado sólido, la cual establece que pueden ocurrir escisiones múltiples de forma estadística, con una alta probabilidad de que estas escisiones ocurran en los puntos de enredamientos moleculares y es dependiente de la intensidad de la deformación cortante involucrada en el proceso de molienda, esto se encuentra reportado en los trabajos de Boulatov [35], Ribas-Arino [230], Casale [31], Porter [32, 231], Oprea [33, 34] y Abdel-Hallim y Hamielec [232].

Como ejemplo, en el trabajo de Porter y colaboradores [231] se menciona el efecto de diferentes intensidades de deformación por cortante sobre la degradación mecanoquímica de poliisobutileno (PIB). Estos autores [231] mencionan que la escisión molecular del PIB ocurre en los enlaces químicos en los puntos de enredamientos moleculares. Sin embargo, solo reportan un mecanismo de degradación para las diferentes intensidades de deformación. Por su parte, Abdel-Hallim y Hamielec [232] mencionan que, a bajas intensidades de corte, la escisión de cadenas ocurre hasta que las moléculas alcanzan una extensión apreciable,

mientras que a altas intensidades de corte las fracturas ocurren antes que las moléculas alcancen una extensión apreciable.

En este sentido, se asume que a altas intensidades de molienda (alta deformación a cortante), las escisiones de cadena toman lugar antes que las cadenas alcancen la conformación de equilibrio y a una baja intensidad de molienda (baja deformación a cortante), las escisiones de cadena ocurren durante el acercamiento a la conformación de equilibrio.

La generación de cadenas cortas con diferentes grados de polimerización se debe a los diferentes pesos moleculares entre cada enredamiento, como ha sido señalado por Ribas-Arino [230]. En este sentido, el peso molecular limitante estaría en el intervalo del peso molecular de enredamiento (M_e). De acuerdo con Hengeller [11] y Bach [233], el peso molecular de enredamiento para el poliestireno es de 13,300 g/mol. Los valores de 13 211 g/mol y 15 056 g/mol que se presentan en las ecuaciones del decaimiento molecular mostrado en la **Figura 3.4c** se encuentran muy cercanos a dicho valor de M_e para el poliestireno. Frenzel [45] también ha reportado un peso molecular limitante de $M_n = 12\,700\text{ g/mol}$ para el poliestireno sometido a moliendas mecanoquímicas en molino de tipo vibratorio.

En este contexto, la degradación mecanoquímica sostiene el hecho de que los polímeros amorfos con altos pesos moleculares (más enredamientos por molécula) se degraden más rápido que sus contrapartes de menor peso molecular (menos enredamientos por molécula). Además, también explica la existencia de un peso molecular limitante.

Con base en los resultados presentados y en el marco teórico mencionado anteriormente, el ajuste mecanoquímico de las curvas de distribución de pesos moleculares del PS es factible de realizarse controlando el porcentaje de degradación y las reacciones de terminación.

El porcentaje de cadenas degradadas puede incrementarse a través de la modificación de diferentes parámetros como son el radio de revolución, el tiempo de molienda y la velocidad angular. En vista de que la degradación de los pesos moleculares termina afectando propiedades importantes (por ejemplo, la resistencia tensil) se debe prestar especial consideración a las variables iniciales como son el peso molecular inicial, la dispersidad

inicial y el ambiente de molienda. A este respecto, el conocimiento y control del impacto de los parámetros de molienda presenta una gran relevancia.

3.1.3 Efecto de la molienda mecanoquímica en la composición química de poliestireno – Análisis por FTIR-ATR

Los cambios químicos ocurridos en el poliestireno fueron analizados por espectroscopía de infrarrojo en las muestras correspondientes a las moliendas ejecutadas en un molino planetario con $R_p = 150\text{ mm}$ (*Retsch PM400*) por 180 minutos, debido a que en estas unidades experimentales se obtuvo una mayor degradación del polímero.

Los cambios químicos ocurridos en la estructura de ambos poliestirenos fueron estudiados en regiones específicas del espectro de ATR-FTIR mostrados en la **Figura 3.6**. Estas regiones comprendieron los intervalos entre $3000 - 3500\text{ cm}^{-1}$ donde ocurre la absorción del enlace O-H; el intervalo entre $1600-1800\text{ cm}^{-1}$ donde ocurre la absorción del enlace C = O; el intervalo entre $1000-1400\text{ cm}^{-1}$ donde ocurre la absorción del enlace C – O. Estos intervalos analizados están asociados con grupos oxidados y han sido reportados para la degradación mecanoquímica de polímeros en ambientes con trazas de oxígeno [234]. Una cuarta región analizada estuvo comprendida entre $900 - 1000\text{ cm}^{-1}$ y está relacionada con la aparición de insaturaciones posibles de originarse con las reacciones de desproporción de los macroradicales o debido a la descomposición intramolecular de hidroperóxidos secundarios [234, 235].

La región comprendida entre 3000 y 3500 cm^{-1} es muy sensible a las vibraciones de estiramiento del grupo OH. Los espectros de FTIR-ATR de los poliestirenos virgen y molido a 3 horas (en los diferentes ambientes de molienda), no mostraron absorción en la región atribuida al estiramiento de enlaces O-H, con excepción de las siete bandas de absorción atribuidas al PS.

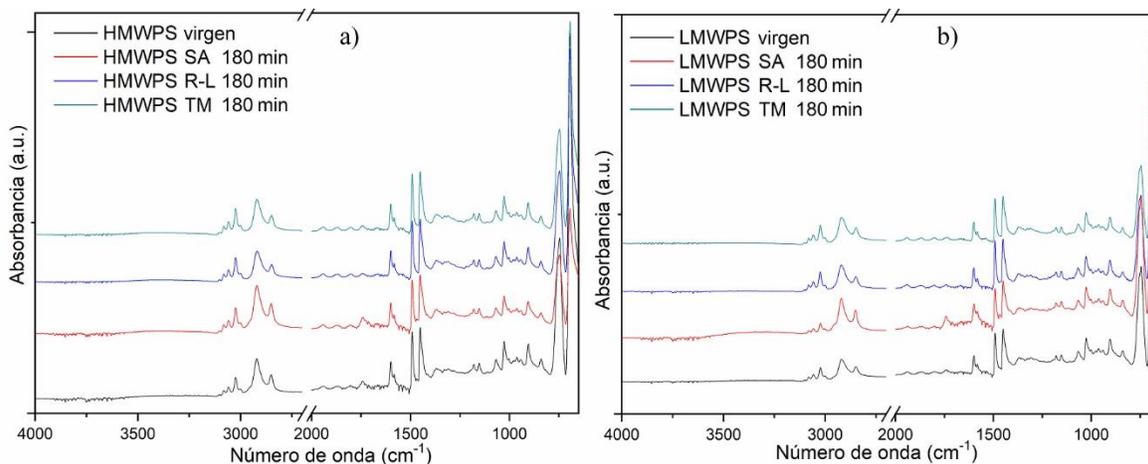


Figura 3.6: Espectros de ATR-FTIR de a) **HMWPS** y b) **LMWPS** molidos por 180 minutos en diferentes ambientes de molienda [SA (Sin agente atrapador de radicales), R-L (R-limoneno como agente atrapador de radicales) y TM (TEMPO como agente atrapador de radicales)].

Las bandas con picos ubicados en 3102 cm^{-1} , 3081 cm^{-1} , 3059 cm^{-1} , 3024 cm^{-1} , y 3000 cm^{-1} son debidos al estiramiento del enlace C-H de los grupos CH en el anillo aromático del poliestireno, mientras que las bandas ubicadas en 2920 cm^{-1} y 2848 cm^{-1} son debidas a la vibración de estiramiento de los enlaces C-H de los grupos CH_2 y CH en la cadena principal del polímero, respectivamente [236].

Debido a la ausencia del estiramiento del enlace O-H en este intervalo, se concluye que no se formaron grupos alcohol (-OH), carboxilo (-COOH) o hidroperóxido (C-O-O-H) en ambos poliestirenos. Esto indica que los macroradicales generados después de reaccionar con el oxígeno y formar radicales peróxidos C-O-O* no continúan con un mecanismo de terminación por abstracción de hidrógeno, sino continúan hacia una ruta de formación de cetonas, aldehídos o terminan por recombinación con otros macroradicales.

La formación de cetonas y aldehídos como principales productos de la degradación mecanoquímica de poliestireno ha sido reportado por D'Esposito [185], Fordyce [162] y Song [237], mientras que la incorporación de grupos OH en polímeros a partir de la abstracción de hidrógeno por radicales peróxidos se encuentra reportado por Chien y colaboradores [238].

El grupo carbonilo representa otro de los diferentes tipos de grupo terminal que puede ser producido como resultado de la escisión de cadenas en presencia de oxígeno [31, 162]. La región entre 1600-1800 cm^{-1} comprende las longitudes de onda donde es más probable encontrar la aparición del grupo carbonilo [162, 185, 237, 239]. El análisis de los espectros de ambos poliestirenos modificados mecanoquímicamente mostró cambios en la región del grupo carbonilo con respecto al poliestireno virgen, únicamente en la molienda ejecutada sin agente atrapador de radicales (SA). A este respecto, se observó ligeras diferencias en la intensidad de la banda centrada en 1742 cm^{-1} .

En sus estudios de degradación mecanoquímica de poliestireno, D'Esposito [185], Fordyce [162] y Song [237] mencionan el crecimiento de una banda centrada en 1742 cm^{-1} atribuida a la generación del grupo aldehído, que también presenta vibraciones en las longitudes de onda de 1722 cm^{-1} y 1728 cm^{-1} . Luego entonces, los cambios observados en la longitud de onda de 1742 cm^{-1} puede deberse al carbonilo en el grupo aldehído.

La región analizada comprendida en el intervalo de 1000-1500 cm^{-1} mostró ligeras diferencias en 1215 cm^{-1} , número de onda atribuida a la vibración del grupo carbonilo y al estiramiento del enlace C-O-C [240, 241], la deformación del enlace C-H alifático proveniente del grupo CH_2 adyacente al grupo carbonilo también fueron identificados a 1468 y 1417 cm^{-1} [242].

La formación de enlaces -C-O-C puede ser atribuido a las reacciones de recombinación de los macroradicales oxidados.

A este respecto, Baramboim [184] reportó que un macroradical peróxido relativamente estable se puede recombinar con otro macroradical formando enlaces peróxidos (C-O-O-C). Porter y Casale [32] mencionan que debido a la débil estabilidad termodinámica de los enlaces C-O-O-C, tienden a ser más susceptibles de fracturarse (2 R-C-O^*) durante la degradación mecanoquímica y vuelven a reaccionar con nuevos macroradicales incorporando así los enlaces -C-O-C-. A este respecto, Fanconi [243] y Zhurkov [244] también mencionan la formación de enlaces -C-O-C- en la degradación mecanoquímica de polietileno. Luego entonces, la presencia de enlaces C-O-C se encuentra justificado como resultado de la recombinación de radicales R-C-O^* .

La región analizada comprendida en el intervalo entre 1000 y 650 cm^{-1} no mostró diferencias que pudiera dar indicios de la generación de dobles enlaces característicos de las reacciones de desproporción.

La reducida cantidad de cambios químicos detectados también pueden ser atribuidos a la cantidad de moléculas de poliestireno que fueron efectivamente degradadas, el cual estuvo alrededor del 40%, para las muestras caracterizadas. Otros autores como Fukunaga y Kimura [41] reportan conversiones del 100 % a 400 horas de molienda. Frenzel y Smith-Naake [45] también reportaron conversiones entre 60 y 94% a 120 minutos de molienda, pero en ambos trabajos no se realizaron caracterizaciones para identificar cambios químicos en el polímero.

Se encuentra reportado en la literatura que cambios químicos significativos en la cantidad de grupos terminales o considerables diferencias en los pesos moleculares pueden inducir segregación de fases en la formulación de polímeros como ha sido reportado por Krishnaswamy [12], Kim [245] y Lipatov [246]. En su trabajo, Krishnaswamy [12] reporta que diferentes mezclas de polietileno preparadas con pesos moleculares de 37 kg/mol y 890 kg/mol experimentan segregación de fases, lo cual ocasiona que las mezclas exhiban propiedades de resistencia incluso menores que las fracciones individuales.

Por otra parte, en un trabajo reportado por Kim [245] se mencionan las novedosas propiedades que pueden derivarse de la separación de fases debido a las diferentes terminales de cadena, así como su aprovechamiento para fabricar materiales poliméricos funcionales. Asimismo, en un trabajo reportado por Lipatov [246] se mencionan diferentes tipos de separación de fases, por ejemplo, aquellos relacionados con diferentes tamaños de cadena y los relacionados con mezclas que incorporan aditivos para mejorar procesabilidad y adhesión.

Esto es importante, porque los resultados no muestran diferencias en la composición química del poliestireno cuando la degradación es ejecutada con TEMPO o con R-limoneno en los ambientes de molienda. Lo cual delimitaría cualquier problemática posterior de separación de fase, a aquellas relacionadas con los tamaños moleculares y no a los grupos funcionales.

3.1.4 Efecto de la molienda mecanoquímica en la composición química de poliestireno - Análisis por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

Para complementar el análisis de los grupos funcionales observados en los espectros de FTIR-ATR, las muestras se analizaron por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

En un trabajo reportado por Vandencastele [247] se menciona que ambas técnicas son complementarias porque permiten analizar una muestra a diferentes profundidades y composición. A este respecto, Mejía-Torres [240] señala que mientras un análisis por FTIR-ATR se realiza a una profundidad de cientos de nanómetros y permite la identificación de grupos funcionales con enlaces C-H, el análisis por XPS se realiza a una profundidad de hasta 6 nm y no es sensible a los enlaces que contienen H.

La mayoría de los átomos en el poliestireno son C y H, y el análisis por XPS se realizó para determinar el contenido atómico de C, O y N en la superficie de las muestras de poliestireno y los resultados se presentan en la **Tabla 3.4**.

Tabla 3.4

Composición elemental (% atómico) del poliestireno **HMWPS** y **LMWPS**, virgen y molido en un molino planetario con $R_p=150$ mm (Retsch PM400), por 180 minutos en diferentes ambientes de molienda [SA (Sin agente atrapador de radicales), R-L (R-limoneno como agente atrapador de radicales) y TM (TEMPO como agente atrapador de radicales)].

	HMWPS				LMWPS			
	Virgen	SA	R-L	TEMPO	Virgen	SA	R-L	TEMPO
C	98.7	94.6	97.7	99.3	99.8	98.5	99.7	99.8
O	1.3	5.0	2.1	0.7	0.2	0.9	0.3	0.2
N	0	0.4	0.2	0	0	0.6	0	0

El incremento en el contenido atómico de oxígeno (O) es otra forma de estimar la oxidación del polímero como resultado de la reactividad de radicales libres en un ambiente oxidante (aire). En este contexto, Mejía-Torres [240] y Li [248] han reportado la fotooxidación de poliestireno como el incremento en el contenido atómico de oxígeno hasta un nivel de saturación cercano al 20%.

Por otra parte, la incorporación de nitrógeno (N) podría indicar el acoplamiento del TEMPO como grupo terminal formando el enlace alcoxiámínico cuando la reacción es ejecutada con TEMPO en el ambiente de molienda. En este contexto, la síntesis de polímeros mediada por nitróxidos (NMRP) son ejemplos donde se utilizan las reacciones de combinación entre el TEMPO y radicales libres [249].

En la **Tabla 3.4** se observa que el mayor incremento de oxígeno (3.7%) en el HMWPS y (0.6%) en el LMWPS se presentó cuando ambos poliestirenos fueron molidos sin adicionar un agente atrapador de radicales en el medio de molienda. Asimismo, se observa que hubo incorporación de nitrógeno en un 0.4% en el HMWPS y 0.6% en el LMWPS.

Se sabe que el oxígeno molecular tiende a reaccionar con los radicales libres para formar grupos peróxidos relativamente estables que por descomposición intramolecular generan grupos carbonilos. Pero el nitrógeno molecular se considera relativamente inerte, tanto así que en reacciones mecanoquímicas generalmente se usan purgas de nitrógeno para evitar la oxidación de los macroradicales.

En este contexto, Moravcik [250] reportó que es posible incorporar nitrógeno en aleaciones metálicas cuando la activación mecanoquímica se realiza con aire en el ambiente de molienda. Esto indica que los impactos y la fricción entre las bolas y vial de molienda también pueden activar el nitrógeno molecular y consecuentemente reaccionan con los sitios activos (radicales libres).

Cuando la molienda del HMWPS se ejecutó con R-limoneno (R-L) como atrapador radical, el contenido de oxígeno se incrementó en 0.8% y el N se incorporó en 0.2%. Una menor incorporación de oxígeno en el polímero puede deberse a que el R-limoneno es un antioxidante que actúa como un agente de transferencia de cadena e inhibe la formación de grupos oxidados.

A este respecto, Zhang y Dubé [251] reportan que cuando un sitio radical se encuentra con una molécula de R-limoneno, el sitio radical se transfiere a la molécula de R-limoneno por un mecanismo de abstracción de hidrógeno y se estabiliza por resonancia electrónica en la

estructura química del limoneno. Esto puede explicar por qué se obtiene una menor oxidación en la molienda con R-limoneno en comparación con la molienda ejecutada sin agente atrapador de radicales.

Cuando la molienda se ejecutó con TEMPO como atrapador radical, el contenido de oxígeno en el **HMWPS** disminuyó desde 1.3% hasta 0.6%, y no hubo incorporación de N, contrario a lo que se esperaba.

A este respecto, Bamford reporta [252] que, durante la polimerización de estireno por el método de radicales libres, las cadenas tienden a experimentar reacciones de terminación mayormente por acoplamiento. Wu [253] y Zhang [254] reportaron que el 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo (TEMPO) puede promover la conversión de radicales poliméricos vía reacciones de acoplamiento y/o desproporción. Sin embargo, los espectros de FTIR no revelaron la presencia de dobles enlaces C=C característicos de las reacciones de desproporción, lo cual sugiere que los macroradicales generados pueden estar terminando por acoplamiento o por transferencia radical con otras especies presentes en el medio de molienda.

Priddy [128] reporta que las formulaciones de poliestirenos comerciales contienen agentes lubricantes (aceite mineral o estearato de etilo) que mejoran el índice de flujo en fundido (MFI) del polímero y la concentración de estos componentes puede estar entre 0.04 – 0.25% en los poliestirenos de extrusión y entre 0.1 – 0.8 % en los poliestirenos de inyección. Priddy [128] también menciona que los poliestirenos comerciales presentan residuos de etilbenceno, dímeros y trímeros de estireno remanentes del proceso de síntesis. Grayson y colaboradores [255] también han reportado la presencia de estireno durante la purificación de poliestireno comercial en horno de vacío y por precipitación fraccionada.

Luego entonces, es posible que los residuos presentes en el **HMWPS** y **LMWPS** utilizados se encuentren reaccionando con los macroradicales por un mecanismo de transferencia radical.

Los espectros XPS de amplio barrido del **HMWPS** molido por 180 minutos en diferentes ambientes de molienda se muestran en la **Figura 3.7a**. El espectro de alta resolución del C1s del **HMWPS** molido sin agente atrapador de radicales (**HMWPS SA 180 min**) se muestra en la **Figura 3.7b**.

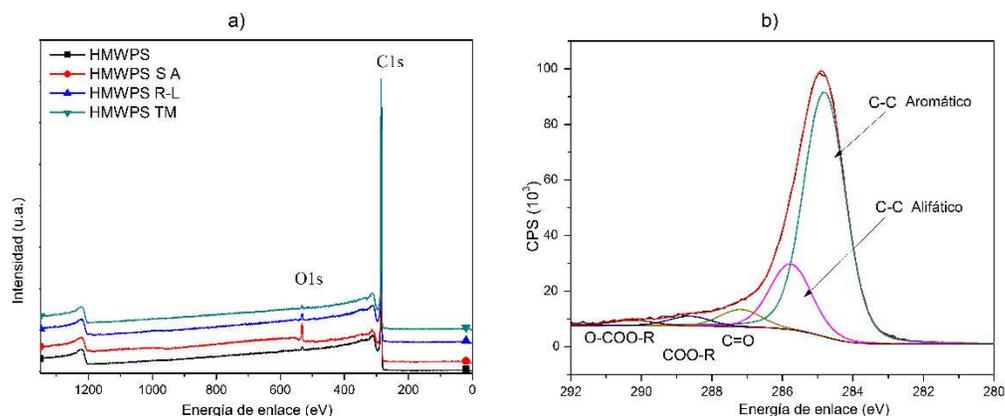


Figura 3.7: a) Espectros de XPS de barrido amplio del **HMWPS** molido por 180 minutos en diferentes ambientes de molienda en un molino planetario con $R_p = 150 \text{ mm}$ (*Retsch PM400*) [SA (Sin agente atrapador de radicales), R-L (R-limoneno como agente atrapador de radicales) y TM (TEMPO como agente atrapador de radicales)] y b) Espectro de XPS de alta resolución para el C en el **HMWPS** molido sin agente atrapador de radicales, por 180 minutos, donde se observó el mayor nivel de oxidación.

En los espectros de amplio barrido se observaron únicamente dos picos correspondientes a los orbitales atómicos del C1s y al O1s, en las muestras evaluadas. De la **Figura 3.7b**, se observa que el espectro del C1s presenta un valor máximo a 284.5 eV. La deconvolución del pico de C1s se realizó utilizando el software AAnalyzer® (un programa de ajuste de picos para datos de fotoemisión) con base en el procedimiento descrito por France y Short [256] dio como resultado la presencia de 5 picos asignados a las siguientes energías de enlace:

- ✓ 284.8 eV correspondiente al enlace C-C en el componente aromático.
- ✓ 285.7 eV correspondiente al enlace C-C en el componente alifático.
- ✓ 287.2 eV atribuido al enlace C=O en grupos carbonilos [257].
- ✓ 288.6 eV atribuido al enlace C-O-C en grupos queto-ésteres (C(=O)O-R) [248].
- ✓ 290.2 eV atribuido al enlace O-CO-O-R de grupos carbonatos [256].

La región del O1s no es muy sensible a los cambios químicos específicos, pues generalmente se observa que las energías de enlace experimentales se superponen para varias especies en un amplio intervalo [257]. Además, los niveles del C1s debido al enlace C-O también cae en la región de los enlaces (C-N y C=N) de especies nitrogenadas [258]. Debido a que la intensidad del pico de nitrógeno no es visible para la concentración detectada, no se realizó la separación de los componentes C1s derivados de los posibles enlaces carbono-nitrógeno.

Los resultados obtenidos por XPS confirman los cambios observados por FTIR-ATR e indican que la degradación mecanoquímica con aire en el ambiente de molienda no crea una oxidación importante en el poliestireno, comparado con la degradación foto-oxidativa donde se alcanza niveles de hasta 20% (porcentaje atómico) de oxígeno incorporado [240].

Hasta este punto, es conveniente subrayar que en el análisis de sólidos por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se asume que la composición superficial de la muestra es la misma que la del volumen total del sólido, esto puede dar lugar a errores que varían del 3 – 10% en las composiciones relativas.

A este respecto, Mejía-Torres y colaboradores [240] reportan una diferencia del 10% en el contenido atómico de oxígeno entre la superficie y 30 nm de profundidad en muestras de poliestireno foto-irradiado, cuando a las muestras se les sometió a erosiones continuas con argón para analizar capa por capa.

Asimismo, Vandencastele [247] reporta una diferencia de 10% en el contenido atómico de oxígeno cuando el ángulo de fotoemisión se cambia desde 0° (mayor profundidad) hasta 90° (menor profundidad).

Aún más, Easton y colaboradores [259] mencionan que el tratamiento de erosión para limpiar contaminantes superficiales previo al análisis de la muestra también afecta la composición química superficial.

Por todo lo anterior, el uso de técnicas complementarias para evaluar tanto el volumen como la superficie del material en estudio es de gran relevancia.

El uso de un enfoque de molienda asistida con R-limoneno y TEMPO como agentes atrapadores de radicales mostró que es posible inhibir parcialmente (con R-limoneno) o totalmente (con TEMPO) las reacciones laterales (oxidación, entrecruzamiento, injerto), sin necesidad de recurrir a una atmósfera inerte. Además, el uso de TEMPO como agente atrapador de radicales favorece el ajuste de la curva de distribución de pesos moleculares, como resultado de un buen control sobre las reacciones de terminación.

3.2 Evaluación de mezclas de poliestireno - pesos moleculares, distribución de pesos moleculares y propiedades mecanodinámicas

Los cromatogramas correspondientes a los poliestirenos utilizados para preparar las mezclas descritas en la **Tabla 2.5** se muestran en la **Figura 3.8**. Se puede observar que los picos moleculares y las curvas de distribución del poliestireno de referencia y de los poliestirenos utilizados (**PSMA**, **PSMB** y **PSMC**) en la formulación de las mezclas, son inconfundiblemente diferentes y menores con respecto al **PSREF**.

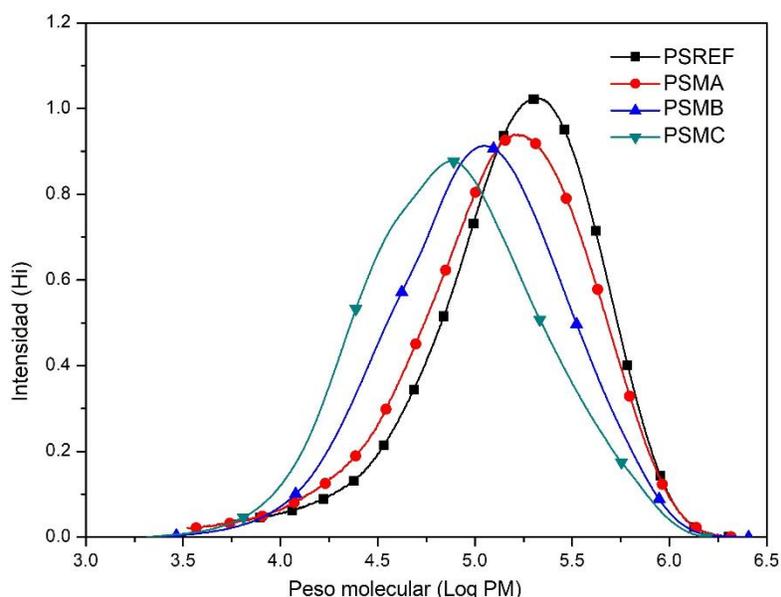


Figura 3.8: Cromatogramas de GPC que muestran las distribuciones de pesos moleculares de los poliestirenos empleados en las mezclas.

En la **Figura 3.9** se muestran los cromatogramas de GPC de las mezclas de poliestireno preparadas y en la **Tabla 3.5** se muestran los pesos moleculares promedios y la dispersidad obtenidos en cada caso. Se observa que las distribuciones de pesos moleculares de las

mezclas resultaron ser curvas unimodales con un ligero desplazamiento del pico molecular hacia la izquierda. Esto puede deberse a que las distribuciones componentes no se encuentran lo suficientemente separadas con respecto al **PSREF** y muestran una disminución del peso molecular de las mezclas con respecto al **PSREF**.

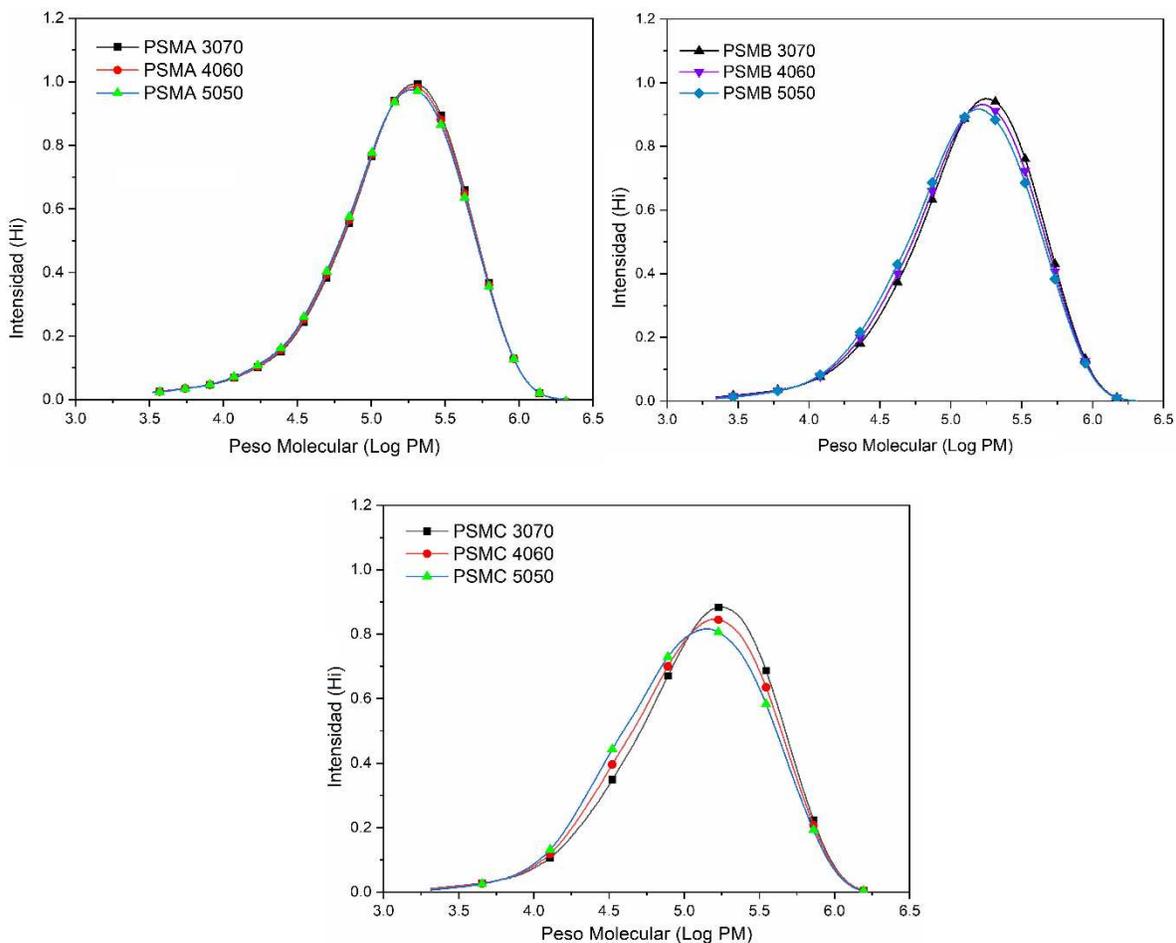


Figura 3.9: Curvas de distribución de pesos moleculares de mezclas de poliestireno.

En un trabajo reportado por Paredes [223], los cromatogramas de GPC muestran que la forma bimodal de las curvas de distribución son más acentuadas cuando los picos moleculares de las distribuciones componentes presentan una diferencia ≥ 1 en su valor logarítmico y las dispersidades de los componentes varían entre 2 y 3. Por otra parte, en un trabajo reportado por Fortuni [260] se señala que las distribuciones bimodales también pueden estar representadas en distribuciones unimodales, por ejemplo, en polímeros obtenidos con

catalizadores bifuncionales o mezclas físicas de catalizadores, donde la bimodalidad se obtiene por deconvolución de los componentes en la distribución unimodal.

Esto es importante, porque la simple variación en los pesos moleculares de los componentes puede dar lugar a mezclas de homopolímeros que exhiben una gran diferencia en sus propiedades reológicas, mecánicas y fisicoquímicas, como ha sido reportado por O'Connor [261].

Tabla 3.5.

Nomenclatura, pesos moleculares promedios y dispersidad de las mezclas de poliestirenos.

Nomenclatura	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	$\mathcal{D} = M_w/M_n$
PSREF	89 520	234 151	2.61
PSMA3070	83 124	227 572	2.74
PSMA4060	81 191	225 379	2.78
PSMA5050	79 345	223 186	2.81
PSMB3070	78 180	213 535	2.73
PSMB4060	75 012	206 663	2.76
PSMB5050	72 091	199 791	2.77
PSMC3070	69 120	202 669	2.93
PSMC4060	64 241	192 175	2.99
PSMC5050	60 004	181 682	3.03

En la **Tabla 3.5** se observa que la concentración de los poliestirenos de menor peso molecular mezclados con el **PSREF** influyó en los pesos moleculares promedios (M_n y M_w) y en la dispersidad (\mathcal{D}) de cada una de las mezclas. Se observó que los pesos moleculares en las mezclas disminuyeron progresivamente con respecto al poliestireno de referencia. Esta tendencia estuvo más acentuada cuando se incrementó la concentración del poliestireno de menor peso molecular desde un 30, 40 y hasta un 50% p/p, y aún más cuando menor fue el peso molecular del poliestireno incorporado (**PSMC**).

Por el contrario, la dispersidad de las mezclas se incrementó de manera inversa con estas relaciones, desde un valor de 2.62 en el poliestireno de referencia hasta un valor de 3.03 para la mezcla **PSMC5050**.

Como se verá con más detalle en la sección correspondiente, las propiedades más sobresalientes a compresión y tensión se obtuvieron con las mezclas **PSMB3070**, **PSMB4060** y **PSMB5050**. Es por ello que la discusión del trabajo está mayormente enfocada en dichas mezclas.

Los resultados del ensayo DMTA para las mezclas PSMB3070, PSMB4060 y PSMB5050 se muestran en la **Figura 3.10**. En este punto es importante mencionar que la preparación de las mezclas en solución es necesario para lograr un mezclado molecular, lo cual difícilmente se logra por mezclado en fundido.

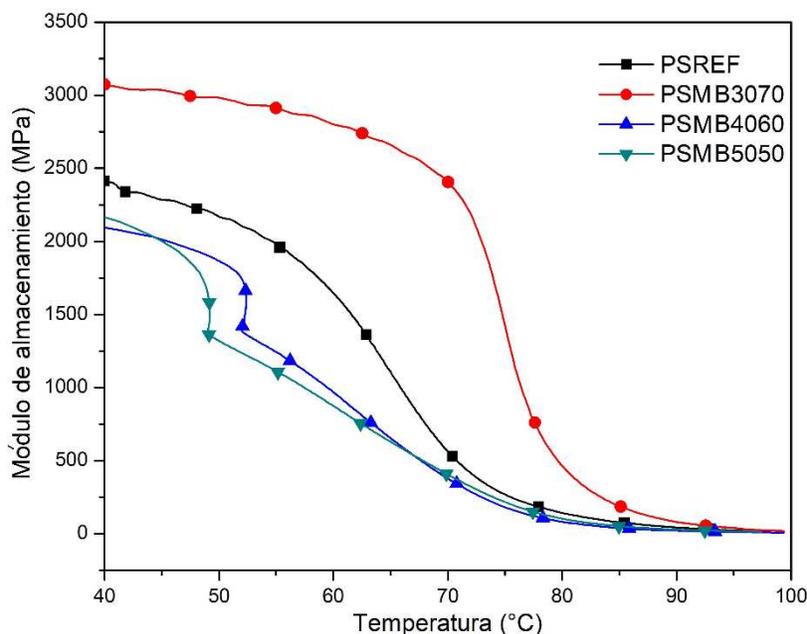


Figura 3.10: Variación del módulo de almacenamiento en función de la temperatura, a frecuencia de 1Hz, para las formulaciones de poliestireno con diferente concentración del PSB.

En la **Figura 3.10** se observa que el poliestireno de referencia (**PSREF**) exhibió una zona de relajación muy diferente de la zona de relajación esperada para un poliestireno de uso general, que suele estar alrededor de 100 °C [14], este comportamiento del polímero es atribuido al

efecto de plastificación del solvente residual (triclorometano). A este respecto, en un trabajo reportado por Sharma [262] se menciona que la distribución de pesos moleculares también tiene un efecto significativo en la retención del solvente, de tal manera que polímeros con altos pesos moleculares presentan una menor retención de solvente. Asimismo, un homopolímero monodisperso presenta una menor retención de solvente comparado con su homólogo polidisperso.

Considerando que los especímenes fueron obtenidos siguiendo el mismo procedimiento y evaluados a la misma frecuencia, por duplicado; el incremento en el módulo elástico de la mezcla **PSMB3070** con respecto al **PSREF** en la **Figura 3.10** sugiere un aumento en las restricciones moleculares que ocasionó que los fenómenos de relajación molecular ocurrieran a mayor temperatura.

Sperling [263] menciona que el movimiento molecular en el volumen de un polímero depende de los huecos o vacancias (también conocido como volumen libre). Cuando moléculas de menor peso molecular logran incorporarse en el volumen libre del polímero, estas vacancias se reducen y restringen el movimiento molecular.

Este efecto de restricción molecular se observó cuando el poliestireno de peso molecular $M_n = 60\,343\text{ g/mol}$, $\bar{D} = 2.74$ (PSMB) fue incorporado al 30% p/p en un poliestireno de peso molecular $M_n = 89\,520\text{ g/mol}$, $\bar{D} = 2.61$ (PSREF), lo cual indica que hubo una reducción del volumen libre en la mezcla **PSMB3070**.

Akerdi y coladores [143] han reportado dicho efecto con un poliestireno de peso molecular $M_n = 40\,000\text{ g/mol}$ y $\bar{D} = 1.83$, incorporado desde 1% al 5% en un poliestireno de peso molecular $M_n = 211\,000\text{ g/mol}$ y $\bar{D} = 1.87$.

Por otra parte, la **Figura 3.10** también muestra que las mezclas **PSMB4060** y **PSMB5050** mostraron un comportamiento opuesto a la mezcla **PSMB3070**, pues se observó una disminución del módulo elástico y de la temperatura a la cual empezó la relajación de las cadenas poliméricas.

En un trabajo reportado por Akerdi [143] se señala que cuando un poliestireno es formulado con un alto contenido de bajos pesos moleculares, estos incrementan el volumen libre del polímero debido a que las terminales de cadena también se incrementan. Akerdi [143] relaciona la disminución de la Tg del poliestireno formulado de esta manera al incremento en el volumen libre. Sin embargo, en otro trabajo reportado por Raghavendran [264] se menciona que, por arriba de una concentración crítica de terminales de cadena (alta concentración de la fracción de menor peso molecular), estas actúan como imperfecciones y consecuentemente reducen el módulo del polímero.

Luego entonces, el fenómeno de relajación de las cadenas poliméricas en las mezclas **PSMB4060** y **PSMB5050** se vieron afectadas positivamente debido al aumento de movilidad de las cadenas como consecuencia de un mayor volumen libre, lo cual se vio reflejado como una disminución del módulo elástico y menor Tg.

En un trabajo reportado por Giudice [265] se menciona que, en la formulación de recubrimientos, generalmente se requiere que un polímero posea una temperatura de transición vítrea entre 40-70 °C para asegurar una buena mojabilidad y nivelación del recubrimiento. Giudice [265] señala que esto se logra ordinariamente con la incorporación de agentes plastificantes transitorios que facilitan el flujo plástico y las deformaciones elásticas del polímero durante la consolidación del recubrimiento.

En este contexto, las mezclas **PSMB4060** y **PSMB5050** exhibieron una menor Tg y menor módulo comparado con el **PSREF**, lo cual indica que pueden utilizarse para la formulación de recubrimientos. La mezcla **PSMB3070** que mostró una mayor Tg y mayor módulo con respecto al **PSREF**, sugiere la necesidad de un plastificante externo para aprovechar sus propiedades como recubrimiento.

A este respecto, en un estudio reportado por Jiménez-Francisco y colaboradores [18] que abordó la evaluación de varias capas de un recubrimiento a base de poliestireno-limoneno sobre las propiedades mecánicas de un papel Kraft, se señala que la eliminación del solvente (limoneno) se vio limitado cuando se incrementó consecutivamente el grosor del recubrimiento aplicado sobre el papel, lo cual se vio reflejado como una reducción en las

propiedades mecánicas del papel recubierto. En relación con eso, en otro estudio reportado por Jiménez-Francisco y colaboradores [19] donde se evaluó el efecto de las propiedades mecánicas de películas de poliestireno recuperados con limoneno, semejando el grosor del recubrimiento aplicado, se menciona que el solvente con el cual se realiza la formulación (limoneno) también actúa como un plastificante natural del poliestireno y es capaz de reducir la Tg del polímero en 47 °C (desde 100°C hasta 53°C).

En este sentido, la formulación de soluciones de poliestireno con limoneno como solvente presenta un amplio potencial de aplicación como protección para papeles y cartones contra la absorción de agua y ataque de termitas [17]. Así como, para mejorar las propiedades mecánicas de un papel Kraft [18] ya que ofrece mejores prestaciones, comparado con algunos recubrimientos comerciales [19].

En el siguiente apartado se presenta la evaluación de varias mezclas de homopolímeros de estireno que difieren en pesos moleculares, con el fin de mejorar la adhesión del recubrimiento cuando es aplicado sobre un papel Kraft (sustrato lignocelulósico).

3.3. Evaluación de recubrimientos formulados con mezclas de poliestireno y limoneno aplicados sobre papel Kraft

3.3.1 Efecto del recubrimiento sobre el grosor y el gramaje del papel Kraft

Los grosores y gramajes del papel Kraft (PK) y del PK recubierto con las formulaciones evaluadas se resumen en la **Tabla 3.6**. Se puede observar que el PK con recubrimiento exhibió un incremento en el grosor de la hoja en el intervalo de 89-149 μm . Además, se obtuvo un incremento en el gramaje del PK en el intervalo de 164-236 g/m^2 .

En un estudio reportado por Jiménez-Francisco y colaboradores [18] donde se evaluó el efecto de la viscosidad de una formulación de poliestireno-limoneno sobre la cantidad de polímero depositado como recubrimiento, se menciona que la cantidad del polímero retenido en la superficie del papel Kraft se incrementa conforme se aumenta la viscosidad de la solución.

En este sentido, los diferentes valores a los cuales se incrementó el gramaje de la hoja de papel Kraft, valores mostrados en la **Tabla 3.6**, pueden estar relacionados con la técnica de aplicación y la viscosidad de las formulaciones evaluadas, ya que, aunque se mantuvo constante la concentración de las formulaciones (20% p/p) la variación en los pesos moleculares de las mezclas también tiene un efecto importante en la viscosidad de la solución. Esto se encuentra muy bien establecido en la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada para medir pesos moleculares a partir de la viscosidad intrínseca de una solución, ejemplos de ello se encuentra reportado en los trabajos de Wagner [266–268].

Tabla 3.6

Grososres y gramajes del papel Kraft (PK) con y sin recubrimiento.

Nomenclatura	Grososres (µm)	Incremento (µm)	Gramaje (g/m ²)	Incremento (g/m ²)
Papel Kraft (PK)	276 ± 13 ^h	0	181.5 ± 0.6 ^e	0
PK + PSREF	393 ± 27 ^d	117	345.9 ± 1.4 ^d	164.4
PK + PSMA3070	413 ± 37 ^c	137	396.9 ± 6.2 ^b	215.4
PK + PSMA4060	413 ± 23 ^c	137	397.7 ± 0.3 ^b	216.2
PK + PSMA5050	425 ± 25 ^a	149	408.9 ± 2.8 ^a	227.4
PK + PSMB3070	415 ± 26 ^{a, b, c}	139	409.5 ± 4.0 ^a	227.9
PK + PSMB4060	365 ± 19 ^g	89	416.9 ± 3.2 ^a	235.4
PK + PSMB5050	379 ± 48 ^e	103	392.1 ± 3.6 ^b	210.6
PK + PSMC3070	413 ± 26 ^{b, c}	137	411.7 ± 2.8 ^a	230.2
PK + PSMC4060	373 ± 18 ^f	97	364.5 ± 3.4 ^c	183.0

Si los valores de una columna comparten una misma letra, no son significativamente diferentes en un intervalo de confianza de 95% (P>0.05).

La **Figura 3.11** muestra micrografías obtenidas por microscopía de barrido electrónico (SEM) de la superficie (izquierda) y de las secciones transversales (derecha) del papel Kraft (PK) y del **PK+PSMB3070**, **PK+PSMB4060** y **PK+PSMB5050**. Se observa que el papel Kraft sin recubrimiento (**Figura 3.11a**) presenta una superficie porosa y fibrosa con poros abiertos y microhuecos dentro de la estructura fibrosa.

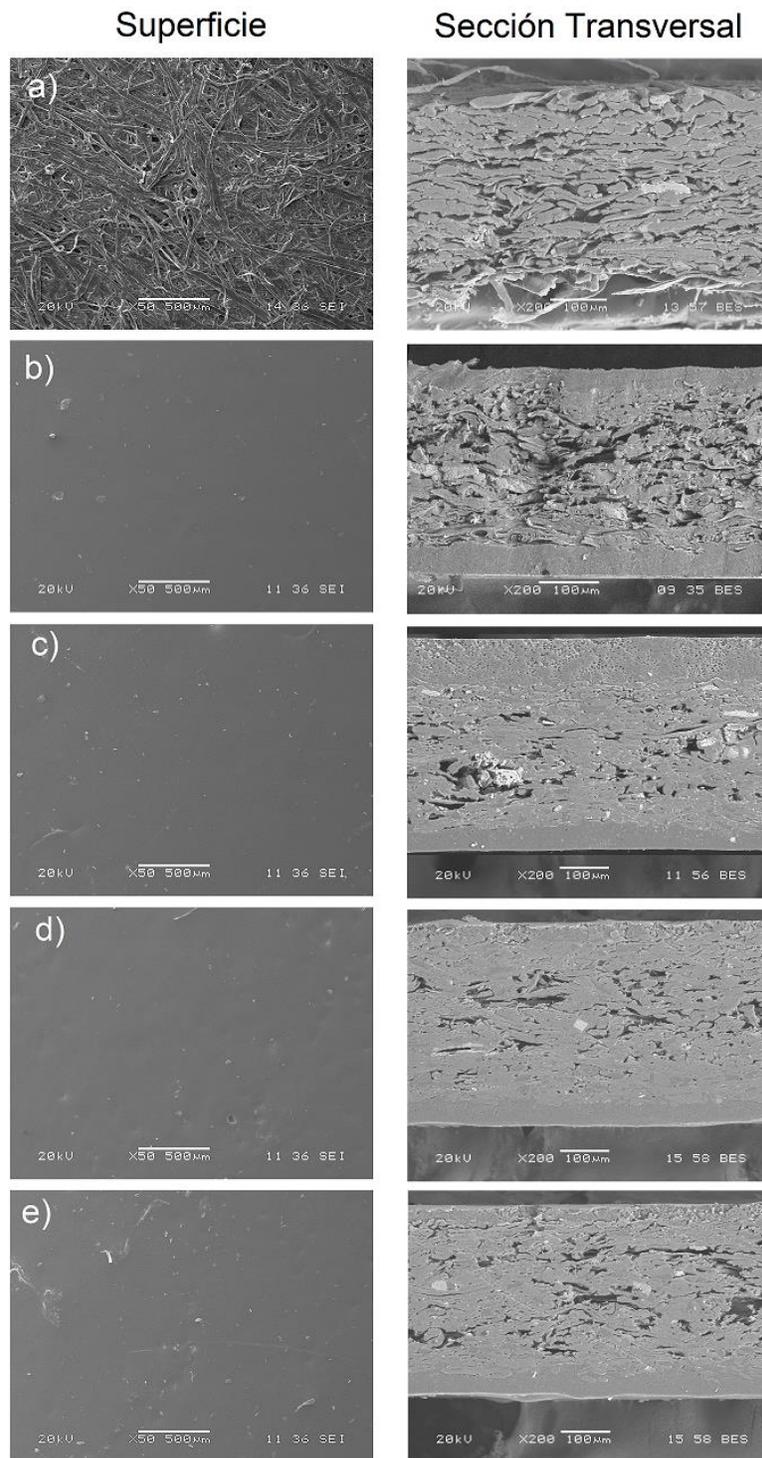


Figura 3.11: Micrografías de SEM de las superficies (izquierda) y sección transversal (derecha) de a) papel Kraft sin recubrimiento (PK), b) PK+PSREF, c) PK+PSMB3070, d) PK+PSMB4060 y e) PK+PSMB5050.

En los trabajos de Kuusipalo [84], Steffnec [85] y Van-den-Bulcke [86] se menciona que la adhesión de recubrimientos en interfaces tridimensionales (madera, papel, tejidos) se encuentra mayormente definido por la fisorción del recubrimiento y por los anclajes mecánicos en los poros e irregularidades superficiales.

En este contexto, en un trabajo reportado por Jiménez-Francisco y colaboradores [19] que abordó la penetración de recubrimientos base agua, base aceite y base solvente en un papel Kraft, se menciona que los recubrimientos base aceite pueden penetrar entre los microhuecos de la red fibrosa del papel Kraft, lo cual permite incrementar los enlaces interfibrilares debido a la naturaleza entrecruzante de la fase continua de estos recubrimientos. Este efecto se reflejó como un incremento del índice de resistencia tensil y de la deformación a la rotura del papel Kraft recubierto. Por otra parte, los recubrimientos base agua y base solvente presentaron fisorción en la superficie del sustrato, consecuentemente, las propiedades mecánicas del papel recubierto estuvieron mayormente relacionadas con las propiedades del recubrimiento.

Asimismo, en un trabajo reportado por Sheng [62] también se menciona que las propiedades tensiles de un papel se mejoran como resultado de la penetración y generación de anclajes micromecánicos de recubrimientos basados en alginato de sodio/carboximetilcelulosa.

Luego entonces, se espera que además de la fisorción del recubrimiento, la superficie rugosa y porosa del papel Kraft también permita producir anclajes micromecánicos, como resultado de la penetración del recubrimiento en los espacios interfibrilares.

Las **Figuras 3.11b-e** muestran micrografías del papel Kraft con los recubrimientos de poliestireno. Se observa que el papel Kraft recubierto presenta superficies suaves y continuas. Las micrografías de las secciones transversales muestran que el papel recubierto se asemeja a una estructura laminada, en el cual, el recubrimiento se ubica en las superficies inferior y superior del material lignocelulósico.

Asimismo, las **Figuras 3.11b-e** también muestran que, en todos los casos, el polímero se absorbe parcialmente en la topografía del sustrato, esto indica una buena mojabilidad de los recubrimientos a base de poliestireno-limoneno.

En un trabajo reportado por Wicks Jr [269] se señala que el grado de penetración de un recubrimiento en la estructura de un sustrato poroso o en un conglomerado fibroso está determinado por la capacidad del recubrimiento de fluir en los poros o sistemas capilares del sustrato. Esta capacidad de flujo está definida por otros factores tales como la naturaleza química del polímero (tamaño molecular, rigidez molecular, presencia de grupos polares), tensión superficial, viscosidad, contenido de sólidos (concentración de la formulación), velocidad de evaporación del solvente y tipo de secado, entre otros.

En otro estudio, Kúdela (80) menciona que durante el proceso de aplicación de los recubrimientos base solvente, la velocidad de difusión se reduce de forma inmediata debido a la absorción preferencial del solvente en el sustrato; esta absorción preferencial del solvente conduce a un incremento en la viscosidad del recubrimiento en la interfase y limita la penetración del recubrimiento. También señala que la velocidad de difusión de un recubrimiento disminuye con el aumento de la viscosidad y el peso molecular de la solución polimérica y menciona que un polímero más rígido fluirá con más dificultad que un polímero flexible.

Luego entonces, existen diferentes factores que pueden estar limitando la penetración del poliestireno en el papel Kraft, como pueden ser: la viscosidad de la solución, los pesos moleculares del polímero, la diferente naturaleza química del poliestireno con respecto al sustrato lignocelulósico, la rigidez molecular del poliestireno y el proceso de secado [17].

3.3.2. Efecto de las mezclas de poliestireno sobre la resistencia al pelado en T del recubrimiento a base de poliestireno-limoneno

En la evaluación de uniones adhesivas, es más importante la forma de fractura que la resistencia del sistema adherente. De Freitas [270] menciona que esto se debe al hecho de que las cargas de pelado pueden disminuir hasta en un factor de 10 y solo pueden compararse cuando se usan exactamente el mismo tipo de sustrato y con un control estricto del grosor de la unión adhesiva.

La **Figura 3.12** muestra los valores promedios de la resistencia al pelado para cada formulación evaluada como recubrimiento sobre el papel Kraft (los valores se escalaron con respecto al ancho de las muestras 25.4 mm). En un trabajo reportado por Kendall [271] y revisado por Chen [272] se menciona que la carga máxima (por unidad de ancho) aplicada en un ensayo de pelado de dos adherentes flexibles puede ser un índice de la densidad de energía adhesiva en la unión interfacial. Kendall [271] hace énfasis en que este factor no debe ser confundido con las cantidades termodinámicas de energía superficial o trabajo de adhesión; en lugar de ello, debe ser tratado como una energía de fractura.

En la **Figura 3.12** se puede observar que los recubrimientos que presentaron una mayor resistencia al pelado fueron las formulaciones **PSMA4060** (124 ± 8 N/m), **PSMB4060** (125 ± 7 N/m) y **PSMC4060** (139 ± 4 N/m). En este sentido, la formulación **PSMC4060** exhibió la mayor resistencia al pelado. Este recubrimiento corresponde a la mezcla de 40% de un poliestireno de peso molecular $M_n = 45\,126$ g/mol y 60% de un poliestireno de peso molecular $M_n = 89\,520$ g/mol.

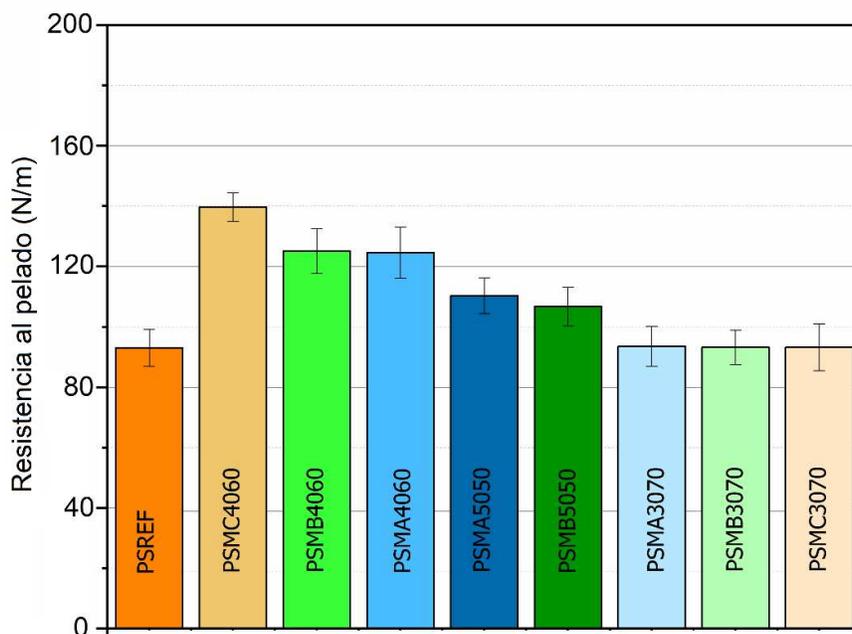


Figura 3.12: Resistencia al pelado en T de diferentes formulaciones de poliestireno-limoneno aplicadas como recubrimiento sobre un papel Kraft.

La resistencia al pelado de los recubrimientos **PSMA5050** (110 ± 6 N/m) y **PSMB5050** (107 ± 6 N/m) no presentaron diferencias estadísticamente significativas ($p = 0.272$) entre

ellas, pero representan un incremento del 16% con respecto a la resistencia al pelado del **PSREF**.

Asimismo, se observó que los recubrimientos **PSMA3070** (93 ± 6 N/m), **PSMB3070** (93 ± 5 N/m) y **PSMC3070** (93 ± 7 N/m) no presentaron diferencias en la resistencia al pelado con respecto al **PSREF** (93 ± 6 N/m) cuando se analizaron con un nivel de significancia de 5% ($p = 1$).

En un trabajo reportado por Galliano y colaboradores [273] se señala que, en sistemas propiamente adhesivos, el aumento en la concentración de terminales de cadena (grupos pendants) en la zona interfacial, resulta en una mayor mojabilidad del sustrato (a nivel molecular) y en un incremento de la disipación de energía durante la separación de la interfase (mecanismo de extracción y reptación).

En este sentido, se esperaba una mayor resistencia al pelado para las mezclas preparadas al 50% debido al mayor incremento en las terminales de cadena.

A este respecto, en un trabajo reportado por Raghavendran y colaboradores [264] se menciona que por arriba de una concentración crítica de terminales de cadena (alta concentración de la fracción de menor peso molecular) estas actúan como zonas de plastificación y consecuentemente reducen el módulo del polímero. La dependencia del módulo de Young del poliestireno con respecto al peso molecular también ha sido reportada por Priddy [128].

Luego entonces, los recubrimientos formulados con las mezclas **PSMA5050** y **PSMB5050** mostraron un menor incremento (16%) en la resistencia al pelado comparadas con el recubrimiento a base del **PSREF**, como resultado de la dependencia de la adhesión con respecto al peso molecular y módulo del polímero.

La formulación de las mezclas **PSMA4060**, **PSMB4060** y **PSMC4060** podría estar relacionada con la concentración crítica de terminales de cadena que señala Raghavendran y colaboradores [264]. En este sentido, cuando existe una concentración óptima de terminales

de cadena, el polímero muestra mayor tenacidad durante el proceso de separación y la unión adhesiva no puede ser fracturada fácilmente, consecuentemente la resistencia al pelado muestra el valor más alto a esta concentración del poliestireno de menor peso molecular.

Es importante mencionar que una baja adhesión también puede proporcionar un mecanismo de absorción de energía a través de la fractura de la interfase papel-recubrimiento, incrementando la tenacidad del papel recubierto; consecuentemente, se pueden obtener papeles con diferentes grados de resistencia, simplemente por el control de la interfase, como ha sido reportado por Kalita y colaboradores [274]. En su trabajo, Kalita y colaboradores [274] mencionan que una interfase débil en materiales compuestos fibroreforzados también presenta capacidad de absorber energía durante su falla prematura, de tal manera que se incrementa la tenacidad del material compuesto fibroreforzado.

En la **Figura 3.13** se muestra las zonas de fractura por pelado de muestras representativas del papel Kraft recubierto con el **PSREF** y con las formulaciones **PSMB3070**, **PSMB4060** y **PSMB5050**. Las figuras a color corresponden a fotografías tomadas con una cámara digital Canon modelo SX510HS y muestran una vista macroscópica de la sección de pelado, mientras que las figuras en blanco y negro corresponden a micrografías tomadas con un microscopio de barrido electrónico (SEM) y muestran magnificaciones de 200X de regiones seleccionadas en las secciones de pelado.

La inspección de la zona de fractura por pelado del papel Kraft recubierto con el **PSREF** en la **Figura 3.13a** muestra un desgarramiento suave en la interfase papel-recubrimiento. Las superficies formadas, una de las cuales corresponde al sustrato, muestra características propias de la superficie fibrosa del papel Kraft; la otra corresponde al recubrimiento y muestra una superficie sólida continua con impresiones de la red fibrosa. Este tipo de fractura presenta características de una fractura adhesiva.

La impresión que deja la red fibrosa en el polímero también indica que el recubrimiento experimenta una buena mojabilidad en la superficie del papel Kraft, pero que la adhesión entre el recubrimiento y el sustrato es pobre. Una pobre adhesión puede ser atribuida a la diferente naturaleza química entre el poliestireno y el papel Kraft y a la penetración parcial

del recubrimiento en la estructura fibrosa del papel, como también se observó en las micrografías de sección transversal del papel recubierto en la **Figura 3.11**.

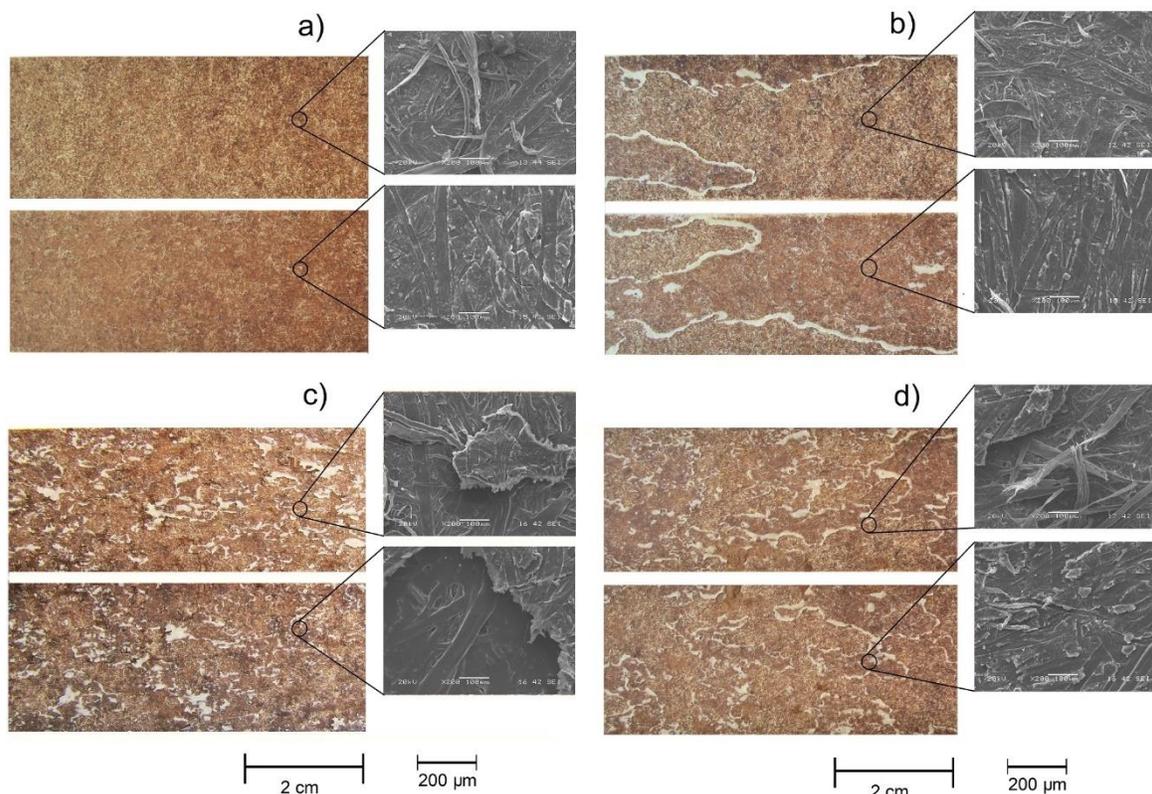


Figura 3.13: Modo de fractura en la zona de pelado del papel Kraft recubierto con a) **PSREF**, b) **PSMB3070**, c) **PSMB4060** y d) **PSMB5050**.

Con relación a los párrafos anteriores, en un trabajo reportado por Chen y Wharton [272] se mencionan diferentes modos de fractura de uniones adhesivas obtenidas en un ensayo de pelado en T con adherentes flexibles. Los autores [272] señalan que una fractura adhesiva revela un desgarramiento suave de la interfase y es representativa de una pobre adhesión.

En un trabajo reportado por Teixeira-de-Freitas y Sinke [270] se menciona que, durante una fractura adhesiva, el sistema adhesivo queda adherido completa y únicamente en uno de los brazos adherentes. Luego entonces, las características de las superficies mostradas en la **Figura 3.13a** puede deberse a una fractura puramente adhesiva en la interfase entre el papel Kraft y el recubrimiento, como consecuencia de una pobre adhesión del recubrimiento de referencia.

En la **Figura 3.13b** se observa que la mezcla **PSMB3070** exhibió una fractura combinada en el recubrimiento y en la interfase sustrato-recubrimiento. Este cambio en el modo de fractura no influyó en la resistencia al pelado de la mezcla **PSMB3070** (93 ± 5 N/m) comparado con la resistencia al pelado del **PSREF** (93 ± 6 N/m).

Por otra parte, en la **Figura 3.13c** y **Figura 3.13d** se muestran las zonas de fractura por pelado del papel Kraft recubierto con las mezclas **PSMB4060** y **PSMB5050**, en ambos casos, las superficies presentan un aspecto irregular con fragmentos de la unión adhesiva (recubrimiento) e indica que la fractura ocurrió mayormente en el volumen del recubrimiento. Este cambio en el modo de fractura del recubrimiento se observó como un incremento en la resistencia al pelado en 25% y 13%, respectivamente, con respecto al recubrimiento de referencia (**PSREF**).

En el trabajo reportado por Chen y Wharton [272] se señala que una fractura cohesiva es representativa de una buena adhesión y tiende a ocurrir en el volumen del sistema adherente o en el volumen de la unión adhesiva y se caracterizan porque presentan características irregulares de rasgado, desbocado y/o escarpado desde un punto de nucleación. Luego entonces, la fractura por pelado del papel Kraft recubierto con las mezclas **PSMB4060** y **PSMB5050** puede atribuirse a una fractura cohesiva en el recubrimiento, como resultado de una mayor adhesión de estas formulaciones.

En un trabajo reportado por López-Barreiro [275] se menciona que una fractura mayormente cohesiva del recubrimiento surge por una mayor capacidad de la interfase de disipar la energía durante el proceso de pelado, como consecuencia de una mayor tenacidad del polímero.

Se mencionó anteriormente que la mayor adhesión de la mezcla **PSMB4060** está relacionado con una concentración crítica de terminales de cadena que favorece la mojabilidad del recubrimiento y la existencia de un mecanismo de extracción y reptación molecular durante el proceso de pelado [273]. Asimismo, se asume que, por arriba de esta concentración crítica, la adhesión presenta dependencia del peso molecular y del módulo del polímero [128, 264],

esto se corroboró con las pruebas de DMTA donde se encontró que la mezcla **PSMB5050** presentó un menor módulo y una menor Tg, comparado con la mezcla **PSMB4060**.

Luego entonces, se puede asumir que en la formulación **PSMB3070** la concentración (30% p/p) del poliestireno de menor peso molecular (**PSMB**) no es suficiente para que se dé la migración de terminales de cadenas a la región interfacial, asimismo, la reducción del volumen libre impide un mecanismo de extracción y reptación de cadenas, que son los fenómenos que mejor describen el incremento en la tenacidad de polímeros bimodales, como también ha sido señalado por Zeng [276, 277] y Leolukman [278].

Estos autores [276–278] señalan que un mayor número de terminales de cadena en la región interfacial está relacionado con un aumento en la concentración de grupos fenilo, donde las interacciones en la interfase sustrato-recubrimiento ocurren debido a los electrones π de la nube electrónica del grupo fenilo y los grupos polares OH en la superficie del sustrato, fenómeno denominado fisorción. También mencionan que, un tiempo de consolidación adecuado favorece el acomodamiento de los grupos fenilos y consecuentemente el número de estas interacciones.

Adicionalmente, en la ampliación de la **Figura 3.13d** se observa que la zona de fractura por pelado del papel Kraft recubierto con la mezcla **PSMB5050** muestra fibras desprendidas de la superficie del sustrato, lo cual sugiere una mayor adhesión de la formulación PSMB5050. En un trabajo reportado por Andersson [279] se señala que la fractura del sustrato (rasgado de las fibras) indica que la adhesión entre el recubrimiento y el sustrato es buena; esto se debe a que el recubrimiento se encuentra anclado mecánicamente al papel como resultado de la penetración del recubrimiento en la estructura fibrosa. Por su parte, Teixeira De Freitas [280] menciona que la fractura en el sustrato también indica una buena adhesión, ya que la fractura ocurre en uno de los adherentes y no en la interfase.

En resumen, la resistencia al pelado de los recubrimientos a base de poliestireno bimodal se incrementó de forma proporcional con respecto a la concentración del poliestireno de menor peso molecular incorporado en la formulación y de forma inversa con respecto al peso molecular incorporado.

3.3.3 Efecto de las mezclas de poliestireno sobre las propiedades mecánicas a compresión del papel Kraft

El ensayo a compresión por aplastamiento de anillo es uno de los métodos más utilizados en la industria del papel para medir la resistencia al aplastamiento en canto de papeles y cartones, con y sin recubrimiento [281]. Debido a que la resistencia a compresión de un papel en canto se ve fuertemente influenciada por el grosor del papel recubierto [18], generalmente se realiza una normalización con respecto al gramaje, para así obtener un índice de resistencia a compresión (CSI).

La **Figura 3.14** muestra el índice de resistencia a compresión del papel Kraft, del papel Kraft recubierto con el poliestireno de referencia (**PK+PSREF**) y papel Kraft recubierto con mezclas de poliestireno.

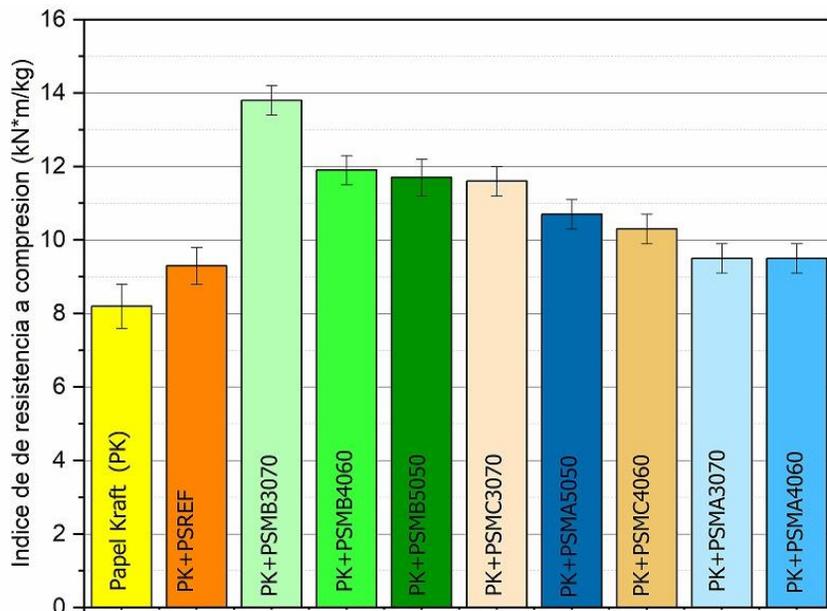


Figura 3.14: Índice de resistencia a compresión de canto del papel Kraft sin recubrimiento (PK), papel Kraft recubierto el poliestireno de referencia (**PK+PSREF**) y papel Kraft recubierto con mezclas de poliestireno.

De la **Figura 3.14** se observa que el papel Kraft recubierto con el poliestireno de referencia (**PK+PSREF**) exhibió un índice de resistencia a compresión de 9.3 ± 0.5 kN*m/kg, dicho valor representó un incremento del 13% en el índice de resistencia a compresión en canto del papel Kraft (8.1 ± 0.6 kN*m/kg).

Una notable mejora en el índice de resistencia a compresión se obtuvo en el papel Kraft recubierto con la mezcla PSMB3070 (**PK+PSMB3070**), el cual exhibió un CSI de 13.8 ± 0.4 kN*m/kg. Este valor representó un incremento de 48% en el índice de resistencia a compresión con respecto al **PK+PSREF** y de un 70% en el índice de resistencia a compresión del papel Kraft sin recubrimiento (**PK**). Este comportamiento se atribuye a las propiedades mecanodinámicas sobresalientes que exhibió la mezcla **PSMB3070** y que se mostraron en la **Figura 3.10**.

Asimismo, se observa que los papeles recubiertos **PK+PSMB4060**, **PK+PSMB5050** y **PK+PSMC3070**, presentaron valores de índices de resistencia a compresión (CSI) de 11.9 ± 0.4 , 11.7 ± 0.5 y 11.6 ± 0.4 kN*m/kg, respectivamente; sin diferencias estadísticamente significativas entre ellas cuando fueron analizadas con un nivel de significancia del 5% ($p = 0.402$). Dichos valores de CSI representan un incremento de 25% en el índice de resistencia a compresión con respecto al **PK+PSREF** y de 44% con respecto al **PK**.

Este menor incremento del CSI en el **PK+PSMB4060** y en el **PK+PSMB5050**, también puede atribuirse a las propiedades mecánicas de las mezclas, ya que como se observó en la **Figura 3.10**, el módulo y la Tg de las mezclas **PSMB4060** y **PSMB5050** fue menor comparado con el módulo y la Tg de la mezcla **PSMB3070**.

También se observa que los papeles recubiertos **PK+PSMC4060** y **PK+PSMA5050** presentaron valores de CSI de 10.3 ± 0.4 y 10.7 ± 0.4 kN*m/kg, respectivamente, con diferencias estadísticamente significativas entre ellas cuando fueron analizadas con un nivel de significancia del 5% ($p = 0.045$). Dichos valores de CSI representan un incremento de 13-15% en el índice de resistencia a compresión con respecto al **PK+PSREF** y de 30-32% con respecto al **PK** sin recubrimiento.

Contrario a lo esperado, la mayor adhesión del recubrimiento formulado con la mezcla **PSMC4060**, no tuvo el mismo efecto en el índice de resistencia a compresión del **PK+PSMC4060**. Asimismo, si se comparan dos papeles recubiertos que presentan el mismo grosor, gramaje y formulación (ver **Tabla 3.6**), por ejemplo el **PK+PSMB3070** y el **PK+PSMC3070**, ambos exhiben valores diferentes de índice de resistencia a compresión.

Estos resultados indican que la resistencia a compresión del papel Kraft recubierto con un polímero termoplástico se encuentra mayormente relacionada con el peso molecular del polímero, que a su vez determina las propiedades mecánicas del recubrimiento, y en menor medida con la adhesión del recubrimiento.

A este respecto, en un estudio reportado por Othman y colaboradores [72] se evaluó el efecto de la estructura química y rigidez molecular de diferentes poliimidias aplicadas como recubrimientos sobre un papel Kraft, los autores mencionan que la resistencia a compresión del papel Kraft se vio influenciada por la estructura química y la rigidez del recubrimiento.

En otro par de estudios reportados por Rivero [282] y Shankar [69] también se señala la dependencia de las propiedades mecánicas de un papel Kraft recubierto con el grosor del recubrimiento.

Luego entonces, el control de las propiedades mecánicas a través de la distribución de pesos moleculares de un polímero brinda la posibilidad de reducir la cantidad de material utilizado como recubrimiento, pero sin comprometer la resistencia a compresión del papel recubierto.

Por otra parte, los papeles recubiertos **PK+PSMA3070** y **PK+PSMA4060** presentaron valores similares en el índice de resistencia a compresión (CSI) de 9.5 ± 0.4 kN*m/kg y no presentaron diferencias estadísticamente significativas con respecto al **PK+PSREF** cuando fueron analizadas con un nivel de significancia del 5% ($p = 0.855$). Este comportamiento puede atribuirse a la poca diferencia que existen entre los pesos moleculares y las distribuciones de los pesos moleculares de las mezclas **PSMA3070**, **PSMA4060** y **PSMA5050** con respecto al **PSREF** (la distribución de pesos moleculares y los pesos moleculares de las mezclas se mostraron en la **Figura 3.9** y en la **Tabla 3.5**, respectivamente).

En la **Figura 3.15** se muestran curvas características de carga-desplazamiento y la apariencia de las fallas a compresión de muestras representativas de los papeles recubiertos **PK+PSREF**, **PK+PSMB3070**, **PK+PSMB4060** y **PK+PSMB5050**.

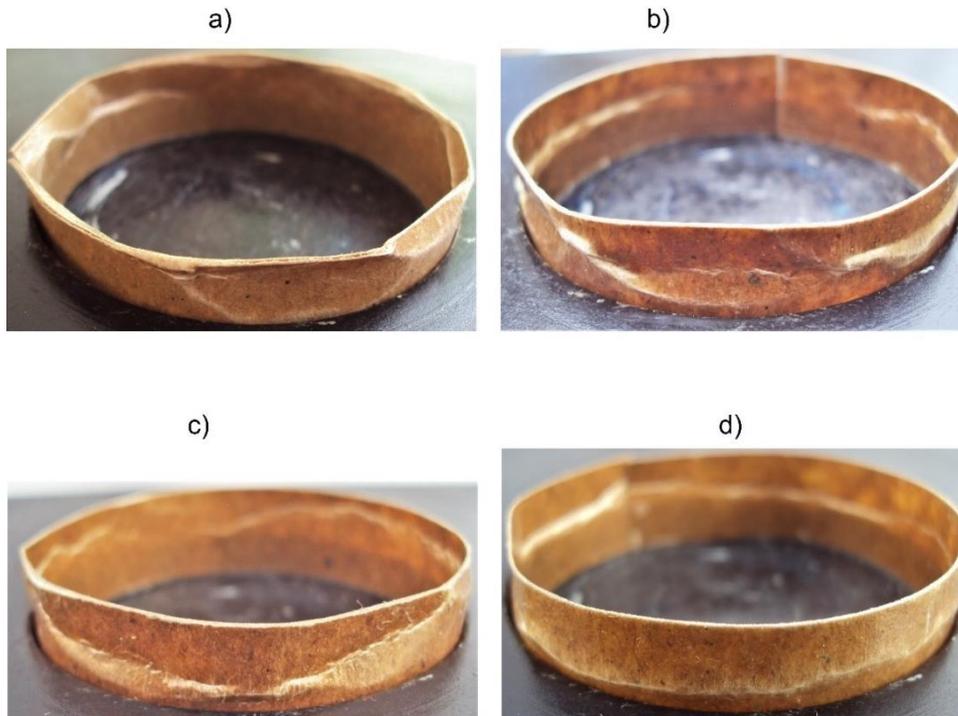
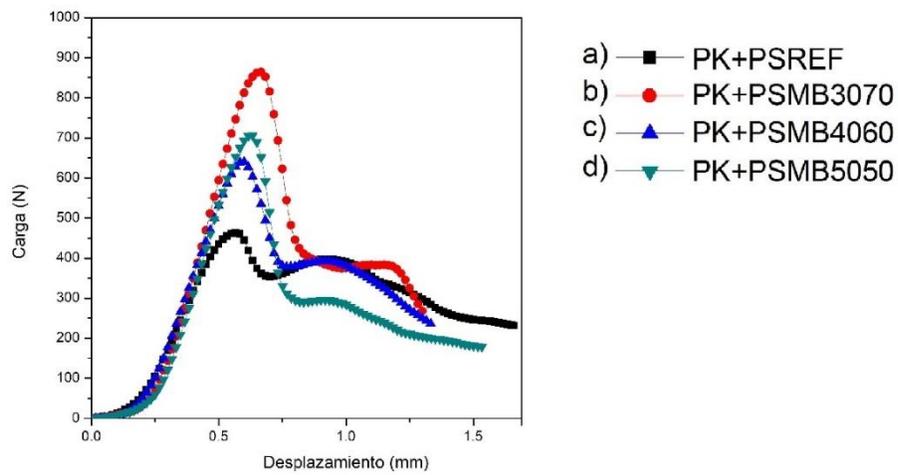


Figura 3.15: Curvas características de carga vs desplazamiento y modos de falla a compresión de papel Kraft con recubrimiento a) **PK+PSREF**, b) **PK+PSMB3070**, c) **PK+PSMB4060**, d) **PK+PSMB5050**.

Se observa que el papel Kraft con recubrimiento muestra un comportamiento elástico al inicio de la prueba hasta que se alcanza la carga crítica. Después de la carga máxima, se observa una rápida caída de la fuerza aplicada. Esta rápida caída corresponde con las deformaciones en el borde superior del anillo o el aplastamiento global en las paredes del anillo.

Generalmente la fuerza tiende a disminuir hasta estabilizarse, lo cual corresponde con la sucesión del aplastamiento del anillo y termina con el aplastamiento completo del mismo.

En la **Figura 3.15a** se observa que la forma de falla del anillo del **PK+PSREF** ocurrió por aplastamiento de las orillas superiores y la posterior cedencia de las paredes, ocasionando una ligera delaminación del papel debido al doblamiento de los bordes hacia fuera y hacia adentro del anillo. Este tipo de falla localizada está relacionado con una menor resistencia a compresión del **PK+PSREF**.

A este respecto, en un estudio reportado por Jiménez-Francisco y colaboradores [19] donde se llevó a cabo la evaluación de diferentes tipos de recubrimientos (base agua, base aceite y base solvente) sobre las propiedades mecánicas de un papel Kraft, se menciona que los papeles recubiertos con una baja resistencia a compresión generalmente experimentan una falla localizada en los bordes superiores del anillo, mientras que los papeles recubiertos con una mayor resistencia a compresión experimentan fallas globales en las paredes del anillo. Asimismo, los autores [19] reportan que los recubrimientos que favorecen la generación de enlaces interfibrilares también mejoran la resistencia a compresión por aplastamiento de anillo (RCT), mientras que aquellos recubrimientos que afectan negativamente los enlaces interfibrilares presentan un detrimento de la resistencia a compresión por RCT.

Efectos similares de otros recubrimientos en la resistencia a compresión de papel Kraft han sido reportados por Han [283] y Peng [284]. Sin embargo, los autores [283, 284] no analizan los modos de falla del papel recubierto.

En cuanto a papeles sin recubrimiento, en un trabajo reportado por Shallhorn [285] se mencionan dos modos de fallas a compresión por aplastamiento de anillo dependiendo del grosor del papel; una falla localizada en los bordes superiores para grosores bajos ($< 250 \mu\text{m}$) y aplastamientos globales para grosores altos ($> 250 \mu\text{m}$). Por otra parte, en un trabajo reportado por Ju [286] también se mencionan dos modos de fallas a compresión por aplastamiento de anillo dependiendo del gramaje del papel; una falla global en las paredes del anillo para gramajes bajos ($< 200 \text{ g/m}^2$) y una falla combinada de doblamiento de los bordes superiores y aplastamiento global de las paredes del anillo para gramajes altos.

En este contexto, se puede ver que los papeles recubiertos **PK+PSREF (Figura 3.15a)** y **PK+PSMB5050 (Figura 3.15d)** que presentan el mismo grosor (ver **Tabla 3.6**), difieren en el modo de falla.

Asimismo, los papeles recubiertos **PK+PSMB3070 (Figura 3.15b)** y **PK+PSMB4060 (Figura 3.15c)** que presentan el mismo gramaje y fallas globales en las paredes del anillo, difieren en el índice de resistencia a compresión.

También, se puede ver que el **PK+PSREF (Figura 3.15a)** y el **PK+PSMB3070 (Figura 3.15b)**, que presentan la misma resistencia al pelado, difieren en el modo de falla a compresión. Con relación a eso, el papel recubierto **PK+PSMB3070** presentó fallas de forma global en las paredes del anillo, sin doblamiento de los bordes, como resultado de una mayor tenacidad impartida por la formulación **PSMB3070**.

En este sentido, no es posible atribuir una relación del modo de falla del papel Kraft recubierto con respecto al grosor y al gramaje, como se menciona para el papel Kraft sin recubrimiento. Esto puede deberse a diferentes factores, por ejemplo, cuando se aplica un recubrimiento puede haber un incremento del gramaje sin que esto corresponda a un incremento en el grosor (absorción del recubrimiento). Asimismo, puede haber un incremento del gramaje y un incremento del grosor, pero los enlaces interfibrilares pueden verse afectados.

Sin embargo, es evidente que una menor resistencia a compresión se ve reflejada en las fallas localizadas de los bordes superiores, mientras que una mayor resistencia se ve reflejada en fallas globales en las paredes del cilindro. Luego entonces, los resultados confirman que el control de las propiedades mecánicas de un poliestireno a través de su distribución de pesos moleculares puede mejorar su eficiencia como recubrimiento sobre un papel Kraft.

3.3.4 Efecto de las mezclas de poliestireno sobre las propiedades mecánicas a tensión del papel Kraft

Una de las propiedades más importantes que revela un ensayo a tensión en papeles con recubrimiento es el índice de resistencia a tensión (TSI). El TSI del papel Kraft recubierto es un parámetro que refleja el incremento, la estabilidad o la disminución de los enlaces

interfibrilares como consecuencia de la aplicación del recubrimiento [287]. Es importante medir esta propiedad porque la resistencia tensil de papeles depende del número de enlaces interfibrilares, de la resistencia de los enlaces interfibrilares y de la resistencia y longitud de las fibras [288].

En la **Figura 3.16** se muestran los índices de resistencia tensil del papel Kraft sin recubrimiento (**PK**), papel Kraft recubierto con el poliestireno de referencia (**PK+PSREF**) y papel Kraft recubierto con las diferentes formulaciones a base de mezclas de poliestireno-limoneno.

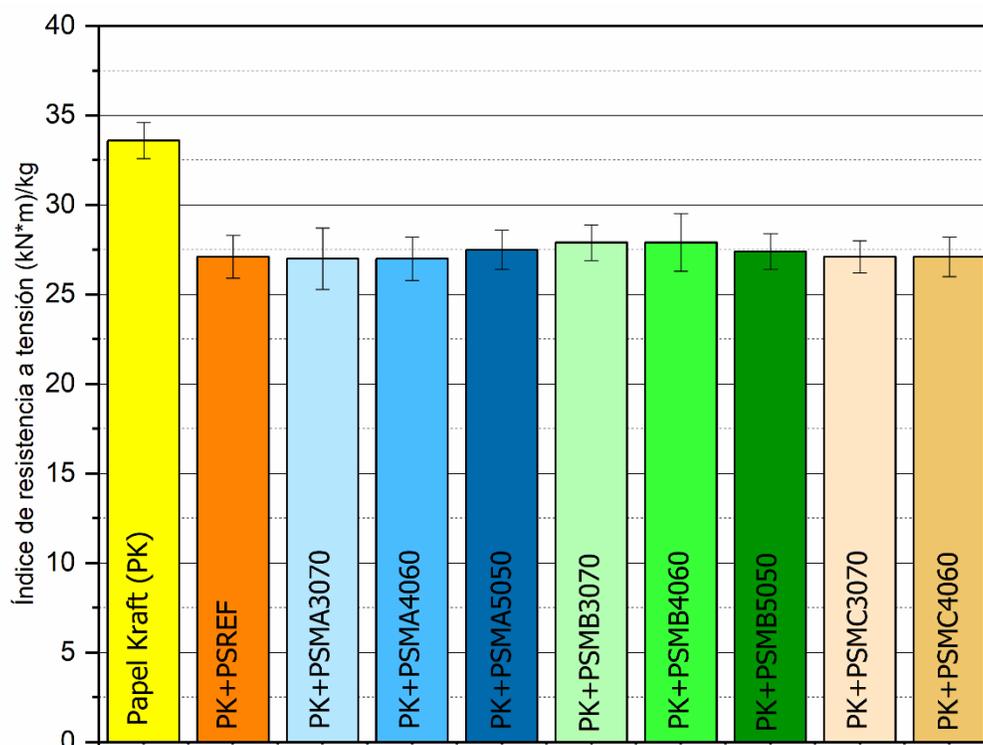


Figura 3.16: Índice de resistencia a tensión del papel Kraft (PK) sin recubrimiento y con diferentes recubrimientos formulados con mezclas de poliestireno.

En la **Figura 3.16** se observa que hubo una ligera afectación (-20%) del índice de resistencia tensil del papel recubierto con respecto al papel sin recubrimiento. Esto puede estar relacionado con el proceso de secado previo a la aplicación del recubrimiento y con el proceso de consolidación del recubrimiento.

A este respecto, el proceso de secado del papel previo a la aplicación del recubrimiento favoreció una rápida absorción del solvente en la estructura fibrosa del papel, consecuentemente el proceso de consolidación del recubrimiento ocurrió mayormente por la absorción del solvente en el papel y en menor medida por la evaporación del solvente en la interfase recubrimiento-aire.

Este proceso de secado ocurre como consecuencia de la baja presión de vapor del limoneno (0.266 kPa (25°C)) que ocasiona que su proceso de volatilización sea tardado. Esta característica del solvente, junto con el proceso de secado favorecieron la mojabilidad del polímero cuando fue aplicado sobre el papel Kraft.

En un estudio reportado por Sonmez [289] se menciona la importancia del contenido de humedad del sustrato lignocelulósico en la adhesión de un recubrimiento y se reporta que un menor contenido de humedad favorece una mayor adhesión.

Sin embargo, Han [290] y Rhim [291] señalan que durante el proceso de absorción del solvente por parte del sustrato fibro-lignocelulósico, las fibras se hinchan ocasionando la ruptura de los enlaces interfibrilares afectando las propiedades tensiles del papel Kraft.

A este respecto, en un trabajo reportado por Jiménez-Francisco y colaboradores [19] donde se estudió el efecto de recubrimientos base agua y base aceite sobre las propiedades mecánicas de un papel Kraft, se menciona que los recubrimientos base aceite pueden incrementar los enlaces interfibrilares debido a la naturaleza entrecruzante de la fase continua, consecuentemente se obtiene un aumento en el índice de resistencia tensil (TSI). Asimismo, los autores [19] reportan que los recubrimientos base agua afectan negativamente los enlaces interfibrilares debido a que el agua es capaz de reemplazar los enlaces fibra-fibra, lo cual se ve reflejado en una reducción del índice de resistencia tensil.

Además, se encuentra reportado que algunos solventes tienen la capacidad de solubilizar ciertos componentes del papel [292], lo cual también repercute de forma negativa en los enlaces interfibrilares y consecuentemente en las propiedades tensiles del papel.

Por lo tanto, la disminución del índice de resistencia a tensión del papel Kraft con recubrimiento de poliestireno puede atribuirse a la absorción preferencial del limoneno en la estructura del PK durante el proceso de consolidación del recubrimiento, lo cual afecta los enlaces interfibrilares muy posiblemente a través de la solubilización de algunos componentes lignocelulósicos.

En la **Figura 3.17** se muestra la resistencia tensil del papel Kraft sin recubrimiento (**KP**), del papel Kraft recubierto con el poliestireno de referencia (**KP+PSREF**) y del papel Kraft recubierto con mezclas de poliestireno.

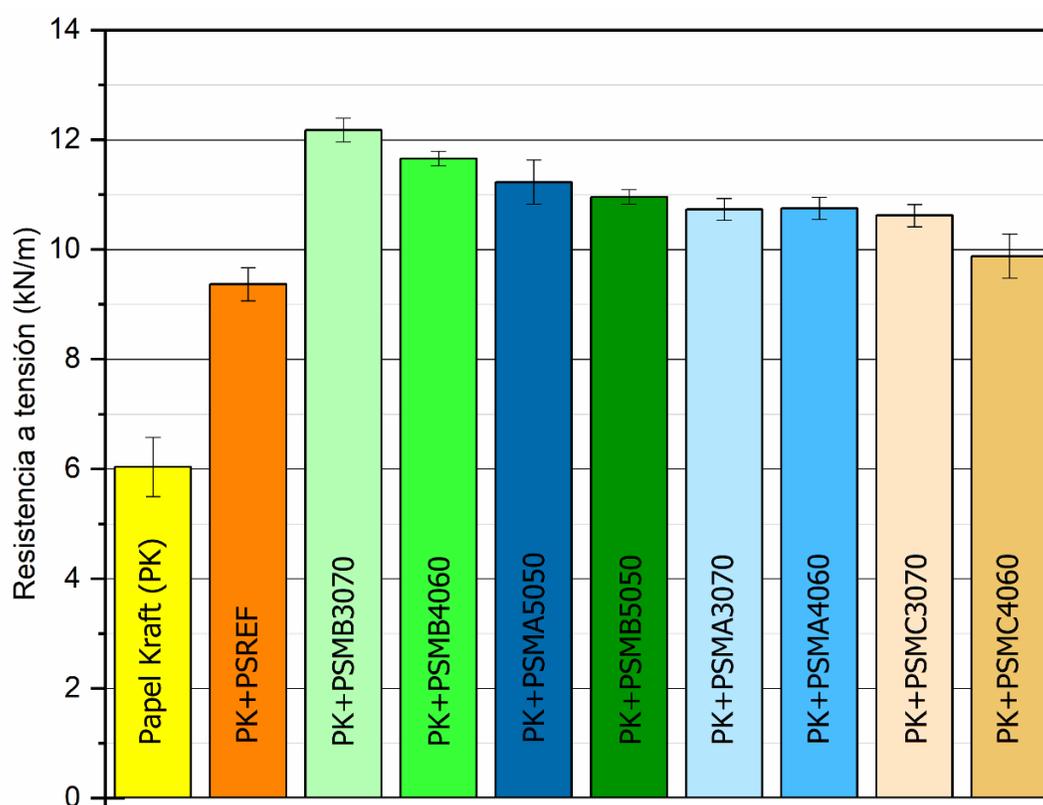


Figura 3.17: Resistencia a tensión del papel Kraft sin recubrimiento (PK), papel Kraft recubierto con el poliestireno de referencia (PK+PSREF) y del papel Kraft recubierto con las formulaciones de mezclas de poliestireno-limoneno.

En la **Figura 3.17** se observa que el papel Kraft recubierto con el poliestireno de referencia (**KP+PSREF**) exhibió una resistencia tensil de 9.37 ± 0.18 kN/m, este valor representó una mejora del 55% en la resistencia tensil del papel Kraft (6.03 ± 0.54 kN/m). También se

observa que los papeles recubiertos con las mezclas de poliestireno presentaron una mayor resistencia tensil comparado con el **PK+PSREF**.

En este sentido, el papel Kraft recubierto con la mezcla PSMB3070 (**PK+PSMB3070**) exhibió la mayor resistencia tensil con un valor de 12.18 ± 0.2 kN/m, este valor correspondió a un incremento del 31% con respecto al recubrimiento de referencia y una mejora de 102% en la resistencia tensil del papel Kraft (6.03 ± 0.54 kN/m).

Se observó que el papel recubierto **PK+PSMC4060** exhibió el menor incremento 5% (9.88 ± 0.31 kN/m) en la resistencia tensil con respecto al **PK+PSREF** (de 9.37 ± 0.18 kN/m), y 64% con respecto del papel Kraft sin recubrimiento (6.03 ± 0.54 kN/m).

En trabajos reportados por El-Sheriff [293], Morsy [294], Rivero [282] y Shankar [69] se menciona que la resistencia tensil de los papeles con recubrimientos que experimentan fisiorción y anclajes mecánicos, está controlado por el tipo de papel y se encuentra mayormente influenciado por el gramaje y el grosor del recubrimiento incorporado, de tal manera que, a mayor gramaje y mayor grosor del recubrimiento, la resistencia tensil del papel recubierto se incrementa hasta un cierto límite.

A este respecto, si se comparan dos papeles recubiertos que presentan el mismo grosor, gramaje (véase **Tabla 3.6**) y resistencia al pelado (véase **Figura 3.12**) pero el polímero difiere en sus pesos moleculares (véase **Tabla 3.5**); por ejemplo, el **PK+PSMB3070** y el **PK+PSMC3070**, se observa que ambos exhiben valores diferentes en la resistencia a tensión.

Asimismo, si se comparan dos papeles recubiertos que presentan el mismo gramaje y grosor (véase **Tabla 3.6**), pero difieren en la resistencia al pelado (véase **Figura 3.12**) y el polímero presenta pesos moleculares con poca diferencia uno de otro, por ejemplo, el **PK+PSMA3070** y el **PK+PSMA4060**, ambos exhiben valores similares en la resistencia a tensión.

Estos resultados indican que la resistencia a tensión del papel recubierto con un polímero termoplástico amorfo, como el poliestireno, se encuentra influenciada mayormente por los

pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares del polímero (parámetros que definen las propiedades mecánicas) y en menor medida por la adhesión del polímero.

La dependencia de la resistencia tensil de un polímero termoplástico amorfo con respecto a los pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares ha sido reportada por Nicholson [295], Nakano [296] y Priddy [128]. Estos autores [128, 295, 296] coinciden en que la resistencia tensil aumenta conforme se incrementa el peso molecular y disminuye conforme se incrementa la dispersidad del polímero.

Anteriormente se mostró (véase **Tabla 3.5**) que hubo una disminución gradual de los pesos moleculares en las mezclas de poliestireno con respecto al poliestireno de referencia (**PSREF**). Asimismo, se encontró que hubo un incremento en la dispersidad de todas las mezclas. En este sentido, se esperaba una disminución en la resistencia tensil del papel recubierto como resultado de la dependencia de la resistencia tensil del poliestireno con respecto al peso molecular y la dispersidad. Sin embargo, se observó que el cambio en la resistencia tensil del papel recubierto no siguió dicha tendencia, lo cual puede deberse a diferentes factores, como por ejemplo la distribución de pesos moleculares de las mezclas, el solvente residual en el recubrimiento y el grosor del recubrimiento, por mencionar algunos.

Con respecto al párrafo anterior, en un trabajo reportado por Jiménez-Francisco y colaboradores [19] donde se abordó la evaluación del efecto de las propiedades mecánicas de un recubrimiento a base de poliestireno-limoneno sobre las propiedades mecánicas de un papel Kraft, se menciona que el limoneno presenta un efecto plastificante en el recubrimiento de poliestireno. Referente a ello, los autores [19] reportan que el limoneno redujo la Tg del recubrimiento de poliestireno desde 100°C hasta 53 °C, como resultado de un contenido de 40% p/p de limoneno residual.

En un estudio reportado por Sharma y colaboradores [262] también se menciona que la cantidad de solvente residual en una película de poliestireno se ve fuertemente influenciada por el peso molecular del polímero, de tal manera que, a mayor peso molecular, se da una menor retención de solvente residual. De igual manera, un polímero polidisperso presenta una mayor retención de solvente que su homólogo monodisperso.

Luego entonces, la resistencia tensil de los papeles recubiertos con las formulaciones a base de poliestireno también se vieron influenciadas por el solvente residual.

En la **Sección 3.3.1** se mostró que el papel recubierto se asemeja a un material multilaminado donde el recubrimiento se ubica en las caras del papel Kraft (ver **Figura 3.10**).

Contrario al diseño de un material compuesto donde la fibra es más resistente que la matriz, el papel Kraft presenta menor resistencia tensil que el poliestireno. Esto llevó a que, en todos los casos, el material lignocelulósico haya fallado antes que el recubrimiento y explica por qué la resistencia tensil del papel recubierto no fue influenciada por la mejora en la adhesión de las formulaciones. Asimismo, justifica que las propiedades tensiles del papel recubierto estén en función de las propiedades mecánicas del recubrimiento.

La **Figura 3.18** muestra la deformación a la rotura del papel Kraft sin recubrimiento (**PK**), del papel Kraft recubierto con el poliestireno de referencia (**PK+PSREF**) y del papel Kraft recubierto con diferentes mezclas de poliestireno.

En la **Figura 3.18** se observa que el papel Kraft tratado con el poliestireno de referencia (**PK+PSREF**) exhibió una deformación a la rotura de 1.99 ± 0.08 %. Este valor representó un incremento de 35% en la capacidad de deformación al punto de rotura del papel Kraft (1.52 ± 0.07 %). Asimismo, se observa que la mayoría de las mezclas presentaron una mayor deformación a la rotura comparado con el poliestireno de referencia, lo cual indica una mayor tenacidad de los recubrimientos formulados con las mezclas.

En este sentido, los papeles **PK+PSMB3070** y **PK+PSMA5050** presentaron deformaciones a la rotura similares (2.47 ± 0.08 %) y más altas que los otros papeles recubiertos. Este valor (2.47 ± 0.08 %) representa un incremento de 66% en la capacidad de deformación a la rotura del **PK** y un 25% comparado con el **PK+PSREF**.

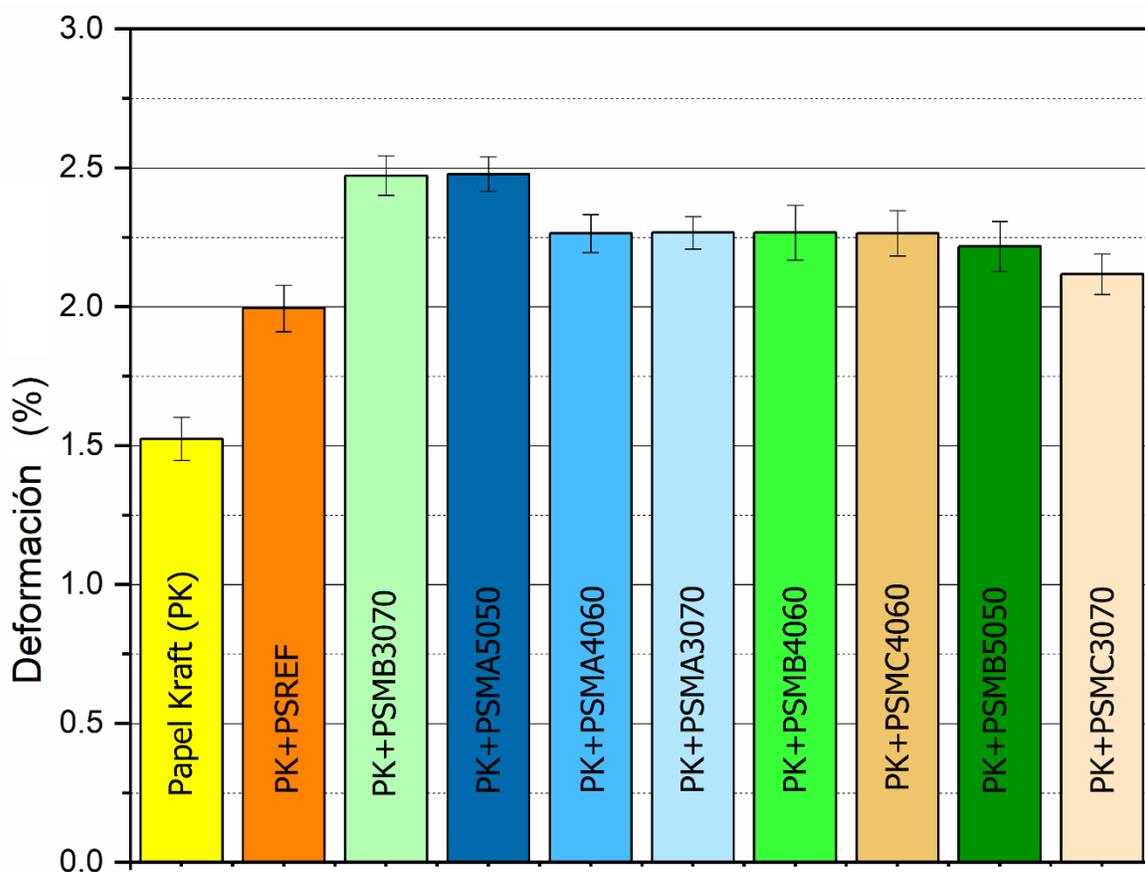


Figura 3.18: Deformación a la fractura a tensión del papel Kraft sin recubrimiento (**PK**), papel Kraft recubierto con el poliestireno de referencia (**PK+PSREF**) y papel Kraft recubierto con poliestirenos bimodales.

En este mismo orden ideas, los papeles **PK+PSMA4060**, **PK+PSMA3070**, **PK+PSMB4060**, **PK+PSMC4060** y **PK+PSMB5050** presentaron deformación a la rotura significativamente similares ($2.27 \pm 0.06\%$) cuando fueron analizados con un nivel de significancia de 5% ($p < 0.880$). Este valor ($2.27 \pm 0.06\%$) representa un incremento de 51% en la capacidad de deformación a la rotura del papel sin recubrimiento (**PK**) y 15% con respecto al **PK+PSREF**.

El **PK+PSMC3070** mostró el menor incremento (38%) en la capacidad de deformación a la rotura con respecto al papel Kraft sin recubrimiento (**PK**) y no se encontró diferencia estadísticamente significativa ($p = 0.051$) con respecto al **PK+PSREF** cuando fueron analizados con un nivel de significancia de 5%.

En los estudios de dinámica molecular de polímeros polidispersos, López-Barreiro [275] y Choi [297] reportan que las cadenas cortas favorecen la habilidad de las cadenas largas para extenderse, deslizarse y disipar energía, lo cual resulta en una mayor deformación a la rotura. Sin embargo, cuando el número de cadenas cortas se incrementa por arriba de cierta concentración (mayor número de enredamientos moleculares en el polímero) el deslizamiento de las cadenas se ve nuevamente restringido y consecuentemente la deformación a la rotura se ve disminuida.

Por otra parte, en sus estudios de dinámica molecular sobre mezclas polímero-aditivo, Chen [298] y Fisher [299] señalan que la disipación de energía de las cadenas moleculares se ve favorecida en presencia de un plastificante, debido a que este último favorece la movilidad de las cadenas como resultado de un incremento en el volumen libre y de una disminución en la densidad de enredamientos.

Luego entonces, las propiedades mecánicas a tensión del papel Kraft recubierto con las formulaciones de poliestireno se vio fuertemente influenciado por la presencia de una fracción de menor tamaño molecular y por el efecto plastificante del limoneno residual.

En resumen, los resultados muestran que en la formulación de polímeros bimodales es necesario lograr un balance en las proporciones de bajos pesos moleculares incorporados en las mezclas dependiendo de las propiedades que se desean mejorar. A este respecto, la incorporación de pesos moleculares muy bajos aumentó la adhesión del poliestireno, pero disminuyó considerablemente sus pesos moleculares y T_g , lo cual terminó afectando negativamente su desempeño mecánico, como resultado de la dependencia de las propiedades mecánicas con respecto al peso molecular.

Por otra parte, la incorporación de pesos moleculares cercanos al peso molecular de referencia podría no presentar mejoras en el desempeño adhesivo del recubrimiento, pero impactan positivamente en el desempeño mecánico a compresión y tensión.

Quedó demostrado que la formulación de poliestireno con fracciones másicas de bajo peso molecular permite mejorar simultáneamente no solo las propiedades mecánicas del papel

Kraft recubierto, sino también las propiedades de adherencia de los recubrimientos formulados con las mezclas de poliestireno. Esto es muy importante, porque este enfoque de formulaciones bimodales puede aplicarse con poliestireno reciclado y en otros polímeros utilizados como recubrimientos, ya que como es sabido, el costo del polímero es uno de los principales factores que limita la aplicación de polímeros biobasados.

Los papeles recubiertos con las mezclas de poliestireno que exhibieron una mayor resistencia a compresión tienen un alto potencial para ser utilizados en la manufactura de estructuras tipo panal de abeja usados en paneles estructurales.

CONCLUSIONES

Se demostró que la degradación mecanoquímica mediante molienda mecánica con un molino de bolas de tipo planetario es un enfoque factible para realizar ajustes finos en la distribución de pesos moleculares de un homopolímero de estireno.

Se estableció que la distancia entre ejes rotacionales de un molino planetario es una variable que tiene gran influencia en el porcentaje de degradación y en el mecanismo degradativo que experimenta el polímero.

Se mostró el efecto que tiene la dispersidad inicial en la evolución de la forma de la curva de distribución de pesos moleculares. A este respecto, se observó que la contribución de los pesos moleculares producidos en la distribución final de pesos moleculares es más notable si el polímero presenta una dispersidad inicial ≤ 2.6 , siempre y cuando la molienda proceda con altas intensidades de corte.

Se señaló que el peso molecular inicial es un parámetro importante para definir el peso molecular final del polímero. Referente a eso, se recomienda poner especial atención en el mecanismo que sigue la degradación mecanoquímica cuando la molienda se realiza con diferentes velocidades de corte.

Se detalló el efecto que tiene el ambiente de molienda en la evolución de la curva de distribución de pesos moleculares. Sobre ello se observó que la adición de un agente atrapador de radicales como terpenoides o nitroxidos imparten total inhibición de la oxidación de los macroradicales formados. Esto indica que no es necesario recurrir a un ambiente controlado de molienda con atmósfera inerte para evitar la oxidación del polímero. Además, la incorporación de un agente atrapador de radicales mostró que es posible inhibir las reacciones laterales de entrecruzamiento e injerto que tienden a ocurrir a bajas velocidades de corte.

El análisis por GPC reveló que reacciones de entrecruzamiento e injerto que generalmente llevan a mayores pesos moleculares, ocurren únicamente cuando la molienda se ejecuta a bajas velocidades de corte.

El análisis por FTIR-ATR y XPS del poliestireno tratado mecanoquímicamente indicaron que no se presentan cambios químicos importantes en la funcionalidad del polímero como ocurre con otros métodos de degradación.

En su forma más simple, la técnica de activación mecanoquímica por molienda mecánica en un molino de bolas de tipo planetario puede ser utilizada para el ajuste postpolimerización de los pesos moleculares de cualquier polímero, utilizando la variante de molienda asistida con un agente atrapador de radicales para un mejor control de las reacciones laterales.

Los resultados descritos en este trabajo de tesis, junto con el ajuste de los parámetros experimentales permite el uso efectivo de la técnica de degradación mecanoquímica en estado sólido para preparar pequeños lotes de poliestireno con una distribución de pesos moleculares predeterminado utilizando como materia prima el homopolímero producido en masa o bien a partir del homopolímero reciclado.

Por otra parte, se estudió el efecto de incorporar una fracción de poliestireno de bajos pesos moleculares sobre los pesos moleculares, la curva de distribución de pesos moleculares y las propiedades mecanodinámicas de un poliestireno de referencia. El incremento en la concentración de la fracción de bajos pesos moleculares redujo el peso molecular de las mezclas e incrementó la dispersidad. Dicha tendencia estuvo más acentuada cuando menor fue el peso molecular del poliestireno incorporado.

Las curvas de distribución de pesos moleculares de las mezclas resultaron en curvas unimodales debido a la poca diferencia entre los pesos moleculares de las distribuciones componentes.

De los resultados de DMTA se observó que las mezclas de poliestireno exhiben un amplio intervalo de propiedades mecanodinámicas, algunas de ellas mostraron un mayor módulo y T_g comparadas con el poliestireno de referencia, mientras otras exhibieron menor módulo y T_g , comparadas con el PS de referencia. Este comportamiento se interpretó como una disminución y un aumento del volumen libre, respectivamente, debido a los empaquetamientos moleculares que ocurren durante el proceso de mezclado.

La formulación de las mezclas de poliestireno en solución con limoneno permitió obtener recubrimientos con diferentes grados de adhesión sobre un sustrato lignocelulósico. Aquí, se observó un máximo en la resistencia al pelado con respecto a la concentración del segundo componente de menor peso molecular en la mezcla. Asimismo, este valor máximo en la resistencia al pelado se incrementó cuando menor fue el peso molecular del segundo componente incorporado. Este valor máximo en el grado de adhesión se relacionó con una concentración crítica de terminales de cadena presentes en la región interfacial y con la dependencia de la adhesión con respecto al módulo de Young de la mezcla.

El incremento en el grado de adhesión de los recubrimientos formulados con las mezclas de poliestireno se vio reflejado en un cambio del modo de fractura por pelado del recubrimiento, el cual pasó de ser una fractura puramente adhesiva en la interfase sustrato-recubrimiento a una fractura cohesiva en el recubrimiento. Este cambio en el modo de fractura de pelado se interpretó como un incremento en la tenacidad del recubrimiento y está relacionado con el fenómeno de disipación de energía durante la separación de la interfase (mecanismo de extracción y reptación) y con el efecto plastificante del solvente residual.

Los recubrimientos formulados con las mezclas de poliestireno mejoraron sustancialmente las propiedades mecánicas del papel Kraft. A este respecto, el comportamiento mecánico a compresión y tensión del papel Kraft recubierto con las mezclas de poliestireno se vio influenciado mayormente por la tenacidad de las mezclas y en menor medida por la adhesión del recubrimiento.

Los recubrimientos formulados con las mezclas de poliestireno 30:70% p/p mejoraron hasta en un 70% el índice de resistencia a compresión y hasta en un 100% la resistencia tensil del papel Kraft.

La formulación de los recubrimientos de poliestireno con limoneno afectó ligeramente los enlaces interfibrilares del papel Kraft, lo cual se vio reflejado en una disminución del índice de resistencia tensil del papel Kraft recubierto.

RECOMENDACIONES

En vista de que no siempre es posible contar con diferentes molinos planetarios para realizar modificaciones mecanoquímicas de polímeros, las equivalencias en la intensidad de molienda se pueden establecer con base en la fuerza centrífuga relativa (RCF) o fuerza g, descrita por la siguiente ecuación (300):

$$\text{Fuerza } g \text{ (RCF)} = \left(\frac{\omega_p}{1000} \right)^2 * 11.18 * (R_p + R_v)$$

Donde ω_p es la velocidad angular utilizada en rpm y R_p es el radio de revolución en cm y R_v es el radio del vial de molienda en cm. Es muy importante tomar en cuenta que el radio del vial de molienda varía con respecto a la capacidad volumétrica del vial de molienda. Asimismo, los molinos planetarios vienen limitados con respecto a la velocidad angular máxima (en rpm).

Las películas obtenidas con las mezclas de poliestireno-cloroformo deben incorporar un proceso de secado y desgasificación en estufa de vacío para eliminar el solvente residual en el polímero. Esto es muy importante para eliminar el efecto plastificante del solvente residual.

Es necesario evaluar las propiedades mecánicas de películas obtenidas con las mezclas de poliestireno recuperadas con limoneno para valorar el efecto del limoneno residual.

Se recomienda medir las viscosidades de las soluciones preparadas con limoneno y las diferentes mezclas de poliestireno.

Es necesario un análisis más profundo de las mezclas de poliestireno, ya que, al mezclar fracciones de diferentes pesos moleculares, no solo se reduce el peso molecular y se incrementa la polidispersidad en la mezcla resultante, sino también se modifica el número de enredamientos moleculares y la distancia entre los enredamientos moleculares. Esto podría llevarse a cabo mediante un análisis reológico con poliestirenos de pesos moleculares y distribuciones de pesos moleculares bien definidos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Wang; A.H. Tsou; B.D. Favis, *Effects of Polyethylene Molecular Weight Distribution on Phase Morphology Development in Poly(p-phenylene ether) and Polyethylene Blends*, *Macromolecules*. 51, 9165–9176, 2018.
- [2] V.S. Minnikanti; Z. Qian; L.A. Archer, *Surface segregation and surface tension of polydisperse polymer melts*, *J. Chem. Phys.* 126, 144905, 2007.
- [3] J. Vaezi; M. Nekoomanesh; H.A. Khonakdar; S.H. Jafari; H. Komber; A. Mojjarrad, *On the Correlation of Rheology and Morphology of Bimodal Polypropylene Reactor Blends Synthesized by Homogeneous Binary Metallocene/Metallocene Catalysts*, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 57, 791–803, 2018.
- [4] V.N. Kuleznev, V.D. Sevruck, T.A. Sineva, P.V. Surikov, O.B. Ushakova, *A Comparative Investigation of the Rheological Properties of Melts of Unimodal and Bimodal Polyethylene under Shear and Elongation*, *Int. Polym. Sci. Technol.* 41, 3–6, 2014.
- [5] A. Moyassari, T. Gkourmpis, M.S. Hedenqvist, U.W. Gedde, *Molecular dynamics simulation of linear polyethylene blends: Effect of molar mass bimodality on topological characteristics and mechanical behavior*, *Polymer* 161, 139–150, 2019.
- [6] Y.P. Ni; R.A. Hule; S. Datta, *Bimodal polypropylene compositions and method of making the same*, US Patent 010266685B2, 2019.
- [7] T. Wu; L. Yu; Y. Cao; F. Yang; M. Xiang, *Effect of molecular weight distribution on rheological, crystallization and mechanical properties of polyethylene-100 pipe resins*, *J. Polym. Res.* 20, 271-279, 2013.
- [8] J.C. Moreira; N.R. Demarquette, *Influence of temperature, molecular weight, and molecular weight dispersity on the surface tension of PS, PP, and PE. I. Experimental*, *J. Appl. Polym. Sci.* 82, 1907–1920, 2001.
- [9] S. Domanskyi; D.T. Gentekos; V. Privman; B.P. Fors, *Predictive design of polymer molecular weight distributions in anionic polymerization*, *Polym. Chem.* 11, 326–336, 2020.
- [10] B.-H. Wu; Q.-Z. Zhong; Z.-K. Xu; L.-S. Wan, *Effects of molecular weight distribution on the self-assembly of end-functionalized polystyrenes*, *Polym. Chem.* 8, 4290–4298, 2017.
- [11] L. Hengeller; Q. Huang; A. Dorokhin; N.J. Alvarez; K. Almdal; O. Hassager, *Stress relaxation of bi-disperse polystyrene melts*, *Rheol. Acta.* 55, 303–314, 2016.
- [12] R.K. Krishnaswamy; Q. Yang, *Influence of phase segregation on the mechanical properties of binary blends of polyethylenes that differ considerably in molecular weight*, *Polymer* 48, 5348–5354, 2007.
- [13] A.M. Mayes, *Glass Transition of Amorphous Polymer Surfaces*, *Macromolecules* 27, 3114–3115, 1994.
- [14] P. L., D.K. Satapathy, *Effect of bimodal molecular weight distribution on glass transition of confined polystyrene*, *Thin Solid Films.* 651, 18–23, 2018.

- [15] C.J. Ellison; M.K. Mundra; J.M. Torkelson, *Impacts of Polystyrene Molecular Weight and Modification to the Repeat Unit Structure on the Glass Transition–Nanoconfinement Effect and the Cooperativity Length Scale*, *Macromolecules* 38, 1767–1778, 2005.
- [16] J.F. Kennedy; C.J. Knill, *The chemistry and physics of coatings*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994.
- [17] M. Jimenez-Francisco; R.H. Cruz-Estrada; J.G. Carrillo, *Water absorption and termite attack on a Kraft paper-based composite treated with recycled polystyrene and three commercial resins*, *Eur. J. Wood Wood Prod.* 76, 469–479, 2018.
- [18] M. Jimenez-Francisco; J.A. Caamal-Canche; J.G. Carrillo; R.H. Cruz-Estrada, *Performance Assessment of a Composite Material Based on Kraft Paper and a Resin Formulated with Expanded Polystyrene Waste: A Case Study from Mexico*, *J. Polym. Environ.* 26, 1573–1580, 2018.
- [19] M. Jimenez-Francisco; E.A. Flores-Johnson; J.G. Carrillo, *Effect of Recycled Polystyrene/Limonene Coating on the Mechanical Properties of Kraft Paper: A Comparative Study with Commercial Coatings*, *J. Polym. Environ.* 28, 1724–1736, 2020.
- [20] J.R. Laguna-Camacho; C.A. Márquez-Vera; A.A. Patiño-Valdez; G. Juárez-Morales; I. Hernández-Romero; R.E. Contreras-Bermúdez; M. Ortega-Avilés; M.A. Pantoja-Castro, *A study of the erosive wear damage on a recycled polymer coating*, *Wear* 332–333, 836–843, 2015.
- [21] R. Lopes; V.R. Botaro, *An example of sustainability: use of recycled polystyrene for treating wood of Pinus sp. and Eucalyptus sp.*, *J. Indian Acad. Wood Sci.* 11, 100–108, 2014.
- [22] M.A.H. Mohd Jasri; M. Afendi; N.Z. Nik; B. Izzawati; S. Nurhashima; A. Nor; S. Yahud; N.A.M. Amin, *Tensile Shear Strength of Wood Adhesive from Recycled Polystyrene*, *Appl. Mech. Mater.* 554, 3-6, 2014.
- [23] W. Liu; L. Zhang; X. Ye, *Preparation and characterization of wood flour/polystyrene composites by subcritical fluid-assisted reactive extrusion*, *Plast. Rubber Compos.* 48, 307–316, 2019.
- [24] K.P. Pramoda; Q.F. Lim; S. Chen, *Synergistic effects of fillers on recycled polystyrene composites*, *Polym. Bull.* 75, 1185–1195, 2018.
- [25] M.K. Lenzi; M.F. Cunningham; E.L. Lima; J.C. Pinto, *Producing Bimodal Molecular Weight Distribution Polymer Resins Using Living and Conventional Free-Radical Polymerization*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 2568–2578, 2005.
- [26] A. Kurek; S. Mark; M. Enders; M. Stürzel; R. Mülhaupt, *Two-site silica supported Fe/Cr catalysts for tailoring bimodal polyethylenes with variable content of UHMWPE*, *J. Mol. Catal. A Chem.* 383–384, 53–57, 2014.
- [27] J. Qin; L. Zhang; H. Jiang; J. Zhu; Z. Zhang; W. Zhang; N. Zhou; Z. Cheng; X. Zhu; *Controlled Bimodal Molecular-Weight-Distribution Polymers: Facile Synthesis by RAFT Polymerization*, *Chem. - A Eur. J.* 18, 6015–6021, 2012.

- [28] H. Jiang; L. Zhang; J. Qin; W. Zhang; Z. Cheng; X. Zhu, *Producing bimodal molecular weight distribution polymers through facile one-pot/one-step RAFT polymerization*, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 50, 4103–4109, 2012.
- [29] A. Kaim; K. Pietrasik; T. Stokłosa, *N,N'-Diaminoethane linked bis-TEMPO-mediated free radical polymerization of styrene*, Eur. Polym. J. 46, 519–527, 2010.
- [30] R. Whitfield; N.P. Truong; D. Messmer; K. Parkatzidis; M. Rolland; A. Anastasaki, *Tailoring polymer dispersity and shape of molecular weight distributions: methods and applications*, Chem. Sci. 10, 8724–8734, 2019.
- [31] A. Casale; R.S. Porter, *Polymer stress reactions*, Academic Press, New York, 1978.
- [32] R.S. Porter; A. Casale, *Recent studies of polymer reactions caused by stress*, Polym. Eng. Sci. 25, 129–156, 1985.
- [33] C. Oprea; F. Dan, *Macromolecular mechanochemistry: Polymer mechanochemistry*, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 2003.
- [34] C. Oprea, *Mechanochemical degradation of polymers*, Polym. Mech. 14, 783–792, 1979.
- [35] R. Boulatov, *Polymer Mechanochemistry*, Springer International Publishing, Cham, 2015.
- [36] J.A. Odell; A.J. Muller; K.A. Narh; A. Keller, *Degradation of polymer solutions in extensional flows*, Macromolecules 23, 3092–3103, 1990.
- [37] J.A. Odell; A. Keller, *Flow-induced chain fracture of isolated linear macromolecules in solution*, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 24, 1889–1916, 1986.
- [38] G.J. Price; P.F. Smith, *Ultrasonic degradation of polymer solutions. 1. Polystyrene revisited*, Polym. Int. 24, 159–164, 1991.
- [39] G.J. Price; P.F. Smith, *Ultrasonic degradation of polymer solutions: 2. The effect of temperature, ultrasound intensity and dissolved gases on polystyrene in toluene*, Polymer. 34, 4111–4117, 1993.
- [40] G.J. Price, P.F. Smith, *Ultrasonic degradation of polymer solutions—III. The effect of changing solvent and solution concentration*, Eur. Polym. J. 29, 419–424, 1993.
- [41] K. Fukunaga; M. Kimura, *Decrease of Molecular Weight of Polystyrene by Ball-milling*, Chem. Lett. 16, 1503–1506, 1987.
- [42] G. Janke; A. Frenzel; G. Schmidt-Naake, *Modification of polymers in a vibration mill*, Chemie Ing. Tech. 71, 496–500, 1999.
- [43] G. Schmidt-Naake; A. Frenzel; M. Drache; G. Janke, *Mechanochemical Modification of Polystyrene and Polymethylmethacrylate*, Chem. Eng. Technol. 24, 889–894, 2001.
- [44] G. Janke; G. Schmidt-Naake, *Synthesis of Block and Graft Copolymers in a Vibratory Mill*, Chem. Eng. Technol. 24, 711–715, 2001.
- [45] A. Frenzel; G. Schmidt-Naake, *Controlled Molecular Weight Degradation by Vibration Grinding*, Chem. Eng. Technol. 24, 798–803, 2001.

- [46] K. Ravishankar; P.S. Ramesh; B. Sadhasivam; D. Raghavachari, *Wear-induced mechanical degradation of plastics by low-energy wet-grinding*, Polym. Degrad. Stab. 158, 212–219, 2018.
- [47] E. Yoshida; K. Takeda, *Living Radical Polymerization by Biradical Compounds of Tetramethylpiperidine-1-oxyl*, Polym. J. 33, 590–596, 2001.
- [48] E. Borgqvist; M. Wallin; M. Ristinmaa; J. Tryding, *An anisotropic in-plane and out-of-plane elasto-plastic continuum model for paperboard*, Compos. Struct. 126, 184–195, 2015.
- [49] M. Gatto; D. Ochi; C.M.P. Yoshida; C.F. da Silva, *Study of chitosan with different degrees of acetylation as cardboard paper coating*, Carbohydr. Polym. 210, 56–63, 2019.
- [50] S. Secchi; F. Asdrubali; G. Cellai; E. Nannipieri; A. Rotili; I. Vannucchi, *Experimental and environmental analysis of new sound-absorbing and insulating elements in recycled cardboard*, J. Build. Eng. 5, 1–12, 2016.
- [51] M. Eekhout; F. Verheijen; R. Visser, *Cardboard in architecture*, IOS Press, Amsterdam, 2008.
- [52] J.F. Latka, *Paper in architecture: Research by design, engineering and prototyping*, A+BE | Archit. Built Environ. 19, 1–532, 2017.
- [53] Ö. Ayan, *Cardboard in architectural technology and structural engineering: A Conceptual approach to cardboard buildings in architecture*, PhD Thesis, ETH, Switzerland, 2009.
- [54] E.W. Klingsch; M. Knobloch; M. Fontana, *Development of innovative light-weight cardboard elements for sustainable constructions*, Report, IABSE/ETH, Zurich, 2012.
- [55] A. Pohl, *Strengthened corrugated paper honeycomb for application in structural elements*. PhD Thesis, ETH, Switzerland, 2009.
- [56] W. Dongmei; G. Huxiang; B. Ziyou, *Effect investigation of relative humidity and temperature on multi-layer corrugated sandwich structures*, J. Sandw. Struct. Mater. 15, 156–167, 2013.
- [57] D.-M. Wang; J. Wang; Q.-H. Liao, *Investigation of mechanical property for paper honeycomb sandwich composite under different temperature and relative humidity*, J. Reinf. Plast. Compos. 32, 987–997, 2013.
- [58] P. Cataldi; M. Profaizer; I.S. Bayer, *Preventing Water-Induced Mechanical Deterioration of Cardboard by a Sequential Polymer Treatment*, Ind. Eng. Chem. Res. 58, 6456–6465, 2019.
- [59] H.W. Haslach, *Moisture and rate-dependent mechanical properties of paper: a review*, Mech. Time-Dependent Mater. 4, 169–210, 2000.
- [60] T. Fadiji; T. Berry; C.J. Coetzee; L. Opara, *Investigating the mechanical properties of paperboard packaging material for handling fresh produce under different environmental conditions: Experimental analysis and finite element modelling*, J. Appl. Packag. Res. 9, 20–34, 2017.

- [61] D. Plackett, *Biopolymers: new materials for sustainable films and coatings*, John Wiley & Sons, Inc., West Sussex, 2011.
- [62] J. Sheng; J. Li; L. Zhao, *Fabrication of grease resistant paper with non-fluorinated chemicals for food packaging*, *Cellulose* 26, 6291–6302, 2019.
- [63] S. Cheng; Y. Zhao; Y. Wu, *Surfactant-free hybrid latexes from enzymatically hydrolyzed starch and poly(butyl acrylate-methyl methacrylate) for paper coating*, *Prog. Org. Coatings*. 118, 40–47, 2018.
- [64] P. Zhu; Y. Kuang; G. Chen; Y. Liu; C. Peng; W. Hu; P. Zhou; Z. Fang, *Starch/polyvinyl alcohol (PVA)-coated painting paper with exceptional organic solvent barrier properties for art preservation purposes*, *J. Mater. Sci.* 53, 5450–5457, 2018.
- [65] F. Asdrubali; A.L. Pisello; F.D. Alessandro; F. Bianchi; M. Cornicchia; C. Fabiani, *Innovative Cardboard Based Panels with Recycled Materials from the Packaging Industry: Thermal and Acoustic Performance Analysis*, *Energy Procedia* 78, 321–326, 2015.
- [66] M. Ghorbani; A.R. Mahendran; H.W.G. van Herwijnen; F. Liebner; J. Konnerth, *Paper-based laminates produced with kraft lignin-rich phenol–formaldehyde resoles meet requirements for outdoor usage*, *Eur. J. Wood Wood Prod.* 76; 481–487, 2018.
- [67] A. McCracken; P. Sadeghian, *Corrugated cardboard core sandwich beams with bio-based flax fiber composite skins*, *J. Build. Eng.* 20, 114–122, 2018.
- [68] Y. Ni; J. Yi, *Research on improving the surface hydrophobicity of paper coated by poly-vinyl alcohol -itaconic acid grafting copolymer*, *Prog. Org. Coatings*. 131, 152–158, 2019.
- [69] S. Shankar; J.-W. Rhim, *Effects of poly(butylene adipate-co-terephthalate) coating on the water resistant, mechanical, and antibacterial properties of Kraft paper*, *Prog. Org. Coatings* 123, 153–159, 2018.
- [70] W. Pawelec; T. Tirri; M. Aubert; E. Häggblom; T. Lehtikoinen; R. Skåtar; R. Pfaendner; C.-E. Wilén, *Toward halogen-free flame resistant polyethylene extrusion coated paper facings*, *Prog. Org. Coatings* 78, 67–72, 2015.
- [71] N.A. Kadir; Y. Aminanda; M.S.I. Shaik Dawood; H. Mohktar, *A study on the parameters affecting the properties of coated paper honeycomb*, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 184, 012029, 2017.
- [72] M.B.H. Othman; K.S. Kua; N.K. Ibrahim; H.M. Akil; Z. Ahmad, *Thermal and compression properties of Kraft paper honeycomb core structure coated by polyimide*, *Malaysian Polym. J.* 7, 56–61, 2012.
- [73] M. Jimenez-Francisco, *Evaluación de la resistencia a la absorción de agua, ataque de termitas *Nasutitermes corniger* y propiedades mecánicas de un material lignocelulósico*. Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.; México, 2015.
- [74] J.A. Caamal-Canche, *Nuevo material compuesto a base de cartón/poliestireno-expandido reciclado*. Tesis de Licenciatura., Instituto Tecnológico Superior del Sur del Estado de Yucatán, México, 2015.

- [75] S. Ban, *Cardboard Cathedral*, Shigeru Ban Architects, 2013. http://www.shigerubanarchitects.com/works/2013_cardboard-cathedral/index.html.
- [76] R. Cottrell, B. Vermeulen, S. Tucker, Westborough Cardboard Building, Cottrell & Vermeulen Architects, 2001. <https://www.cv-arch.co.uk/westborough-cardboard-building/>.
- [77] P. Stutchbury; R. Smith; M. Markham-Lee; M. Aragao; F. De-Vito; M. Jarv; S. Zehnder; R. Hudson; G. Castelli, *The Cardboard House*, Stutchbury Architects, 2004. <http://www.peterstutchbury.com.au/cardboard-house.html>
- [78] S. Ban; C. Bruderlein; M. Kimmelman; K. Kitayama; B. Pitt; N. Pollock; E. Weizman; H. Zuckerman-Jacobson, *Shigeru ban: Humanitarian architecture*, Aspen Art Museum, Aspen, 2014.
- [79] A.A. Tracton, *Coatings technology: Fundamentals, testing, and processing techniques*, 3rd ed., Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006.
- [80] J. Kúdela; E. Liptáková, *Adhesion of coating materials to wood*, J. Adhes. Sci. Technol. 20, 875–895, 2006.
- [81] B. Müller; U. Poth, *Coatings formulation*, 2nd ed., Vincentz Network Hanover, Hanover, 2011.
- [82] L.F.M. da Silva; A. Öchsner; R.D. Adams, *Handbook of Adhesion Technology*, 2nd ed., Springer International Publishing, Cham, 2018.
- [83] A.N. Gent; G.R. Hamed, *Adhesion*, en: H.F. Mark (Ed.), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., 2002: pp. 218–256.
- [84] J. Kuusipalo; A. Savolainen, *Adhesion phenomena in (co)extrusion coating of paper and paperboard*, J. Adhes. Sci. Technol. 11, 1119–1135, 1997.
- [85] N.O.E. Steffnec; R. Dickson; P. LePoutre, *Mechanical interlocking in coated paper*, Nord. Pulp Pap. Res. J. 10, 80–82, 1995.
- [86] J. Van den Bulcke; M. Boone; J. Van Acker; L. Van Hoorebeke, *High-resolution X-ray imaging and analysis of coatings on and in wood*, J. Coatings Technol. Res. 7, 271–277, 2010.
- [87] J. Wicks; W. Zeno, *Alkyd Resins*, en: H.F. Mark (Ed.), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., 2002: pp. 318–340.
- [88] Z. Liu, G. Kraus, *Green materials from plant oils*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2014.
- [89] M.C. Grady, *Latex Technology*, en: H.F. Mark (Ed.), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., 2004: pp. 312–333.
- [90] D. Bergamasco; F. Bulian; A. Melchior; D. Menotti; P. Tirelli; M. Tolazzi, *DMA analysis to predict the performance of waterborne coatings*, J. Therm. Anal. Calorim. 103, 65–68, 2011.
- [91] A.P. Singh; B.S.W. Dawson, *Confocal microscope—A valuable tool for examining wood-coating interface*, J. Coatings Technol. Res. 1, 235–237, 2004.

- [92] A.P. Singh; B.-D. Park; A. Nuryawan; M. Kazayawoko, *Advances in Probing Wood-Coating Interface by Microscopy: A Review*, J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol. 03, 49–54, 2013.
- [93] A.P. Singh; B.S.W. Dawson, *Probing the wood coating interface at high resolution*, en: V. Bucur (Ed.), *Delamination of Wood, Wood Products and Wood-Based Composites*, 1st ed., Springer Science & Business Media, Dordrecht, 2011: pp. 145–157.
- [94] J. Bessières; V. Maurin; B. George; S. Molina; E. Masson; A. Merlin, *Wood-coating layer studies by X-ray imaging*, Wood Sci. Technol. 47, 853–867, 2013.
- [95] M. Poletto; M. Zeni; A.J. Zattera, *Effects of wood flour addition and coupling agent content on mechanical properties of recycled polystyrene/wood flour composites*, J. Thermoplast. Compos. Mater. 25, 821–833, 2012.
- [96] M. Pracella; M.M.-U. Haque; V. Alvarez, *Functionalization, Compatibilization and Properties of Polyolefin Composites with Natural Fibers*, Polymers 2, 554–574, 2010.
- [97] W.W. Sułkowski; K. Nowak; A. Sułkowska; A. Wolińska; W.M. Bajdur; D. Pentak; B. Mikula, *Study of the sulfonation of expanded polystyrene waste and of properties of the products obtained*, Pure Appl. Chem. 81, 2417–2424, 2009.
- [98] W.W. Sułkowski; K. Nowak; A. Sułkowska; A. Wolińska; W.M. Bajdur; D. Pentak; B. Mikula, *Chemical Recycling of Polystyrene. Sulfonation with Different Sulfonation Agents*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 523, 218-227, 2010.
- [99] C. Vieira Grossi; E. de Oliveira Jardim; M.H. de Araújo; R.M. Lago; M.J. da Silva, *Sulfonated polystyrene: A catalyst with acid and superabsorbent properties for the esterification of fatty acids*, Fuel. 89, 257–259, 2010.
- [100] A. Bahramzadeh; P. Zahedi; M. Abdouss, *Acrylamide-plasma treated electrospun polystyrene nanofibrous adsorbents for cadmium and nickel ions removal from aqueous solutions*, J. Appl. Polym. Sci. 133, 42944, 2016.
- [101] D. Maldas; B. V. Kokta, *Effect of Fiber Treatment on the Mechanical Properties of Hybrid Fiber Reinforced Polystyrene Composites. Part 4. Use of Glass Fiber and Sawdust as Hybrid Fiber*, J. Compos. Mater. 25, 375-390, 1991.
- [102] D. Maldas; B. V. Kokta, *Effect of Fiber Treatment on the Mechanical Properties of Hybrid Fiber Reinforced Polystyrene Composites. Part 3. Use of Mica and Sawdust as Hybrid Fiber*, J. Reinf. Plast. Compos. 10, 42-57, 1991.
- [103] J. Lisperger; C. Droguett; B. Ruf; M. Nuñez, *The effect of wood acetylation on thermal behavior of wood-polystyrene composites*, J. Chil. Chem. Soc. 52, 1073-1075, 2007.
- [104] P. Bajpai, *Recycling and Deinking of Recovered Paper*, Elsevier Inc., London, 2013.
- [105] I. Kučerová, *Methods to measure the penetration of consolidant solutions into 'dry' wood*, J. Cult. Herit. 13, S191–S195, 2012.
- [106] A. Unger; a P. Schniewind; W. Unger, *Conservation of Wood Artifacts: A Handbook*, Springer Verlag, New York, 2001.

- [107] J.F. Siau, *Transport processes in wood*, Springer Science & Business Media, Tokyo, Japan, 2012.
- [108] Y. Wang; A.P. Schniewind, *Consolidation of Deteriorated Wood with Soluble Resins*, J. Am. Inst. Conserv. 24, 77–91, 1985.
- [109] A. Mader; A. Schirò; M. Brischetto; B. Pizzo, *Interactions and penetration of polymers and nanolatexes into wood: An overview*, Prog. Org. Coatings 71, 123–135, 2011.
- [110] X. Ding; T.F. Fuller; T.A.L. Harris, *A simulation model to approximate penetration of a non-Newtonian fluid into a porous media during slot die coating*, J. Coatings Technol. Res. 11, 83–87, 2014.
- [111] V. Rijckaert; M. Stevens; J. Van Acker; M. de Meijer; H. Militz, *Quantitative assessment of the penetration of water-borne and solvent-borne wood coatings in Scots pine sapwood*, Holz Als Roh- Und Werkst. 59, 278–287, 2001.
- [112] Y. Ozaki, *Application of Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM) for Observing Adhesives in Paper*, J. Adhes. Sci. Technol. 25, 723–741, 2011.
- [113] R. Lacombe, *Adhesion measurement methods: theory and practice*, Taylor & Francis Group, New York, 2005.
- [114] Z. Chen; K. Zhou; X. Lu; Y.C. Lam, *A review on the mechanical methods for evaluating coating adhesion*, Acta Mech. 225, 431–452, 2014.
- [115] J. Graystone; R. Kennedy, *Non-destructive measurement of coating adhesion*, Surf. Coatings Int. 83, 389–398, 2000.
- [116] ASTM D3359: *Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test*, American Society for Testing and Materials, 2017.
- [117] ISO 2409: *Paints and varnishes — Cross-cut test*, International Organization for Standardization, 2013.
- [118] ASTM D5179: *Standard test method for measuring adhesion of organic coatings in the laboratory by direct tensile testing*, American Society for Testing and Materials, 2016.
- [119] ASTM D4541: *Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion tester*, American Society for Testing and Materials, 2014.
- [120] ISO 4624: *Paints and varnishes - Pull-off test for adhesion*, International Organization for Standardization, 2002.
- [121] ISO 4578: *Adhesives - Determination of peel resistance of high-strength adhesive bonds - Floating-roller methods*, International Organization for Standardization, 2015.
- [122] ASTM D1876: *Standard test method for peel resistance of adhesives (T-Peel Test)*, American Society for Testing and Materials, 2010.
- [123] ASTM D3167: *Standard test method for floating-roller peel resistance of adhesives*, American Society for Testing and Materials, 2010.
- [124] ASTM D6252: *Standard test method for peel adhesion of pressure-sensitive label stocks at 90° angle*, American Society for Testing and Materials, 2017.

- [125] ASTM D903: *Standard test method for peel or stripping strength of adhesive bonds*, American Society for Testing and Materials, 2017.
- [126] DIN EN 1464: *Adhesives - Determination of peel resistance of adhesive bonds - Floating-roller method*, Deutsches Institut für Normung, 2010.
- [127] ISO 6133: *Rubber and plastics — Analysis of multi-peak traces obtained in determinations of tear strength and adhesion strength*, International Organization for Standardization, 2020.
- [128] D. Priddy, *Styrene Polymers*, en: H.F. Mark (Ed.), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., 2001: pp. 247–336.
- [129] C.E. Carraher Jr., *Introduction to Polymer Chemistry*, 3rd ed., CRC Press, Florida, 2012.
- [130] A.J. Peacock; A. Calhoun, *Polymer Chemistry: Properties and Application*, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, Munich, 2012.
- [131] H. Knuutila; A. Lehtinen; A. Nummila-Pakarinen, *Advanced polyethylene technologies - Controlled material properties*, en: A.-C. Albertsson (Ed.), *Long Term Prop. Polyolefins*, Springer Verlag, Berlin, 2004: pp. 13–28.
- [132] L.L. Böhm, *The Ethylene Polymerization with Ziegler Catalysts: Fifty Years after the Discovery*, *Angew. Chemie Int. Ed.* 42, 5010–5030, 2003.
- [133] P. Galli; G. Vecellio, *Technology: driving force behind innovation and growth of polyolefins*, *Prog. Polym. Sci.* 26, 1287–1336, 2001.
- [134] J. Scheirs; L.L. Böhm; J.C. Boot; P.S. Leever, *PE100 Resins for Pipe Applications: Continuing the Development into the 21st Century*, *Trends Polym. Sci.* 12, 408–415, 1996.
- [135] B. Paredes; R. van Grieken; A. Carrero; J. Moreno; A. Moral, *Chromium oxide/metallocene binary catalysts for bimodal polyethylene: Hydrogen effects*, *Chem. Eng. J.* 213, 62–69, 2012.
- [136] Y. Zhao; L. Wang; H. Yu; G. Jing; C. Li; Y. Chen; M. Saleem, *Facile preparation of bimodal polyethylene with tunable molecular weight distribution from ethylene polymerization catalyzed by binary catalytic system in the presence of diethyl zinc*, *J. Polym. Res.* 21, 470 2014.
- [137] H.-T. Liu; C.R. Davey; P.P. Shirodkar, *Bimodal polyethylene products from UNIPOLTM single gas phase reactor using engineered catalysts*, *Macromol. Symp.* 195, 309–316, 2003.
- [138] X. Sun; H. Shen; B. Xie; W. Yang; M. Yang, *Fracture behavior of bimodal polyethylene: Effect of molecular weight distribution characteristics*, *Polymer.* 52, 564–570, 2011.
- [139] H.-W. Shen; B.-H. Xie; W. Yang; M.-B. Yang, *Thermal and rheological properties of polyethylene blends with bimodal molecular weight distribution*, *J. Appl. Polym. Sci.* 129, 2145–2151 2013.

- [140] H.H. Brintzinger; D. Fischer; R. Mülhaupt; B. Rieger; R.M. Waymouth, *Stereospecific olefin polymerization with chiral metallocene catalysts*, *Angew. Chemie Int. Ed.* 34, 1143–1170, 1995.
- [141] A. Muñoz-Escalona; P. Lafuente; J.F. Vega; A. Santamaría, *Rheology of metallocene-catalyzed monomodal and bimodal polyethylenes*, *Polym. Eng. Sci.* 39, 2292–2303, 1999.
- [142] Y. Chen; H. Zou; M. Liang; P. Liu, *Study on the Dynamic Rheological Behavior of Four Different Bimodal Polyethylenes*, *J. Macromol. Sci. Part B.* 52, 924–936, 2013.
- [143] A.A.M. Akerdi; A. Rabbani; S. Hakim; N. Fazeli, *Investigation of physical and mechanical properties of general-purpose polystyrene with bimodal molecular weight distribution*, *Iran. Polym. J.* 16, 75–81, 2007.
- [144] R.M. Price; L.J. Young; B.H. Tubbs; R.E. Lee, *Molding compositions of high molecular weight and low molecular weight polymers*, US Patent 2,864,802; 1958.
- [145] L.A. Cutter, *Polystyrene with distinct moieties of molecular weight distribution*, US Patent 4,137,388; 1979.
- [146] M.A. Wesselmann, *Monovinylidene aromatic polymer resins having added amounts of high molecular weight polymer*, US Patent 4,585,825; 1986.
- [147] D. Lee; K. Yoon; S. Noh; S. Woo, *Preparation of syndiotactic polystyrene having bimodal molecular weight distribution with dinuclear titanocenes*, *Polymer* 38, 1481–1483, 1997.
- [148] C.H. Han; S. Butz; G. Schmidt-Naake, *Controlled free radical polymerization of styrene initiated by a [BPO-polystyrene-(4-acetamido-TEMPO)] macroinitiator*, *Die Angew. Makromol. Chemie.* 265, 69–74, 1999.
- [149] A. Echevarría; J.R. Leiza; J.C. De La Cal; J.M. Asua, *Molecular-weight distribution control in emulsion polymerization*, *AIChE J.* 44, 1667–1679, 1998.
- [150] H. Tobita; N. Aoyagi; S. Takamura, *Bimodal molecular weight distribution formed in emulsion crosslinking copolymerization*, *Polymer* 42, 7583–7587, 2001.
- [151] B.R. Matthews; W. Pike; J.M. Rego; P.D. Kuch; D.B. Priddy, *Radical styrene polymerization in the presence of trace levels of sulfonic acids*, *J. Appl. Polym. Sci.* 87, 869–875, 2003.
- [152] C. Kajdas, *General Approach to Mechanochemistry and Its Relation to Tribochemistry*, en: H. Pihtili (Ed.), *Tribology in Engineering*, 1st ed., InTech, Croatia, 2013: pp. 209–240.
- [153] T.Q. Nguyen, *Kinetics of mechanochemical degradation by gel permeation chromatography*, *Polym. Degrad. Stab.* 46, 99–111, 1994.
- [154] D.E. Moore; A.G. Parts, *Mechanical degradation of polystyrene in solution*, *Polymer* 9, 52–54, 1968.
- [155] C. Kim; J. Kim; K. Lee; H. Choi; M. Jhon, *Mechanical degradation of dilute polymer solutions under turbulent flow*, *Polymer* 41, 7611–7615, 2000.

- [156] J.L. Zakin; D.L. Hunston, *Effects of solvent nature on the mechanical degradation of high polymer solutions*, J. Appl. Polym. Sci. 22, 1763–1766, 1978.
- [157] F. Kanwal; J.J. Liggat; R.A. Pethrick, *Ultrasonic degradation of polystyrene solutions*, Polym. Degrad. Stab. 68, 445–449, 2000.
- [158] A.M. Striegel, *Influence of chain architecture on the mechanochemical degradation of macromolecules*, J. Biochem. Biophys. Methods. 56, 117–139, 2003.
- [159] P.A.R. Glynn; B.M.E. van der Hoff, *Degradation of Polystyrene in Solution by Ultrasonation - A Molecular Weight Distribution Study*, J. Macromol. Sci. Part A - Chem. 7, 1695–1719, 1973.
- [160] R.J. Nash; D.M. Jacobs, *Mechanical degradation of thin polystyrene films*, Faraday Spec. Discuss. Chem. Soc. 2, 210, 1972.
- [161] I.-J. Oh; T.-Y. Ree, *Rheological Properties of Polystyrene Degraded by Mechanical Forces*, Bull. Korean Chem. Soc. 2, 129–132, 1981.
- [162] P. Fordyce; K.L. Devries; B.M. Fanconi, *Chain scission and mechanical degradation of polystyrene*, Polym. Eng. Sci. 24, 421–427, 1984.
- [163] C.A. Cáceres; S. V. Canevarolo, *Cisão de cadeia na degradação termo-mecânica do poliestireno sob múltiplas extrusões*, Polímeros 18, 348–352, 2008.
- [164] G. Goberman, *Ultrasonic degradation of polystyrene. Part I. A proposed mechanism for degradation*, J. Polym. Sci. 42, 25–33, 1960.
- [165] G. Goberman; J. Lamb, *Ultrasonic degradation of polystyrene. Part II. Experimental*, J. Polym. Sci. 42, 35–48, 1960.
- [166] A.A. Mendes; A.M. Cunha; C.A. Bernardo, *Study of the degradation mechanisms of polyethylene during reprocessing*, Polym. Degrad. Stab. 96, 1125–1133, 2011.
- [167] S. Al-Malaika; X. Peng, *Metallocene ethylene-1-octene copolymers: Effect of extrusion conditions on thermal oxidation of polymers with different comonomer content*, Polym. Degrad. Stab. 92, 2136–2149, 2007.
- [168] M.J. Abad; A. Ares; L. Barral; J. Cano; F.J. Díez; S. García-Garabal; J. López; C. Ramírez, *Effects of a mixture of stabilizers on the structure and mechanical properties of polyethylene during reprocessing*, J. Appl. Polym. Sci. 92, 3910–3916, 2004.
- [169] T. Kealy, *Rheological analysis of the degradation of HDPE during consecutive processing steps and for different processing conditions*, J. Appl. Polym. Sci. 112, 639–648, 2009.
- [170] A. Akyüz; H. Catalgil-Giz; A.T. Giz, *Kinetics of Ultrasonic Polymer Degradation: Comparison of Theoretical Models with On-Line Data*, Macromol. Chem. Phys. 209, 801–809, 2008.
- [171] E. V. Prut, *Transformation of polymers under the action of mechanical forces*, Polym. Sci. Ser. D. 2, 1–7, 2009.
- [172] S. Akbulatov; R. Boulatov, *Experimental Polymer Mechanochemistry and its Interpretational Frameworks*, ChemPhysChem 18, 1422–1450, 2017.

- [173] B.S. Mitchell, *An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2004.
- [174] P. Baláž; M. Achimovičová; M. Baláž; P. Billik; Z. Cherkezova-Zheleva; J.M. Criado; F. Delogu; E. Dutková; E. Gaffet; F.J. Gotor; R. Kumar; I. Mitov; T. Rojac; M. Senna; A. Streletskii; K. Wiczorek-Ciurowa, *Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology*, Chem. Soc. Rev. 42, 7571, 2013.
- [175] C. Real; F.J. Gotor, *Effects of the speed ratio on the efficiency of planetary mills*, Heliyon 5, e01227, 2019.
- [176] P. Baláž, *High-Energy Milling*, en: P. Baláž (Ed.), *Mechanochemistry in Nanoscience and Mineral Engineering*, Springer Verlag, Berlin, 2008: pp. 103–132.
- [177] H. Ashrafizadeh; M. Ashrafizaadeh, *Influence of processing parameters on grinding mechanism in planetary mill by employing discrete element method*, Adv. Powder Technol. 23, 708–716, 2012.
- [178] C.F. Burmeister; A. Kwade, *Process engineering with planetary ball mills*, Chem. Soc. Rev. 42, 7660, 2013.
- [179] P. Baláž, *Mechanochemistry in Minerals Engineering*, in: P. Baláž (Ed.), *Mechanochemistry in Nanoscience and Mineral Engineering*, Springer Verlag, Berlin, 2008: pp. 257–296.
- [180] M. Rohini; P. Reyes; S. Velumani; M. Latha; G. Oza; I. Becerril-Juarez; R. Asomoza, *Parametric optimization of mechanochemical process for synthesis of Cu(In, Ga) 0.5 Se 2 nanoparticles*, Mater. Sci. Semicond. Process. 37, 151–158, 2015.
- [181] N. Ohn; J.G. Kim, *Mechanochemical Post-Polymerization Modification: Solvent-Free Solid-State Synthesis of Functional Polymers*, ACS Macro Lett. 7, 561–565, 2018.
- [182] S. Park; J.G. Kim, *Mechanochemical synthesis of poly(trimethylene carbonate)s: an example of rate acceleration*, Beilstein J. Org. Chem. 15, 963–970, 2019.
- [183] Z. Yilu; G. Zhifang; Z. Liming; P. Lisha; T. Zheng; P. Sujuan; X. Nai; L. Qiang, *Mechanochemistry: a novel approach to graft polypropylene with dual monomers (PP-g-(MAH-co-St))*, Polym. Bull. 72, 1949–1960, 2015.
- [184] G. Janke; A. Frendel; G. Schmidt-Naake, *Polymer Modification in a Vibratory Mill*, Chem. Eng. Technol. 22, 997–1000, 1999.
- [185] A.C. Yang; C.K. Lee; S.L. Ferline, *Chain scission in polystyrene by impact fracture*, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 30, 1123–1130, 1992.
- [186] S. Vivatpanachart; H. Nomura; Y. Miyahara, *Cryogenic crushing of polystyrene*, J. Appl. Polym. Sci. 26, 1485–1491, 1981.
- [187] N.K. Baramboim, *The mechanical degradation of polystyrene and polymethylmethacrylate in the presence of various acceptors*, Polym. Sci. U.S.S.R. 4, 41–48, 1963.

- [188] L. D'Esposito; J.L. Koenig, *A comparison of the thermal and mechanical degradation of glassy polystyrene by Fourier transform infrared spectroscopy*, Polym. Eng. Sci. 19, 162–165, 1979.
- [189] MAYANTUBE, Papel Kraft 200 gramos, Technical Data Sheet, 2015.
- [190] TAPPI T400: *Sampling and accepting a single lot of paper, paperboard, containerboard, or related product*, Technical Association of Pulp and Paper Industry Inc., 2003.
- [191] RESIRENE, Poliestireno HH 104, Technical Data Sheet, 2016.
- [192] RESIRENE, Poliestireno HF 555, Technical Data Sheet, 2016.
- [193] R. Watanabe; H. Hashimoto; G.G. Lee, *Computer Simulation of Milling Ball Motion in Mechanical Alloying (Overview)*, Mater. Trans. JIM. 36, 102–109, 1995.
- [194] M. Abdellahi; M. Bahmanpour, *A novel technology for minimizing the synthesis time of nanostructured powders in planetary mills*, Mater. Res. 17, 781–791, 2014.
- [195] M.C. Gabriel; L.B. Mendes; B. de Melo Carvalho; L.A. Pinheiro; J.D.T. Capochi; E.T. Kubaski; O.M. Cintho, *High-energy mechanical milling of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE)*, Mater. Sci. Forum, 660-661, 325–328, 2010
- [196] M. Magini; C. Colella; A. Iasonna; F. Padella, *Power measurements during mechanical milling—II. The case of “single path cumulative” solid state reaction*, Acta Mater. 46, 2841–2850, 1998.
- [197] P. Chattopadhyay; I. Manna; S. Talapatra; S. Pabi, *A mathematical analysis of milling mechanics in a planetary ball mill*, Mater. Chem. Phys. 68, 85–94, 2001.
- [198] M. Magini; A. Iasonna; F. Padella, *Ball milling: An experimental support to the energy transfer evaluated by the collision model*, Scr. Mater. 34, 13–19, 1996.
- [199] H.X. Kho; S. Bae; S. Bae; B.-W. Kim; J.S. Kim, *Planetary Ball Mill Process in Aspect of Milling Energy*, J. Korean Powder Metall. Inst. 21, 155–164, 2014.
- [200] H. Mio; J. Kano; F. Saito; K. Kaneko, *Optimum revolution and rotational directions and their speeds in planetary ball milling*, Int. J. Miner. Process. 74, S85–S92, 2004.
- [201] P. Le Brun; L. Froyen; L. Delaey, *The modelling of the mechanical alloying process in a planetary ball mill: comparison between theory and in-situ observations*, Mater. Sci. Eng. A. 161, 75–82, 1993.
- [202] M.A. Aguilar-González; G. Mendoza-Suárez; K.P. Padmasree, *Synthesis and characterization of barium ferrite–silica nanocomposites*, Mater. Charact. 84, 175–181, 2013.
- [203] K.J. Moreno; R.S. Rodrigo; A.F. Fuentes, *Direct synthesis of $A_2(Ti_{(1-y)}Zr_y)_2O_7$ ($A=Gd^{3+}, Y^{3+}$) solid solutions by ball milling constituent oxides*, J. Alloys Compd. 390, 230–235, 2005.
- [204] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Prog. Mater. Sci. 46, 1–184, 2001.

- [205] J. Trapp; B. Kieback, *Solid-state reactions during high-energy milling of mixed powders*, Acta Mater. 61, 310–320, 2013.
- [206] D.L. Zhang, *Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling*, Prog. Mater. Sci. 49, 537–560, 2004.
- [207] N.M. Moo-Tun; A. Valadez-González; J.A. Uribe-Calderon, *Thermo-oxidative aging of low-density polyethylene blown films in presence of cellulose nanocrystals and a pro-oxidant additive*, Polym. Bull. 75, 3149–3169, 2018.
- [208] N.G. Gonzalez-Canche; E.A. Flores-Johnson; P. Cortes; J.G. Carrillo, *Evaluation of surface treatments on 5052-H32 aluminum alloy for enhancing the interfacial adhesion of thermoplastic-based fiber metal laminates*, Int. J. Adhes. Adhes. 82, 90–99, 2018.
- [209] M. Rubinstein; R.H. Colby, *Polymer physics*, Oxford University Press, New York, 2003.
- [210] J.M. Pérez-Francisco; W. Herrera-Kao; M.O. González-Díaz; M. Aguilar-Vega; J.L. Santiago-García, *Assessment of random aromatic co-polyamides containing two different bulky pendant groups*, J. Appl. Polym. Sci. 135, 45884, 2018.
- [211] S.-W. Heo; J.-Y. Lee; H.-J. Song; J.-R. Ku; D.-K. Moon, *Patternable brush painting process for fabrication of flexible polymer solar cells*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 95, 3041–3046, 2011.
- [212] Z. Zhang; H. Wang; Y. Liang; X. Li; L. Ren; Z. Cui; C. Luo, *One-step fabrication of robust superhydrophobic and superoleophilic surfaces with self-cleaning and oil/water separation function*, Sci. Rep. 8, 3869, 2018.
- [213] TAPPI T410: Grammage of paper and paperboard (weight per unit area), Technical Association of Pulp and Paper Industry Inc., 2013.
- [214] TAPPI T822: Ring crush of paperboard (rigid support method), Technical Association of Pulp and Paper Industry Inc., 2007.
- [215] TAPPI T494: Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus), Technical Association of Pulp and Paper Industry Inc., 2006.
- [216] P.T. Larsson; T. Lindström; L.A. Carlsson; C. Fellers, *Fiber length and bonding effects on tensile strength and toughness of kraft paper*, J. Mater. Sci. 53, 3006–3015, 2018.
- [217] C. Bai, *Structural changes in poly(ethylene terephthalate) induced by mechanical milling*, Polymer. 41, 7147–7157, 2000.
- [218] A.P. Smith; J.S. Shay; R.J. Spontak; C.M. Balik; H. Ade; S.D. Smith; C.C. Koch, *High-energy mechanical milling of poly(methyl methacrylate), polyisoprene and poly(ethylene-alt-propylene)*, Polymer 41, 6271–6283, 2000.
- [219] M. Stranz; U. Köster, *Cryogenic Mechanical Milling of Syndiotactic Polystyrene (sPS)*, J. Metastable Nanocrystalline Mater. 20–21, 281–286, 2004.
- [220] A. V. Maksimkin; S.D. Kaloshkin; V. V. Tcherdyntsev; D.I. Chukov; I. V. Shchetinin, *Effect of high-energy ball milling on the structure and mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene*, J. Appl. Polym. Sci. 130, 2971–2977, 2013.

- [221] A.P. Cysne Barbosa; M. Stranz; F. Katzenberg; U. Köster, *Cryogenic mechanical milling of high-density polyethylene*, *E-Polymers*. 9, 1-7, 2009.
- [222] I. Bonadies; M. Avella; R. Avolio; C. Carfagna; G. Gentile; B. Immirzi; M.E. Errico, *Probing the effect of high energy ball milling on PVC through a multitechnique approach*, *Polym. Test*. 31, 176–181, 2012.
- [223] B. Paredes; R. van Grieken; A. Carrero; E. Lopez-Moya, *Bimodal polypropylene through binary metallocene catalytic systems: comparison between hybrid and mixed heterogeneous catalysts*, *J. Polym. Res.* 23, 135, 2016.
- [224] E.L. Moya; R. Van Grieken; A. Carrero; B. Paredes, *Bimodal Poly(propylene) through Binary Metallocene Catalytic Systems as an Alternative to Melt Blending*, *Macromol. Symp.* 321–322, 46–52, 2012.
- [225] S. Koda; K. Taguchi; K. Futamura, *Effects of frequency and a radical scavenger on ultrasonic degradation of water-soluble polymers*, *Ultrason. Sonochem.* 18, 276–281, 2011.
- [226] G. V Buxton; C.L. Greenstock; W.P. Helman; A.B. Ross, *Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O} - \text{in Aqueous Solution}$* , *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 17, 513–886, 1988.
- [227] G. Mark; A. Tauber; R. Laupert; H.-P. Schuchmann; D. Schulz; A. Mues; C. von Sonntag, *OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution – Part II: Terephthalate and Fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield*, *Ultrason. Sonochem.* 5, 41–52, 1998.
- [228] W. Brostow; R.D. Corneliussen, *Kinetics of milling of polymers*, *Mater. Chem. Phys.* 14, 1–8, 1986.
- [229] B.M.E. Van Der Hoff; P.A.R. Glynn, *The Rate of Degradation by Ultrasonation of Polystyrene in Solution*, *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* 8, 429–449, 1974.
- [230] J. Ribas-Arino; D. Marx, *Covalent Mechanochemistry: Theoretical Concepts and Computational Tools with Applications to Molecular Nanomechanics*, *Chem. Rev.* 112, 5412–5487, 2012.
- [231] R.S. Porter; M.J.R. Cantow; J.F. Johnson, *Polyisobutene Degradation in Laminar Flow: The Effect on Molecular Weight Distribution*, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 16, 1–12, 1967.
- [232] A.H. Abdel-Alim; A.E. Hamielec, *Shear degradation of water-soluble polymers. I. Degradation of polyacrylamide in a high-shear couette viscometer*, *J. Appl. Polym. Sci.* 17, 3769–3778, 1973.
- [233] A. Bach; K. Almdal; H.K. Rasmussen; O. Hassager, *Elongational Viscosity of Narrow Molar Mass Distribution Polystyrene*, *Macromolecules* 36, 5174–5179, 2003.
- [234] F. Vilaplana; A. Ribes-Greus; S. Karlsson, *Degradation of recycled high-impact polystyrene. Simulation by reprocessing and thermo-oxidation*, *Polym. Degrad. Stab.* 91, 2163–2170, 2006.

- [235] X.-C. Song; Q.-B. Lin; C.-F. Chen; J.-H. Chen; C.-Y. Hu, *Discrimination between virgin and recycled polystyrene containers by Fourier transform infrared spectroscopy and principal component analysis*, Packag. Technol. Sci. 31, 567–572, 2018.
- [236] E. Jabbari; N.A. Peppas, *Use of ATR-FTIR to study interdiffusion in polystyrene and poly(vinyl methyl ether)*, Macromolecules. 26, 2175–2186, 1993.
- [237] X.-C. Song; Q.-B. Lin; Y.-C. Zhang; Z. Li; Y. Zeng; Z.-F. Chen, *Rapid classification of virgin and recycled EPS containers by Fourier transform infrared spectroscopy and chemometrics*, Food Addit. Contam. Part A. 35, 2220–2229, 2018.
- [238] J.C.W. Chien; E.J. Vandenberg; H. Jabloner, *Polymer reactions. III. Structure of polypropylene hydroperoxide*, J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem. 6, 381–392, 1968.
- [239] H. Huang, *Structure development and property changes in high density polyethylene during pan-milling*, J. Appl. Polym. Sci. 78, 2016–2024, 2000.
- [240] I.S. Mejía-Torres; E. Colín-Orozco; M.G. Olayo; I.G. Martínez; R.M. Valdovinos-Rosas; M. Sánchez-Pozos; G.J. Cruz, *Chemical effect of photo-irradiation in expanded polystyrene studied by XPS*, Polym. Bull. 75, 5619–5627, 2018.
- [241] B. Yan; H.-U. Gremlich; S. Moss; G.M. Coppola; Q. Sun; L. Liu, *A Comparison of Various FTIR and FT Raman Methods: Applications in the Reaction Optimization Stage of Combinatorial Chemistry*, J. Comb. Chem. 1, 46–54, 1999.
- [242] J.A. Mielczarski; Y.L. Jeyachandran; E. Mielczarski; B. Rai, *Modification of polystyrene surface in aqueous solutions*, J. Colloid Interface Sci. 362, 532–539, 2011.
- [243] B.M. Fanconi; K.L. DeVries; R.H. Smith, *Free radicals and new end groups resulting from chain scission: 2. Mechanical degradation of polyethylene*, Polymer 23, 1027–1033, 1982.
- [244] S.N. Zhurkov; V.A. Zakrevskii; V.E. Korsukov; V.S. Kuksenko, *Mechanism leading to the development of submicroscopic fissures in stressed polymers*, Sov. Phys. - Solid State. 13, 1680–1688, 1972.
- [245] J. Kim; H.Y. Jung; M.J. Park, *End-Group Chemistry and Junction Chemistry in Polymer Science: Past, Present, and Future*, Macromolecules. 53, 746–763, 2020.
- [246] Y. Lipatov, *Polymer blends and interpenetrating polymer networks at the interface with solids*, Prog. Polym. Sci. 27, 1721–1801, 2002.
- [247] N. Vandencastele; F. Reniers, *Plasma-modified polymer surfaces: Characterization using XPS*, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 178–179, 394–408, 2010.
- [248] X. Li; M. Toro; F. Lu; J. On; A. Bailey; T. Debies; M. Mehan; S.K. Gupta; G.A. Takacs, *Vacuum UV photo-oxidation of polystyrene*, J. Adhes. Sci. Technol. 30, 2212–2223, 2016.
- [249] A.H.E. Müller; K. Matyjaszewski, *Controlled and Living Polymerizations*, John Wiley & Sons, Inc., Berlin, 2009.

- [250] I. Moravcik; J. Cizek; L. Gouvea; J. Cupera; I. Guban; I. Dlouhy, *Nitrogen Interstitial Alloying of CoCrFeMnNi High Entropy Alloy through Reactive Powder Milling*, *Entropy*. 21, 363, 2019.
- [251] Y. Zhang; M.A. Dubé, *Copolymerization of n -Butyl Methacrylate and D -Limonene*, *Macromol. React. Eng.* 8, 805–812, 2014.
- [252] C.H. Bamford; A.D. Jenkins, *Termination Reaction in Vinyl Polymerization: Preparation of Block Copolymers*, *Nature*. 176, 78–78, 1955.
- [253] Y. Wu; J. Zhao; X. Zhang; J. Zhu; W. Zhang; Z. Zhang; X. Zhu, *Zero-valent metal catalyzed removal of thiocarbonylthio end groups from RAFT-made polystyrene: producing controllable bimodal molecular weight distribution*, *Polym. Chem.* 5, 1992–1998, 2014.
- [254] X. Zhang; W. Wang; K. Guo; C. Wesdemiotis; Z. Zhang; X. Zhu, *Zero-valent metal catalyzed radical-induced adjustable removal/modification of thiocarbonylthio end groups of RAFT polymer at ambient temperature*, *Polym. Chem.* 4, 637–644, 2013.
- [255] M.A. Grayson; C.J. Wolf; R.L. Levy; D.B. Miller, *The mechanical degradation of polystyrene*, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 14, 1601–1609, 1976.
- [256] R.M. France; R.D. Short, *Plasma Treatment of Polymers: The Effects of Energy Transfer from an Argon Plasma on the Surface Chemistry of Polystyrene, and Polypropylene. A High-Energy Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy Study*, *Langmuir*. 14, 4827–4835, 1998.
- [257] S.B. Idage; S. Badrinarayanan, *Surface Modification of Polystyrene Using Nitrogen Plasma. An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study*, *Langmuir* 14, 2780–2785, 1998.
- [258] F.M. Petrat; D. Wolany; B.C. Schwede; L. Wiedmann; A. Benninghoven, *In situ ToF-SIMS/XPS investigation of nitrogen plasma-modified polystyrene surfaces*, *Surf. Interface Anal.* 21, 274–282, 1994.
- [259] C.D. Easton; C. Kinnear; S.L. McArthur; T.R. Gengenbach, *Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy: Analysis of polymers*, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 38, 23207, 2020.
- [260] M. Fortuny; M. Nele; P.A. Melo; J.C. Pinto, *Deconvolution of Molecular Weight Distributions Using Dynamic Flory-Schulz Distributions*, *Macromol. Theory Simulations*. 13, 355–364, 2004.
- [261] A.E. O'Connor; N. Willenbacher, *The effect of molecular weight and temperature on tack properties of model polyisobutylenes*, *Int. J. Adhes. Adhes.* 24, 335–346, 2004.
- [262] J. Sharma; S. Ahuja; R.K. Arya, *Effect of molecular weight on residual solvent and other parameters in polymer-polymer-solvent coatings: Poly(Styrene)-poly(methyl methacrylate)-ethylbenzene system*, *Prog. Org. Coatings* 134, 119–125, 2019.
- [263] L.H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2005.

- [264] V.K. Raghavendran; M.C. Waterbury; V. Rao; L.T. Drzal, *Influence of matrix molecular weight and processing conditions on the interfacial adhesion in bisphenol-A polycarbonate/carbon fiber composites*, J. Adhes. Sci. Technol. 11, 1501–1512, 1997.
- [265] C. Giudice; A. Pereyra (Eds.), *Componentes, Formulación, Manufactura y Control de Calidad*, en: Tecnología de Pinturas y Recubrimientos, edUTecNe, Buenos Aires, 2009.
- [266] H.L. Wagner, *The Mark–Houwink–Sakurada Equation for the Viscosity of Atactic Polystyrene*, J. Phys. Chem. Ref. Data 14, 1101–1106, 1985.
- [267] H.L. Wagner, *The Mark–Houwink–Sakurada Equation for the Viscosity of Linear Polyethylene*, J. Phys. Chem. Ref. Data 14, 611–617, 1985.
- [268] H.L. Wagner, *The Mark–Houwink–Sakurada Relation for Poly(Methyl Methacrylate)*, J. Phys. Chem. Ref. Data 16, 165–173, 1987.
- [269] J. Wicks; W. Zeno, *Coatings*, en: H.F. Mark (Ed.), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., 2007: pp. 670–739.
- [270] S.T. de Freitas, J. Sinke, *Adhesion Properties of Bonded Composite-to-Aluminium Joints Using Peel Tests*, J. Adhes. 90, 511–525, 2014.
- [271] K. Kendall, *Thin-film peeling-the elastic term*, J. Phys. D. Appl. Phys. 8, 1449–1452, 1975.
- [272] C.F. Chen; K. Wharton, *Characterization and failure mode analyses of air plasma oxidized PDMS-PDMS bonding by peel testing*, RSC Adv. 7, 1286-1289, 2017.
- [273] A. Galliano; S. Bistac; J. Schultz, *Adhesion and friction of PDMS networks: molecular weight effects*, J. Colloid Interface Sci. 265, 372–379, 2003.
- [274] D. Kalita; A.N. Netravali, *Interfaces in Green Composites: A Critical Review*, Rev. Adhes. Adhes. 3, 386–443, 2015.
- [275] D. López Barreiro; K. Jin; F.J. Martin-Martinez; Z. Qin; M. Hamm; C.W. Paul; M.J. Buehler, *Molecular dynamics study of the mechanical properties of polydisperse pressure-sensitive adhesives*, Int. J. Adhes. Adhes. 92, 58–64, 2019.
- [276] H. Zeng; J. Huang; Y. Tian; L. Li; M. V. Tirrell; J.N. Israelachvili, *Adhesion and Detachment Mechanisms between Polymer and Solid Substrate Surfaces: Using Polystyrene–Mica as a Model System*, Macromolecules 49, 5223–5231, 2016.
- [277] H. Zeng; N. Maeda; N. Chen; M. Tirrell; J. Israelachvili, *Adhesion and Friction of Polystyrene Surfaces around Tg*, Macromolecules 39, 2350–2363, 2006.
- [278] M. Leolukman; S.H. Kim, *Effect of Rubbing-Induced Polymer Chain Alignment on Adhesion and Friction of Glassy Polystyrene Surfaces*, Langmuir 21, 682–685, 2005.
- [279] C. Andersson; M. Ernstsson; L. Järnström, *Barrier properties and heat sealability/failure mechanisms of dispersion-coated paperboard*, Packag. Technol. Sci. 15, 209–224, 2002.
- [280] S.T. de Freitas; J. Sinke, *Test method to assess interface adhesion in composite bonding*, Appl. Adhes. Sci. 3, 9, 2015.

- [281] I. Šarčević; D. Banić; D. Milčić, *Evaluation of compressive test methods for paper using a mathematical model, based on compressive test for corrugated board*, Acta Graph. J. Print. Sci. Graph. Commun. 27, 1, 2016.
- [282] S. Rivero; J. Lecot; A. Pinotti, *Impregnation of kraft paper support with polylactic acid multilayers*, Adv. Mater. Lett. 8, 741–751, 2017.
- [283] K.-M. Han; B.-U. Cho, *Effect of Surface Sizing of Black Liquor on Properties of Corrugated Medium*, BioResources 11, 10391-10403, 2016.
- [284] P. Peng; X. Zhou; J. Ma, *Water glass compound starch used as surface sizing agent to improve the strength of linerboard*, BioResources 6, 4158–4167, 2011.
- [285] N. Gurnagul; P. Shallhorn; S. Ju, *A model for the ring crush test of paperboard*, J. Pulp Pap. Sci. 31, 143–147, 2005.
- [286] S. Ju; N. Gurnagul; P. Shallhorn, *A comparison of the effects of papermaking variables on ring crush strength and short-span compression strength of paperboard 3*, Annu. Meet. Pulp Pap. Tech. Assoc. Canada, 2005.
- [287] I. González; S. Boufi; M.A. Pèlach; M. Alcalà; F. Vilaseca; P. Mutjé, *Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps*, BioResources 7, 5167-5180, 2012.
- [288] A.K. Vainio; H. Paulapuro, *Interfiber bonding and fiber segment activation in paper*, BioResources. 2, 442-458, 2007.
- [289] A. Sonmez; M. Budakci; M. Bayram, *Effect of wood moisture content on adhesion of varnish coatings*, Sci. Res. Essays. 4, 1432–1437, 2009.
- [290] J.H. Han; J.M. Krochta, *Physical Properties and Oil Absorption of Whey-Protein-Coated Paper*, J. Food Sci. 66, 294–299, 2001.
- [291] J.-W. Rhim, *Effect of moisture content on tensile properties of paper-based food packaging materials*, Food Sci. Biotechnol. 19, 243–247, 2010.
- [292] L.C. Vander Wielen; M. Östenson; P. Gatenholm; A.J. Ragauskas, *Surface modification of cellulosic fibers using dielectric-barrier discharge*, Carbohydr. Polym. 65, 179–184, 2006.
- [293] H.M. El-Sherif; A.M. Nasser; A.I. Hussin; H. Abd El-Wahab; M.B.M. Ghazy; A.E. Elsayed, *Tailoring of mechanical properties and printability of coated recycled papers*, Polym. Bull. 76, 2965–2990, 2019.
- [294] F.A. Morsy; S. El-Sherbiny, *Mechanical properties of coated paper: Influence of coating properties and pigment Blends*, J. Mater. Sci. 39, 7327–7332, 2004.
- [295] L.M. Nicholson; K.S. Whitley; T.S. Gates; J.A. Hinkley, *Influence of molecular weight on the mechanical performance of a thermoplastic glassy polyimide*, J. Mater. Sci. 35, 6111–6121, 2000.
- [296] N. Nakano; S. Hasegawa, *Effect of Molecular Weight on Tensile Strength of Polystyrene*, J. Soc. Mater. Sci. Japan. 33, 1206–1212, 1984.
- [297] G.Y. Choi; W. Zurawsky; A. Ulman, *Molecular Weight Effects in Adhesion*, Langmuir 15, 8447–8450, 1999.

- [298] F. Chen; D. Peng; Y. Ogata; K. Tanaka; Z. Yang; Y. Fujii; N.L. Yamada; C.-H. Lam; O.K.C. Tsui, *Confinement Effect on the Effective Viscosity of Plasticized Polymer Films*, *Macromolecules* 48, 7719–7726, 2015.
- [299] E.W. Fischer; G.P. Hellmann; H.W. Spiess; F.J. Hörth; U. Ecaris; M. Wehrle, *Mechanical properties, molecular motions and density fluctuations in polymer-additive mixtures*, *Die Makromol. Chemie.* 12, 189–214, 1985.
- [300] M. Pendleton, *Descriptions of melissopalynological methods involving centrifugation should include data for calculating Relative Centrifugal Force (RCF) or should express data in units of RCF or gravities (g)*, *Grana* 45, 71–72, 2006.