

28
283



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

OBTENCION Y CARACTERIZACION DE MEZCLAS
POLIMERICAS DE POLIMETACRILATO DE METILO CON
POLIMETACRILATO DE 2 HIDROXIETILO (PMMA/PHEMA)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

Roberto Rafael Ramírez González

MEXICO, D.F.

1993.

TESIS CON
FALTA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

I.-	INTRODUCCION.....	1
II.-	ANTECEDENTES.....	6
2.1.-	Propiedades termodinámicas de mezclas.....	9
2.1.1.-	Termodinámica de miscibilidad.....	10
2.2.-	Propiedades mecánicas.....	19
2.2.1.-	Pruebas de tensión.....	20
2.2.2.-	Pruebas de dureza y penetración.....	21
2.3.-	Metacrilatos.....	23
2.3.1.-	Propiedades físicas y químicas de los monómero.....	25
2.4.-	Iniciadores.....	26
2.4.1.-	Propiedades físicas y químicas de los iniciadores.....	28
2.5.-	Polimerización.....	29
2.5.1.-	Métodos de polimerización.....	31
2.6.-	Copolimerización.....	33
2.7.-	Propiedades de los homopolímeros copolímeros y mezclas.....	34
2.7.1.-	Propiedades de los homopolímeros.....	37
2.8.-	Obtención y preparación de mezclas.....	38
2.9.-	Procesamiento de las mezclas poliméricas.....	39
2.10.-	Compatibilidad y miscibilidad de mezclas poliméricas...40	
2.11.-	Comportamiento de las mezclas poliméricas.....	42
2.12.-	Costos de procesamiento.....	43
III.-	EXPERIMENTAL.....	44
3.1.-	Purificación de reactivos.....	46

3.2.-	Polimerización de monómeros.....	46
3.3.-	Purificación de homopolímeros.....	47
3.4.-	Preparación de mezclas de PMMA/PHEMA (Mezclado-mecanico).....	47
3.5.-	Determinación de propiedades.....	49
3.5.1.-	Determinación de densidad por desplazamiento en agua...50	
3.5.2.-	Determinación de temperatura de transición vítrea por calorimetría diferencial de barrido.....	50
3.5.3.-	Determinación de índice de refracción por refractometría.....	51
3.5.4.-	Determinación de absorción de agua por inmersión en agua.....	52
3.6.-	Preparación de mezclas de PMMA/P(MMA-co-PHEMA)/PHEMA y determinación de propiedades (Densidad, Temperatura de transición vítrea, índice de refracción y % de absorción agua).....	54
IV.-	CALCULOS.....	55
4.1.-	Cálculo de predicción de propiedades.....	55
4.2.-	Cálculo de propiedades para el sistema PMMA/PHEMA.....	56
4.2.1.-	Cálculo de Densidad.....	56
4.2.2.-	Cálculo de Temperatura de transición vítrea.....	57
4.2.3.-	Cálculo de índice de refracción.....	58
4.2.4.-	Cálculo de % de absorción de agua.....	59
4.3.-	Cálculo de propiedades (Densidad, Temperatura de transición vítrea, índice de refracción y % de absorción de agua), para el sistema PMMA/P(MMA-co-HEMA)/PHEMA....	60

V.-	RESULTADOS Y DISCUSION.....	61
5.1.-	Análisis de resultados para mezclas de PMMA/PHEMA.....	63
5.1.1.-	Densidad en función de la composición.....	63
5.1.2.-	Miscibilidad de mezclas en función de la composición...	66
5.1.3.-	Temperatura de transición vítrea en función de la composición.....	69
5.1.4.-	Índice de refracción en función de la composición.....	72
5.1.5.-	% de absorción de agua en función de la composición..	75
5.2.-	Compatibilización.....	79
5.3.-	Análisis de resultados (densidad, miscibilidad de mezclas , temperatura de transición vítrea, índice de refracción y % de absorción de agua) en función de la composición para el sistema PMMA/P(MMA-co-HEMA)/PHEMA.....	80
VI.-	CONCLUSIONES.....	96
VII.-	APENDICE.....	99
VIII.-	BIBLIOGRAFIA.....	101

I.- INTRODUCCION

Las mezclas poliméricas están formadas por homopolímeros, copolímeros y también por terpolímeros químicamente diferentes. Cuando decimos mezcla de polímeros o mezcla polimérica, nos referimos a una aleación de termoplásticos, normalmente con dos termoplásticos donde la composición de uno de ellos es predominante y el segundo componente resulta ser una especie de aditivo capaz de cambiar las características y propiedades del primero. Es común que esa mezcla contenga una proporción aún menor de un elastómero, cuya función sea dispersar y hacer más homogénea la mezcla, llamándose a ese tercer componente compatibilizador o agente compatibilizante, se considera al sistema como binario a pesar de que el elastómero constituye realmente un tercer componente.

Existen varios motivos que explican la dedicación de investigadores y técnicos al desarrollo de las mezclas; primero se ha comprobado que mediante una adecuada combinación de polímeros ya disponibles, obtenidos por métodos seguros, es posible cubrir importantes lagunas tecnológicas en el conjunto de las propiedades de los termoplásticos (1). Esto significa que con el auxilio de la tecnología de las mezclas pueden convertirse y obtenerse materiales termoplásticos cuyos perfiles de propiedades no tienen los polímeros base.

Otra razón para recurrir a esta tecnología es que por medio

de ella se logra en muchos casos incrementar una propiedad; lo que es fundamental para un campo de aplicación determinado sin grandes detrimentos en las características restantes de los polímeros de partida.

Otra razón para dedicar esfuerzos al estudio de las mezclas es el tiempo de desarrollo. La práctica demuestra que el tiempo empleado desde el inicio de la investigación hasta la comercialización del producto en las mezclas es considerablemente más corto, que cuando se trata de nuevos polímeros base, esto no quiere decir que sea sumamente sencillo, al contrario, se requiere de una técnica de proceso depurada y específica, para desarrollar y producir industrialmente mezclas de polímeros con propiedades requeridas.

Dentro del campo de la tecnología de mezclas encontramos a aquellas a base de termoplásticos; los cuales vienen a cubrir propiedades físicas y mecánicas entre los termoplásticos convencionales, y pueden ser procesados con tecnología de plásticos (2).

Nuestros materiales de partida son productos típicos de la petroquímica secundaria los cuales se pueden integrar a la preparación de una mezcla termoplástica de alto valor tecnológico y comercial.

El Poli(metacrilato de metilo) (PMMA), es una de las

materias primas utilizada para la elaboración de los lentes de contacto, el cual posee excelentes propiedades ópticas y alta flexibilidad, por lo que presenta múltiples aplicaciones en la industria al ser modificado con Poli(metacrilato de 2-hidroxietilo), su flexibilidad e hinchamiento en agua se ven modificados, según las proporciones entre los homopolímeros, serán las propiedades finales de la mezcla, como flexibilidad, hinchamiento, permeabilidad al oxígeno, etc.

Un estudio reciente indica que a pesar de ser México uno de los países más ricos en petróleo, los materiales base para la fabricación de lentes de contacto suaves se importan a precios elevados y este hecho limita considerablemente su uso en nuestro país (3).

En un principio los lentes de contacto duros, fueron diseñados de tal manera que el oxígeno requerido por la córnea para su funcionamiento, lo obtenían del líquido producido por el propio organismo (lágrimas).

Actualmente se fabrican o producen lentes de contacto suaves, los cuales se obtienen a partir de copolímeros que poseen la propiedad de absorber grandes cantidades de agua, convirtiéndose en hidrogeles. Estos sistemas son permeables al oxígeno y permiten la incorporación de oxígeno a la córnea mediante un proceso de difusión a través del lente de contacto.

Los lentes de contacto con estructura de hidrogel, se adhieren firmemente a la córnea y son tolerados por el ojo humano, por lo que se pueden usar por periodos de tiempo prolongado y su uso resulta confortable.

Principalmente el interés de este trabajo se orienta a conocer la factibilidad de reusar los materiales de desecho que se generan en las empresas donde usan estos productos. Para ello se obtuvieron o prepararon mezclas de termoplásticos empleando PMMA y PHEMA.

Las mezclas están formadas por dos termoplásticos, los cuales le imparten una serie de características que se pretenden comprobar, se realizan estudios sobre las propiedades de: densidad, temperatura de transición vítrea, índice de refracción y absorción de agua, así como observaciones del cambio de estas propiedades a diferentes composiciones. Aunque no se determinaron se mencionan los estudios de propiedades mecánicas (esfuerzo tensil, elongación) y dureza.

Por su estructura química los homopolímeros PMMA y PHEMA son inmiscibles a la temperatura ambiente. Existe una ventana de miscibilidad para este sistema cuando la proporción de PHEMA es reducido. Al agregar un agente compatibilizante se abrió el intervalo de miscibilidad, algunas propiedades del sistema mejoraron.

Se analiza la factibilidad termodinámica de estas mezclas. Se encontró que son inmiscibles a temperatura ambiente pero miscibles y estables al aplicarles calor y que para evitar la inmiscibilidad se les agrega un agente compatibilizante, el copolímero P(MMA-co-HEMA), este compuesto facilitó la dispersión de los materiales y mejoró alguna de las propiedades de las mezclas.

II.- ANTECEDENTES

El término termoplástico se aplica a todos aquellos materiales que se ablandan y fluyen por la aplicación de calor y presión. Así, la mayoría de los materiales termoplásticos pueden remodelarse muchas veces como ejemplo: tenemos al PE, PVC, NYLON, PMMA, HEMA, etc.

Las propiedades de las mezclas de termoplásticos dependen de la naturaleza de los polímeros empleados, de su composición y de la fase continua dominante.

Una mezcla de homopolímeros se separa en fases cuando termodinámicamente los componentes son inmiscibles ($\Delta G > 0$). Esto constituye prácticamente la generalidad; la excepción es que éstos sean miscibles.

La miscibilidad de polímeros de alto peso molecular solo ocurre cuando los parámetros de solubilidad son iguales o muy cercanos y presentan estructuras moleculares similares o bien si el peso molecular es bajo y la entalpía de mezclado es aproximadamente cero. La entalpía de mezclado también puede ser negativa, i.e, en procesos exotérmicos, esto ocurre si existe interacción entre grupos polares de las especies.

Si los polímeros involucrados no cumplen con lo antes mencionado son inmiscibles y por lo tanto presentarán migración

de fases. Esto es posible evitarlo agregando un agente compatibilizante.

Algunas de las ventajas que presentan las mezclas poliméricas, están basadas en las características estructurales de los componentes.

Para enfatizar la importancia de las mezclas, conviene mencionar las principales razones para su empleo como material en aplicaciones diversas:

- a) Buen comportamiento a un precio razonable.
- b) Modificación del comportamiento del material de acuerdo a las necesidades del mercado.
- c) Aumento del rendimiento de resinas caras.
- d) Posibilidad de reprocesar desechos plásticos.
- e) Desarrollo de un material específico considerando tanto la procesabilidad, como las propiedades requeridas.

IMPORTANCIA DE LAS MEZCLAS

Aunque la industria usó el concepto y la práctica de la

formulación de las mezclas, la preparación de mezclas de termoplásticos no era muy común antes de los años 70's. en parte se debió a una barrera casi psicológica por la dificultad termodinámica bien establecida para obtener mezclas miscibles; seguramente también se debió a los fracasos experimentales en la obtención de las mezclas.

Por otro lado puede asegurarse que en gran medida, la síntesis de nuevos termoplásticos, muchos de ellos considerados como plásticos de ingeniería (NYLON, PS, PE, PU, Polímidas, Polisulfonas, ABS, PET, PC, SADA para obtener mezclas miscibles; seguramente también se debió a los fracasos experimentales en la obtención de las mezclas.

Por otro lado puede asegurarse que en gran medida, la síntesis de nuevos termoplásticos, muchos de ellos considerados como plásticos de ingeniería (NYLON, PS, PE, PU, Polímidas, Polisulfonas, ABS, PET, PC, SAN, PMMA, PVC.) fueron determinantes en el desarrollo de mezclas termoplásticas a partir de la década citada.

Cabe aclarar que aunque los cinco termoplásticos llamados de gran tonelaje (LDPE, HDPE, PS, PP, PVC) no son miscibles entre sí, actualmente ya resulta factible obtener mezclas compatibles entre ellos. Esto permite vislumbrar precisamente la factibilidad de desarrollar dichas mezclas con el objeto de recuperar desechos termoplásticos tanto industriales como municipales, aún partiendo

de desechos mezclados.

Si bien la gran mayoría de los plásticos comerciales (incluidos los cinco de gran tonelaje) de hecho son mezclas, sólo a algunos de ellos se les mencionan o reconocen como tales. La situación es que en la mayoría de los casos, el procesador simplemente adquiere su materia prima y sólo debe limitarse a procesar en condiciones preestablecidas el material, lo cual está de acuerdo a sus objetivos. Sin embargo, si por ejemplo, las condiciones de procesamiento por alguna razón fueran diferentes, a pesar de que la composición sea constante, la variación de esas condiciones seguramente afectará, positiva o negativamente, las características del producto final. ¿En qué medida?, ¿Qué hacer?.

Si al menos tuviera alguna información de como afectan cuantitativamente las variables del proceso a su producto final, las medidas tomadas seguramente lo podrían liberar del problema. Si además hubiera alguna información respecto a la composición de la mezcla que está usando, la solución ya sería mejor pues esa última variable normalmente es la más crítica.

A continuación se analizan los conceptos de miscibilidad; propiedades termodinámicas, como base para la interpretación de los datos obtenidos. Se analizan también las propiedades mecánicas y dureza aunque no se llevaron a cabo experimentalmente estas pruebas.

2.1.- PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE MEZCLAS

Desde el punto de vista de la termodinámica, los polímeros tienden a ser inmiscibles entre sí, debido a que la entropía combinatoria de las mezclas es extremadamente pequeña y su entalpía de mezclado es por lo general desfavorable (4). Por lo que en 90% de los casos, no pueden obtenerse mezclas estables.

En la actualidad existen varios criterios para predecir o explicar el comportamiento de miscibilidad de polímeros, a continuación se mencionan algunos casos.

2.1.1.- TERMODINAMICA DE MISCIBILIDAD

a).- Termodinámicamente la miscibilidad entre polímeros esta relacionada con la energía libre de Gibbs de mezclado (ΔG_M). Existe completa miscibilidad solo si:

$$\Delta G_M < 0$$

Y

(1)

$$\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial^2 \phi_2} > 0$$

Donde ϕ_2 es la fracción volumen del polímero 2.

La energía libre de mezcla puede ser escrita en términos de la contribución entálpica y entrópica.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T (\Delta S_{Mc} + S_{Me}) \quad (2)$$

Donde ΔH_M es la entalpía de mezcla, ΔS_{Mc} es la contribución entrópica combinatoria de la mezcla y ΔS_{Me} es la contribución entrópica en exceso de la mezcla. Para materiales poliméricos Flory (4) propone la siguiente ecuación.

$$S_{Mc} = R \left(\frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2 \right) \quad (3)$$

Lo que describe la entropía de combinación de la mezcla del segmento de polímeros con disolvente (u otro segmento polimérico) donde la contribución en exceso debe contemplar la presencia del macropolímero a través de ϕ_2 y su interacción con el disolvente. Esto se logra introduciendo a la parte combinatoria el término propuesto por Flory. La parte de interacción queda definida para cada caso específico. En esta expresión V_1 es el volumen molar del componente 1 y ϕ_1 es la fracción volumen en la mezcla. Como el peso molecular de los polímeros es muy alto, V_1 es proporcional a su peso molecular y es muy grande, por lo que ΔS_{Mc} para mezclas de polímeros es virtualmente cero, lo que implica que la miscibilidad de mezclas de polímeros se logra cuando: $\Delta G_M < 0$. Es decir solo cuando $\Delta H_M < 0$ o $\Delta S_{Me} > 0$.

La entropía de mezclado depende del cambio de energía asociada con el componente vecino, en contacto durante el mezclado y una aproximación es hacerla independiente del peso molecular, de acuerdo con el razonamiento anterior.

La interacción de los segmentos de las macromoléculas se da por fuerzas de dispersión o por fuerzas de Van der Waals entre segmentos. El calor de mezclado puede ser calculado empleando los parámetros de solubilidad de los componentes puros.

$$\Delta H_M = V (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (4)$$

Esta ecuación siempre predice entalpías positivas de mezclado o cero cuando $\delta_1 = \delta_2$ para mezclas de materiales no polares.

En estas condiciones se tiene que la ecuación de estado para ΔG_M solo está en función de la entropía de exceso ΔS_{Me} , efecto asociado al cambio de volumen en la mezcla (5). Aunque el cambio de entropía en exceso es pequeño juega un papel importante en la evaluación de propiedades termodinámicas. Cuando existe una contribución de volumen en la mezcla (ΔV_M) > 0 (6) el sistema es miscible, ya que ΔS_{Me} es proporcional a este cambio.

La contribución de entropía de exceso puede ser positiva y en este caso serán miscibles. Este criterio que es mas fundamental se puede aplicar evaluando el volumen específico de las mezclas a diferentes composiciones lo cual puede demostrar si

las mezclas son termodinámicamente miscibles y estables a esas condiciones (7).

b).- Scott (8) emplea la teoría de Flory-Huggins (9) y obtiene la siguiente expresión para ΔG_M a volumen total (V) de un par de polímeros.

$$\Delta G_M = RT \left(\frac{V}{V_r} \right) \left[\left(\frac{\phi_1}{X_1} \right) \text{Ln } \phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{X_2} \right) \text{Ln } \phi_2 \dots \dots \dots \right. \\ \left. + X_{12} \phi_1 - \phi_2 \right] \quad (5)$$

Donde V es un parámetro adecuado que relaciona el volumen molar del monómero; ϕ_1 y X_1 son la fracción volumen y el grado de polimerización del polímero 1, R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta y X_{12} es el parámetro de interacción entre los dos polímeros el cual está relacionado con la entalpía de interacción de la unidad repetitiva ya que ϕ_1 y ϕ_2 son menores que la unidad.

$$X_{12} = \frac{V_r}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (6)$$

Donde δ es el parámetro de solubilidad. Los dos primeros términos de la ecuación 5 encerrados entre paréntesis contribuyen a la disolución de los polímeros, donde $\text{Ln } \phi_1$ siempre es negativa.

Desafortunadamente el grado de polimerización (X_1) tiende a

ser grande y por lo tanto este término tiende a cero y solo queda en términos de $(X_{12} \phi_1 - \phi_2)$, que generalmente es positivo.

Un valor grande positivo de ΔG_M implica que la mezcla no es miscible y, un valor negativo de ΔG_M o un valor positivo muy pequeño del parámetro de interacción $(X_{1,2})$ son los requisitos para que un par de polímeros sean miscibles.

Se han hecho intentos para estimar X_{12} a partir de propiedades moleculares y son pocos los pares de polímeros miscibles. Esta tendencia hacia la incompatibilidad se puede ver claramente utilizando los parámetros de solubilidad para pares de polímeros miscibles (10).

$$(\Delta \delta)_c = \frac{RT}{2V_r} \left(\frac{-1/2}{X_1} + \frac{1}{X_2^{1/2}} \right) \quad (7)$$

Una estimación de los parámetros de solubilidad se puede hacer por medio de:

$$\delta = \rho \sum \frac{f_i}{M} \quad (8)$$

Donde ρ es la densidad del polímero, f_i es el coeficiente de atracción del grupo i en la unidad repetitiva y M es el peso molecular de la unidad repetitiva.

c).- Como tercer criterio de miscibilidad se puede partir

del análisis de la temperatura de transición vítrea (T_g), a continuación se presenta un breve análisis.

TEMPERATURAS DE TRANSICION

Es imposible entender las propiedades de los polímeros si las transiciones que ocurren en tales materiales y específicamente las temperaturas en que éstas ocurren no se conocen. Las dos transiciones principales son la transición vidrio-hule (T_g) y la cristal-fundido (T_m). Sin embargo, varias otras transiciones de importancia secundaria pueden a menudo observarse.

La temperatura de transición vítrea (T_g) no es un punto de transición termodinámico real; muestra mucha semejanza con una transición de segundo orden.

TRANSICIONES Y PROPIEDADES ASOCIADAS

Cuando un polímero pasa de un estado a otro, hay un cambio gradual en muchas de sus propiedades físicas. Entre éstas, el volumen específico es quizás la propiedad más significativa que revela cambios durante la transición y es frecuentemente utilizado para determinar las temperaturas de transición del

polímero. (Otras propiedades como densidad, calor específico y constante dieléctrica también muestran cambios graduales en los puntos de transición).

Existe una gran controversia sobre el auténtico significado de la temperatura de transición vítrea y si el estado vítreo puede o no considerarse como una fase en equilibrio. Se han aplicado enfoques termodinámicos para predecir o correlacionar la T_g con los componentes puros.

Un criterio de miscibilidad de mezclas poliméricas es la detección de una simple T_g , donde esta transición es intermedia entre los valores de T_g para los componentes. Esto debe tomarse con cierta reserva, pues dependerá del método de detección y si la mezcla es molecularmente homogénea.

Si las mezclas exhiben dos T_g 's las cuales son idénticas a las reportadas para los componentes puros esto indicará inmiscibilidad en el sistema. Se ha reportado que la combinación de la transición de cada componente con la elevación de la T_g baja y la depresión de la T_g alta en la mezcla de dos polímeros indican que la mezcla es miscible.

Existen diferentes ecuaciones para predecir la T_g de una mezcla binaria miscible por ejemplo la ecuación Fox (11) relaciona la composición de la mezcla con la propiedad térmica.

$$\frac{1}{Tg_M} = \frac{W_1}{Tg_1} + \frac{W_2}{Tg_2} \quad (9)$$

Donde W_1 corresponde a la fracción en peso de los componentes; Tg_M , Tg_1 y Tg_2 son las Tg 's de la mezcla, de los componentes 1 y 2 respectivamente.

También es frecuente utilizar la ecuación de Couchman (12).

$$\sum W_i \Delta C_{p_i} \ln \frac{Tg}{Tg_i} = 0 \quad (10)$$

Donde W_i , ΔC_{p_i} y Tg_i son; la fracción peso, la diferencia de las capacidades caloríficas determinadas alrededor de la Tg_i y la temperatura de transición vítrea del componente en la mezcla. La ecuación se deriva para una mezcla miscible o compatible considerando la contribución entrópica de los componentes puros.

Para mezclas de limitada miscibilidad como PMMA-PVC (13), es necesario introducir un parámetro que describa las desviaciones al no considerar la entropía de la mezcla y suponemos que en un sistema de dos componentes la relación $\Delta C_{p_2}/\Delta C_{p_1} = K$, es independiente de la composición; de la ecuación (10) se obtiene:

$$W_1 \ln \frac{Tg}{Tg_1} + K W_2 \ln \frac{Tg}{Tg_2} = 0 \quad (11)$$

Debido a la forma logarítmica de la ecuación, K es un parámetro

empírico que se debe ajustar a la ecuación. También puede considerarse como una medida de miscibilidad si K presenta desviaciones negativas a la linealidad.

La ecuación de Gordon - Taylor, la cual es aplicada por Wood (14) para un sistema de dos componentes, tiene la siguiente forma:

$$W_1 (T_{g1} - T_g) + K W_2 (T_{g2} - T_g) = 0 \quad (12)$$

donde K tiene el mismo significado que en la ecuación de Couchman.

Es posible tener casos en que las mezclas miscibles exhiban una T_g dependiente de su composición y las ecuaciones antes mencionadas no sean apropiadas, pero pueden ajustarse a otras, tales como la ecuación de Simha y Boyer (15).

Existen limitaciones para el empleo de T_g como criterio de miscibilidad de mezclas y éstas son: a).- Las T_g 's de los componentes deben tener una diferencia del orden de 20 a 30° grados. b).- Es determinante la composición de la mezcla. Por ejemplo, si uno de ellos se presenta en pequeñas cantidades, es posible no detectarlos. c).- Las T_g 's pueden tener interferencia debido a la presencia de cristalinidad. d).- la diferencia de resultados puede ser dependiente de la técnica empleada en la determinación, de T_g (DSC, Relajación Mecánica Dinámica,

2.2.- PROPIEDADES MECANICAS

Tanto para la producción como para el uso de materiales a base de polímeros termoplásticos es importante el conocimiento de sus propiedades físicas, tales como resistencia, dureza y ductibilidad. Es posible obtener valores numéricos que describan estas propiedades mediante el empleo de pruebas normalizadas de: tensión, dureza, impacto, fluidez, fatiga, esfuerzo, etc. dichos métodos de prueba se encuentran reportados en los libros de ASTM, (American Society for Testing and Materials).

Las propiedades físicas de los termoplásticos dependen de la composición y estructura del polímero empleado, así como el método de preparación (16). Existen otros factores externos que pueden ser controlados, tales como: temperatura, presión, tiempo de deformación y naturaleza de la atmósfera circundante.

Las pruebas de esfuerzo y deformación son las más universalmente empleadas, aunque presentan más dificultad de interpretación que otras. Las pruebas de dureza son útiles como ensayo comparativo entre distintos materiales. Son éstas propiedades a las que a continuación nos referiremos en una forma más amplia.

2.2.- PRUEBAS DE TENSION

Las pruebas de tensión consisten en estirar un material hasta su ruptura en un tiempo relativamente corto. La muestra se estira a una velocidad de deformación constante, midiéndose como una variable dependiente, la carga necesaria para producir una elongación específica.

Con los resultados de la prueba de tensión se puede graficar una curva de fuerza contra elongación, que generalmente se registra como valores de esfuerzo y deformación y son dependientes de la geometría de la muestra (17).

El esfuerzo (σ) se define como la relación de la fuerza (F) aplicada a la muestra, y el área de la sección transversal original (A_0).

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (13)$$

La deformación (c) se define como la relación del cambio en la longitud de la muestra (ΔL) y la longitud original (L_0).

Los valores de esfuerzo y deformación cambian con la temperatura y la velocidad de estiramiento, cambiando así el módulo elástico E, por lo que es importante mantenerlos constantes.

2.2.2.- PRUEBAS DE DUREZA Y PENETRACION

El significado de dureza de los materiales tiene un sentido intuitivo. Existe un gran número de propiedades complejas que miden dureza.

Ganza (18) clasifica las pruebas de dureza en las siguientes categorías:

1.- Midiendo la resistencia de un material por penetración
ejem: Dureza Brinelt, Penetración Vickers y Knoop, Dureza Barcol y Durómetro Shore.

2.- Midiendo la resistencia a la rayadura de un material,
ejem: escala de dureza de Mohr.

Las pruebas que miden penetración en materiales están midiendo el módulo de Young en el caso de materiales termoplásticos. Hertz nos dice que la profundidad de penetración (h) de un indentador esférico dentro de la superficie plana de un material es:

$$h = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) \right]^{2/3} F^{2/3} r^{-1/3} \quad (14)$$

Donde E_1 es el módulo de Young de la esfera y E_2 el del especimen plano, ν_1 y ν_2 son la relación de Poisson de la esfera y la superficie respectivamente. La fuerza total o carga sobre la

esfera de radio r es F .

Si el módulo de la esfera es más grande que el del material sobre la superficie plana, el módulo de Young del material es:

$$E = \frac{3 (1 - \nu_2)^2 F}{4 h \frac{3/2}{r^{1/2}}} \quad (15)$$

Cuando la esfera es puesta sobre una superficie plana el radio r^* del círculo de contacto es:

$$r^* = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) \right]^{1/3} F^{1/3} r^{1/3} \quad (16)$$

La presión (P) en el centro del área de contacto es:

$$P = \frac{3 F}{2 \pi r^{*2}} \quad (17)$$

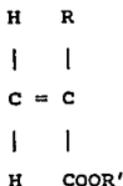
El máximo esfuerzo τ_c , que ocurre en la superficie plana a la orilla del círculo de contacto es:

$$\tau_c = \frac{(1 - 2 \nu_2) F}{2 \pi r^{*2}} \quad (18)$$

En el presente trabajo se partió desde el monómero para obtener las mezclas de polímeros termoplásticos acrílicos (PMMA, PHEMA); Por lo tanto se hará un breve resumen de las propiedades de los materiales involucrados en este trabajo.

2.3.- METACRILATOS

Los ésteres acrílicos y metacrílicos son etilenos sustituidos no simétricos y pueden representarse por la fórmula genérica:



Donde $R = H$ para acrilatos y $R = CH_3$ para metacrilatos. La identidad y naturaleza de los grupos R y R' determinan las propiedades de los monómeros y polímeros.

Aunque los costos de los metacrilatos son mayores que los de otros monómeros comunes; las características de estabilidad, la facilidad de manejo, copolimerización y polimerización, eficiencia en aplicaciones para el uso designado y muchas otras características más compensan el costo adicional.

Los monómeros utilizados en el presente trabajo son derivados de los ésteres metacrílicos siendo éstos el metacrilato de metilo y el metacrilato de 2-hidroxietilo. Las propiedades físicas y químicas de dichos monómeros se dan en la tabla 1.

Algunas de las propiedades físicas y químicas de los monómeros están reportadas en (19).

2.3.1.- PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LOS MONOMEROS

TABLA No 1.

Propiedades físicas y químicas de los monómeros.

Propiedad	Metacrilato de Metilo (MMA) CH ₃ CH ₂ =C-COO-CH ₃	Metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) CH ₃ CH ₂ =C-COO-CH ₂ -CH ₂ -OH
Fórmula química	CH ₂ =C-COO-CH ₃	CH ₂ =C-COO-CH ₂ -CH ₂ -OH
Peso molecular g/g mol	100.12	130.15
Densidad g/cc	0.944	1.072
Punto de fusión °C	-48.0	-12.0
Punto de ebullición °C/mmHg	29/50, 40/160, 61/200, 100.8/760	68/1, 85/5, 95/10
Índice de refracción n_D^{20}	1.4138	1.4512
Calor específico Cal/g °C	0.45	0.47
Calor de polimerización KCal/mol	13.0	11.9
Relación de reactividad	1.1252	0.8539
Solubilidad en agua (% 20°C) en agua	0 99 1.72	— —
Flash point* (°C)	30 ^a ; 10 ^b	96 ^b

* a.- Copa abierta; b.- Copa cerrada

Los metacrilatos sufren reacciones características de los compuestos insaturados y de los grupos éster. La sustitución de un grupo carbonilo por uno de los hidrógenos del etileno influye grandemente en la reactividad del doble enlace; por lo que los metacrilatos reaccionan rápidamente con radicales libres electrofílicos, y agentes nucleofílicos, sin embargo, las velocidades y rendimientos de las reacciones de los acrilatos son usualmente más altas.

Las reacciones por las cuales una gran variedad de sustancias se adicionan al doble enlace son: adición nucleofílica, adiciones tipo Michael, adiciones electrofílicas y reacciones de Diels-Alder (20, 21, y 22).

2.4.- INICIADORES

Un iniciador de polimerización es un compuesto capaz de producir radicales libres generalmente cuando se aumenta la temperatura.

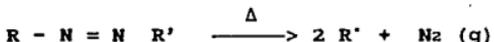
La clase más útil de iniciadores después de los peróxidos son los azo compuestos los cuales son derivados orgánicos del nitrógeno y pueden representarse por la siguiente fórmula general.



Donde R y R' pueden ser grupos orgánicos iguales o diferentes.

Los azo compuestos tienen varias propiedades las cuales los hacen especialmente disponibles como fuente de radicales libres.

Una característica importante de los azo compuestos es la tendencia a descomponerse en radicales libres con la consecuente liberación de nitrógeno.



Estos radicales libres son reactivos intermedios (Tiempo de vida media $t^{1/2} < 10^{-3}s$). Los cuales han sido usados para iniciar una gran variedad de procesos comerciales, tales como copolimerizaciones y polimerizaciones.

El azo compuesto usado en este trabajo como iniciador para la formación de radicales libres es el 2,2- azo bis-isobutironitrilo (AIBN), aunque también existe otro azo compuesto, como el 2,2-azo bis-metil butironitrilo (AMBN). Las propiedades de estos iniciadores están dados en la tabla 2.

2.4.1.- PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LOS INICIADORES

TABLA No 2.

Propiedades físicas y químicas de los iniciadores.

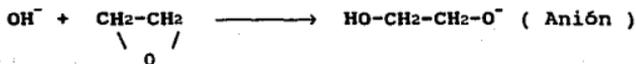
Fórmula	C ₈ H ₁₂ N ₄	C ₁₀ H ₁₆ N ₄
Nombre	Azo bis-isoburironitrilo (AIBN)	Azo bis-metilbutironitrilo (AMBN)
Estructura	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{NC}-\text{C}=\text{N}=\text{N}=\text{C}-\text{CN} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CN} \quad \text{CN} \end{array}$
Peso molecular (g/gmol)	164.21	192.20
Punto de fusión (°C)	101-104	45
T. Autoignición (°C)	450	185
SADT	50'	45'
Densidad (g/cm)	1.11	
Energía de activación (Kcal/mol)	31.3	31.8
Tiempo de vida media $t^{1/2}$	64°C a 10 hs	67 °C a 10 hs
Solubilidad	Soluble en disolventes orgánicos y en algunos monómeros vinílicos. Insoluble en agua	Agua: Menos de 0.1% Acetona: 50g/100g Metanol: 160g/100g Eetanol: 75g/100

2.5.- POLIMERIZACION

La polimerización es el proceso mediante el cual podemos unir moléculas pequeñas por medio de enlaces covalentes. Llamamos polímero a la molécula constituida por la repetición de una unidad de bajo peso molecular llamada monómero. La polimerización de un mismo monómero da como resultado un homopolímero. Del mismo modo si la cadena macromolecular contiene más de una clase de monómero, ésta es llamada copolímero. Algunos tipos de monómeros pueden también enlazarse con unidades de cadenas adyacentes; estos son llamados agentes de entrecruzamiento.

La clasificación de las reacciones de polimerización en base a su mecanismo se debe a Flory y Carothers, los cuales los dividen en dos grandes grupos.

a) Polimerización por adición.- Es aquella en la cual las unidades son sucesivamente adicionadas para formar una cadena larga de unidades repetitivas. La polimerización por adición ordinariamente resulta de reacciones en cadena involucrando algunas clases de centros activos tales como los radicales libres o un ión (Cación o Anión).



b) Polimerización por condensación.- Las polimerizaciones por condensación son aquéllas en las cuales la fórmula molecular de la unidad repetitiva en la cadena del polímero carece de ciertos átomos presentes en el monómero del cual es formada (o por el cual éste puede ser degradado), tales átomos se combinan para formar entre si subproductos más simples; como, H₂O, H₂S, NH₃, etc.



Por otro lado Desphande (23) clasifica a las reacciones de polimerización en base a su cinética. Así la polimerización por condensación es considerada una reacción de polimerización por pasos, donde las reacciones se efectúan por la condensación que ocurre a cada paso. En relación a la polimerización por adición. Esta es considerada como una reacción de polimerización en cadena.

Estas polimerizaciones en cadena, dependiendo del centro activo utilizado para la iniciación se clasifican en:

a) Polimerización por radicales.- Como su nombre lo indica, se inician por radicales libres.

b) Polimerización iónica.- La cual puede ser iniciada por un anión o un catión.

De acuerdo al método de iniciación la polimerización en cadena puede ser descrita como.

a) Polimerización térmica.- Los radicales libres (centros activos) para la iniciación son generados por la acción del calor, en masa o en solución.

b) Polimerización por radicales libres.- Los radicales libres en nuestro caso son generados por la descomposición de un iniciador tal como AIBN o AMBN.

c) Polimerización iónica.- La iniciación se realiza mediante un catión (Polimerización catiónica) o por un anión (Polimerización Aniónica).

d) Polimerización Fotoquímica.- Los radicales libres para la iniciación son generados por exposición del monómero a la luz ultravioleta o visible.

e) Polimerización por Radiación.- Los monómeros son expuestos a radiaciones de alta energía, usualmente, Rayos X, y Rayos γ .

macromolecular, sino también la aplicación que tenga el producto polimérico final.

Las condiciones bajo las cuales se realiza la polimerización del tipo homogéneo y heterogéneo, se basan usualmente en si la mezcla de reacción es homogénea o heterogénea.

POLIMERIZACION HOMOGENEA

a) Polimerización en Masa.- También llamada polimerización en bloque o en volumen, el monómero y el iniciador son los únicos componentes. Este método de polimerización se aplica cuando el polímero es soluble en el monómero, la viscosidad aumenta con la conversión. La rapidez de reacción es difícil de controlar debido al calor de polimerización y a la autoaceleración. La alta viscosidad y la baja conductividad térmica impiden la eliminación del calor. La eliminación de las trazas del monómero no reaccionado es difícil, debido a la baja rapidez de difusión.

b) Polimerización en solución.- Permite realizar una reacción más regular obteniendo productos con buena homogeneidad puesto que permite un control sobre la temperatura de reacción la cual se ve limitada por el punto de ebullición del disolvente, así mismo permite un control del peso molecular por medio de la variación de la concentración del monómero. Este tipo de polimerización se emplea sobre todo cuando el polímero final va a emplearse en forma disuelta.

POLIMERIZACION HETEROGENEA

a) Polimerización en suspensión.- Es esencialmente una polimerización en masa. Se realiza en pequeñas gotas, el control de la temperatura es complicado debido a la naturaleza inestable de la suspensión. A veces, a medida que la viscosidad aumenta dentro de las gotas, la rapidez de reacción aumenta.

b) Polimerización en emulsión.- El producto de la polimerización en emulsión, también llamado látex, es la dispersión de una fase A dentro de una fase B. Se caracteriza por dar productos de alto peso molecular, aún a grandes velocidades de reacción, obteniendo bajas viscosidades a pesar de las altas conversiones. El nivel de impurezas es generalmente alto debido a que los residuos de los tensoactivos son difíciles de eliminar.

2.6.- COPOLIMERIZACION

La copolimerización se puede definir como una reacción de polimerización de dos o más monómeros diferentes. Los copolímeros de dos unidades son llamados bipolímeros, pero ya que forman el grupo más grande de copolímeros (Bipolímeros, Terpolímeros, etc.) esta expresión es frecuentemente sinónimo de bipolímero.

Industrialmente la copolimerización es extremadamente importante.

2.7.- PROPIEDADES DE LOS HOMOPOLIMEROS Y MEZCLAS

Cuando se fórmula un copolímero o una mezcla de homopolímeros para aplicaciones específicas, los materiales de partida deben seleccionarse de tal forma que se obtenga un balance entre las propiedades físicas (permeabilidad al oxígeno, flexibilidad, transparencia, etc.) y las propiedades químicas del producto final. Al tomar de los homopolímeros sus propiedades individuales se pueden predecir las características de la mezcla final. A continuación se hace una descripción acerca de las propiedades de los homopolímeros, del copolímero utilizado como agente compatibilizante y de las mezclas.

POLI(METACRILATO DE METILO).- Es polimerizado por radicales libres produciendo un polímero rígido y quebradizo, a temperatura ambiente, presenta una contracción de volumen del 21% al ser polimerizado, posee excelentes propiedades ópticas, es resistente a la decoloración, es muy transparente, tiene buenas cualidades al maquinado y pulido, es prácticamente impermeable al oxígeno con un coeficiente de permeabilidad al oxígeno de 2.0×10^{-11} , una Tg de 105°C , una densidad de 1.18 g/cc y un índice de refracción de 1.49 (24). Es muy tolerado por el tejido vivo, la rapidez de degradación en tejidos vivos es muy lenta. Debido a su alta dureza es usado como objeto moldeante, material cristalino biomédico y óptico.

POLI (METACRILATO DE 2-HIDROXIETILO).- Es polimerizado por radicales libres dando un polímero rígido y quebradizo, en estado seco. Forma un hidrogel transparente al ser hinchado, tiene buena compatibilidad con el tejido vivo, posee gran estabilidad a la hidrólisis a causa de su configuración con un enlace éster, el polímero no reticulado es insoluble en agua, soluble en disolventes muy polares como la dimetil formamida, dimetil sulfóxido, metanol, etanol, y otros disolventes. sus propiedades pueden ser modificadas por reticulación. El hinchamiento en agua máximo es alrededor del 40%, tiene un coeficiente de permeabilidad al oxígeno de 30×10^{-11} (con 38% de agua), una densidad de 1.17g/cc, un índice de refracción de 1.511 (seco) y una Tg de 55°C (seco) (19). Los geles de PHEMA son de gran importancia en cirugía y oftalmología.

COPOLIMEROS Y MEZCLAS DE P(MMA-HEMA) y PMMA-PHEMA

El HEMA puede ser copolimerizado con monómeros hidrofóbicos para obtener hidrogeles, (el término hidrogel se usa normalmente para llamar al polímero sintético hinchado en agua de suave consistencia), el cual tiene buena maquinabilidad y resistencia a la tensión, elasticidad en combinación con una buena humectabilidad, biocompatibilidad y permeabilidad al oxígeno. Las mezclas de PMMA con PHEMA al igual que los copolímeros, presentan las características antes mencionadas. Estas son algunas de las propiedades deseadas de algunos biomateriales,

especialmente en oftalmología y en cirugía (25). El contenido de agua en el PHEMA es aproximadamente del 40% y en el copolímero así como en la mezcla se reduce el contenido de agua al aumentar la cantidad de MMA y PMMA respectivamente (26). La permeabilidad de estos hidrogeles a sustancias de bajo peso molecular solubles en agua es la propiedad más importante que debe considerarse para aplicaciones quirúrgicas como materiales prostéticos, lentes de contacto, membranas para dosificación de drogas, etc.

El copolímero de P(MMA-co-HEMA) fué el primer polímero utilizado como lente de contacto suave (19). Aunque para la fabricación de los lentes de contacto se pueden utilizar otros materiales; estos dos monómeros (MMA y HEMA) siguen siendo la base para la elaboración de los lentes de contacto(27, 28, 29). Algunas propiedades de los homopolímeros se muestran en la Tabla 3.

**2.7.1.- PROPIEDADES FISICOQUIMICAS Y MECANICAS DE LOS
HOMOPOLIMEROS**

TABLA No 3.

Propiedades físicas, químicas y mecánicas de los homopolímeros.

Propiedad	Método ASTM	Unidad	PMMA	PHEMA
Indice de refracción	D 542		1.492	1.511
Coefficiente de expansión lineal térmica	D 696-44	in/in/FX10 ⁻⁶	3.6	
Absorción de agua, inmersión 24°C 24 Hs	D 570-63	%	0.3	40%
Gravedad específica (Densidad)	D 792		1.19	1.17
Dureza (0.25 in, espesor)	D 785-62		M 97	
Transmitancia luminosa (0.25 in espesor)	D 1003	%	92	
Resistencia al impacto	D 256	Ft-Lb/in	0.3-0.5	
Temperatura de transición vítreo	D 3918-82	°C	105	55

2. 8.- OBTENCION DE MEZCLAS POLIMERICAS

Para la preparación de mezclas en general se tienen cuatro métodos (30).

a).- Mezclado mecánico, donde los homopolímeros se funden y se mezclan.

b).- Disolución de cada componente en un disolvente adecuado, mezclado de las soluciones y eliminación de los disolventes.

c).- Mezcla y reacción, usando un homopolímero en solución y un monómero que se polimeriza en el sistema, dando lugar a una especie de copolímero.

d).- Mezcla de homopolímeros, usando peróxidos como proveedores de oxígeno (reacción de grupos oxigenados).

Comercialmente el método de mezclado mecánico es el más utilizado debido a su simplicidad y bajo costo de procesamiento. Para nuestros fines nos referiremos de aquí en adelante al primer método, es decir al mezclado mecánico.

2. 9.- PROCESAMIENTO DE LAS MEZCLAS POLIMERICAS

PRINCIPALES EQUIPOS USADOS

El equipo clásico usado para preparar las mezclas es el Bánburi. Este es un mezclador tipo batch, con dos rotores tipo tornillo que giran uno contra otro en sentidos opuestos a diferente velocidad, pudiéndose manejar en el proceso de mezclado las variables: velocidad, esfuerzo de corte, temperatura y tiempo (30).

El extrusor de husillo simple es poco eficiente como mezclador, por lo que se debe recurrir para un mejor mezclado al de doble husillo, o bien podría emplearse el mezclador continuo tipo Farrel, que es una combinación del Bánburi con el extrusor de husillo simple.

La clave de estos procesos está en proporcionar altos esfuerzos de corte que permitan la dispersión y mezcla adecuada de los componentes.

Aunque éstos mezcladores son los que frecuentemente se usan, existen otros diseños en el mercado por ejemplo, extrusores con diseños especiales cerca de la región donde descarga la tolva de alimentación, extrusores muy novedosos a nivel experimental donde el tornillo se mantiene fijo y con cañon rotatorio.

2.10.- COMPATIBILIDAD Y MISCIBILIDAD DE MEZCLAS POLIMERICAS

Existe una gran controversia con el uso de éstos dos términos de miscibilidad y compatibilidad en el campo de las mezclas. Para empezar, tanto en la literatura, sea ésta científica, tecnológica o comercial es muy común que se usen como sinónimo.

La experiencia muestra que para evitar discusiones estériles y pérdida de tiempo, conviene definir estos dos términos desde el principio.

En este trabajo definiremos la *miscibilidad* como sigue: Lo consideraremos para empezar como un término termodinámico, donde la entalpía de mezclado es negativa (sistema exotérmico), dando lugar la mezcla a un material completamente homogéneo, es decir de una sola fase (31).

Para el término *compatibilidad* estabeceremos que un material es compatible si el grado de miscibilidad nos permite obtener un material con las características y propiedades requeridas para un fin determinado. Si nuestro interés es finalmente comercial, a la definición anterior debemos agregar el costo total de procesamiento, o mejor aún de producción es satisfactorio de acuerdo a las condiciones del mercado.

Como se observa, el término *miscibilidad* lo hemos definido

en términos científicos, mientras que la compatibilidad está relacionada más con los campos tecnológico y comercial.

Un gran problema es que muchos (técnicos) los usan como sinónimos, habiendo más discrepancias entre personas de campos diferentes; se desea que lo mismo que entiende un físico por compatibilidad debe denotarlo un químico o un ingeniero.

Para enfatizar un poco más en el uso de éstos términos consideraremos que al mezclar dos homopolímeros obtenemos una mezcla que estrictamente es inmisible, como generalmente resulta. Esto no significa que necesariamente la debemos considerar como incompatible. Si las propiedades (sean estas mecánicas, de retardación a la flama, absorción de agua etc) que nos interesan son satisfactorias y además el costo es adecuado, podemos decir que nuestra mezcla es compatible. Esta misma mezcla podría considerarse incompatible si los requerimientos en cuanto a propiedades finales o costo no se satisfacen.

Aunque la compatibilidad generalmente requiere de miscibilidad en algún grado, podrían encontrarse casos particulares de requerimientos de inmiscibilidad. Por ejemplo, si en el seno de un polímero dispersáramos partículas de otro polímero con la finalidad de que subsistan esas partículas, para que nuestro sistema sea compatible requerimos que los dos polímeros de nuestro sistema sean inmiscibles; en todo caso lo que podría interesarnos es que las partículas se dispersarán homogéneamente.

2.11.- COMPORTAMIENTO DE LAS MEZCLAS POLIMERICAS

Aunque el principio de aditividad resulta válido solo para mezclas miscibles, la tecnología de mezclado usa éste principio.

En la siguiente ecuación:

$$P = P_1\phi_1 + P_2\phi_2 + I\phi_1\phi_2 \quad (1)$$

P es la propiedad que nos interesa en una determinada mezcla ϕ es la composición. I es el término de interacción, cuyos valores pueden ser (+), (-) o cero. Las propiedades que normalmente siguen este principio de aditividad son la densidad, índice de refracción, constante dieléctrica, capacidad calorífica, temperatura de transición vítrea (Tg), módulo elástico, viscosidad y tensión superficial.

Conviene aclarar que tanto las desviaciones positivas (sinérgicas) como las negativas (no sinérgicas) podrían conducirnos a un material compatible. Por ejemplo la resistencia a la tensión sería una propiedad favorecida con una desviación positiva, mientras que la viscosidad en estado fundido en general resulta conveniente cuando la desviación es negativa, ya que entonces la mezcla es fácilmente procesable.

2.12.- COSTOS DE PROCESAMIENTO

En forma simple, los costos pueden estimarse con la siguiente fórmula.

$$C = K + \sum W_i C_i \quad (1)$$

Donde C es el costo de la mezcla obtenida por unidad de masa, C_i es el costo unitario de cada componente polimérico, W_i es la fracción masa de cada uno de ellos y K es el costo de procesamiento por unidad de masa.

Los valores de K dependen en gran medida de los equipos de procesamiento y de los volúmenes de producción, resultando prácticamente duplicados en los equipos tipo Batch (como el mezclador tipo Bánburi) si se compara con los sistemas continuos (extrusor de doble husillo). El problema con los equipos continuos es que el extrusor de husillo simple es poco eficiente como mezclador y el de doble husillo implica una inversión más fuerte (32).

III.- EXPERIMENTAL

Se llevaron a cabo experimentos encaminados a:

3.1.- Purificación de reactivos. Se purificaron los monómeros con la finalidad de eliminar al inhibidor que se adicionó, el cual evita su polimerización durante el almacenamiento.

3.2.- Polimerización de monómeros. La polimerización de los monómeros se llevó a cabo utilizando el método de polimerización en masa.

El iniciador (AIBN) de la polimerización de alta pureza (99.9), con un punto de fusión de 102-104°C se utilizó directamente en la polimerización.

3.3.- Purificación de homopolímeros.- La purificación de los homopolímeros se llevó a cabo para eliminar el monómero libre y que no reaccionó.

3.4.-Preparación de las mezclas de PMMA/PHEMA sin compatibilizante a diferentes composiciones.

El método utilizado para la preparación de las mezclas, fué el método de prensado mecánico, donde se mezclan los homopolímeros por calentamiento y presión.

Debido a que no se disponía de material suficiente como para utilizar el equipo que se usa generalmente para la obtención de las mezclas, se diseñó un proceso de laboratorio para preparar mezclas mecánicamente controlando las variables de proceso (temperatura, composición y tiempo). El método utilizado para la preparación de las mezclas mecánicas se describe en forma detallada en páginas posteriores.

3.5.- A dichas mezclas se les determinaron las siguientes propiedades.

3.5.1.- Densidad ρ (g/cc).

3.5.2.- Temperatura de transición vítrea T_g ($^{\circ}$ C).

3.5.3.- Índice de refracción η .

3.5.4.- Absorción de agua (% W de agua absorbida).

3.5.5.- Transparencia y claridad.

3.6.- Posteriormente se llevó a cabo la preparación de mezclas utilizando un agente compatibilizante, el cual es un copolímero de P(MMA-co-HEMA) de composición 86-14 obtenido y caracterizado por Sierra (33). A las mezclas con compatibilizante se les determinaron las mismas propiedades antes mencionadas.

3.7.- Por último se efectuaron análisis sobre la variación de las propiedades al adicionar el dispersante o agente compatibilizante.

A continuación se presentan las principales técnicas empleadas.

3.1.- TECNICA DE PURIFICACION DE REACTIVOS.

Los monómeros utilizados en el presente trabajo (MMA Y HEMA) se purificaron mediante una destilación a presión reducida. El punto de ebullición y la presión a la cual fueron destilados son: 40°C/100 mm Hg y 65°C/4 mm Hg respectivamente.

3.2.- TECNICA DE POLIMERIZACION DE MONOMEROS

Los monómeros (MMA y HEMA) previamente purificados se polimerizaron con AIBN como iniciador.

En un baño de aceite el cual se calibró a 60°C, se colocaron tubos de ensaye, de 20 ml de capacidad, dentro de los cuales se encuentran los monómeros (PMMA y PHMA) y el AIBN iniciador de la polimerización. Cuando estuvieron los tubos dentro del baño se dejaron por un tiempo de 24 Hs, durante este tiempo la temperatura del baño permaneció constante. Al término del tiempo

se detuvo la polimerización, obteniéndose materiales transparentes, rígidos y quebradizos.

INICIADORES.

El iniciador (AIBN) de la polimerización de una pureza alta, fue adicionado directamente a los tubos con monómero para la polimerización.

3.3.- PURIFICACION DE HOMOPOLIMEROS

El PMMA se adicionó al cloroformo y se dejó que actuara el disolvente, si es necesario se puede someter a agitación sin suministro de calor pues éste podría romper los enlaces poliméricos ocasionando una destrucción del polímero. Una vez disuelto el PMMA se precipitó con metanol mediante pequeñas adiciones hasta formar grumos y éstos cuando se juntan forman un coágulo que precipita. El precipitado se separó por medio de filtraciones y lavados repetidos con metanol por último se dejó evaporar el disolvente para obtener el polímero puro de PMMA.

3.4.- Preparación de las mezclas de PMMA/PHEMA a diferentes composiciones sin compatibilizante. Los valores estan dados en % en peso.

Generalmente cuando se cuenta con suficiente material, las mezclas de polímeros pueden ser preparadas en una cámara mezcladora de laboratorio, con capacidad de 75 cc, la cual simula las condiciones de operación de un mezclador interno tipo Bámbury, empleando rotores "Cam" con relación de giro de 3-2 y una velocidad de rotación de 50 rpm. la temperatura de la cámara, la relación de giro y la velocidad de rotación son las condiciones que varían de acuerdo al material que vaya a ser mezclado (30).

TABLA No 5

Muestra No	Composición (% en peso)	
	PMMA	PHEMA
1	100	0
2	90	10
3	80	20
4	70	30
5	60	40
6	50	50
7	0	100

Debido a que no se disponía de material suficiente como para utilizar una cámara mezcladora la cual es utilizada para la obtención de mezclas mecánicas éstas se prepararon de la siguiente forma:

Se pesó la cantidad de material calculada para cada composición. Los polvos poliméricos se mezclaron de manera uniforme y se colocaron entre dos hojas de papel aluminio, después se procedió a calentar a estas mezclas, para ello se empleó una parrilla de calentamiento a la cual se le adaptó un termómetro que registró la temperatura de trabajo. Las mezclas se calentaron por encima de la Tg teórica más alta, durante periodos de tiempo de 3 minutos, cuando alcanzaron la temperatura y tiempo marcados se les aplicó presión con un cilindro metálico pesado para tener un mezclado homogéneo.

La misma técnica se aplicó para la preparación de mezclas con agente compatibilizante donde a estas mezclas se les agregó una cantidad en % en peso del agente dispersante o compatibilizante, esto se realizó con el fin de observar el efecto o la función del compatibilizador.

3.5.- Determinación experimental de propiedades físicas y térmicas de las mezclas de PMMA/PHEMA sin compatibilizante.

A partir de las placas preparadas se determinaron las propiedades (Físicas y Térmicas) de las mezclas sin agente compatibilizante. A continuación se describen las principales técnicas usadas experimentalmente.

3.5.1.- Determinación de Densidad (ρ)

Se determinó la densidad para mezclas de diferente composición por el método de desplazamiento (34) descrito en ASTM D-792-66, en agua a 25°C de la siguiente manera:

1.- Se pesó en una balanza de alta precisión un alambre resistente a la corrosión, el cual está sujeto al brazo de palanca de la balanza. este peso se registró como w .

2.- Se sujetó una muestra problema al alambre y se pesó en el aire utilizando la balanza, llamándose a este peso a .

3.- Por último el alambre con muestra se pesaron sumergidos en agua, llamándose a este peso b .

3.5.2.- Determinación de temperatura de transición vítrea (T_g).

La temperatura de transición vítrea se determinó en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) con base en la norma ASTM D-3918-82 (34) en un equipo Perkin Elmer DSC-1B, las condiciones óptimas de operación fueron las siguientes; temperatura de 310-400 °K en atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

De los termogramas obtenidos para mezclas de polímeros

amorfos (PMMA-PHEMA) se observa que como se parte del estado vítreo y el calentamiento es lento, la pendiente crece gradualmente al acercarse a la temperatura de transición vítrea (T_g) y luego vuelve a ser constante en una porción recta. La temperatura de transición vítrea se obtiene por extrapolación de las partes rectas de la curva representando los estados vítreo y huloso.

3.5.3.- Determinación del índice de refracción (η).

Se determinó el índice de refracción a 25°C utilizando la técnica descrita en ASTM D-542-90 (34). El equipo utilizado fué un refractómetro Abbe marca Carl Zeiss acoplado a un baño que regula y mantiene la temperatura constante.

Las placas de diferente composición fueron cortadas del diámetro y espesor adecuado como lo marca la norma, posteriormente estas placas se pulieron perfectamente para evitar errores de medición. El índice de refracción de las placas de diferente composición se determinó de la siguiente forma:

Cuando el refractómetro registró la temperatura de trabajo deseada, se determinó el índice de refracción de materiales conocidos y de los homopolímeros, se utilizó un líquido de contacto cuyo índice de refracción no excediera en más de 0.01 unidades al índice de refracción de la muestra problema. La

técnica utilizada fué la siguiente:

Al refractómetro previamente calibrado con materiales de índice de refracción conocido, se le colocó una pequeña gota de líquido de contacto en la superficie del prisma, una cara de la muestra previamente pulida y plana se colocó sobre la gota. Se sujetó la muestra con el brazo del refractómetro y se midió el índice de refracción ajustando el campo oscuro y claro moviendo el Vernier hasta que la mitad del campo quedó oscuro. Se tomó la lectura de la escala superior y a este valor se le sumó la lectura de la escala inferior, obteniéndose así el índice de refracción correspondiente a las muestras problema.

3.5.4.- DETERMINACION DE ABSORCION DE AGUA (% W de H₂O Absorbida)

La absorción de agua para muestras de diferente composición se determinó por el método de inmersión en agua destilada, durante 24 Hs, como lo describe la norma ASTM D-570-81 (34). La absorción de agua para las mezclas preparadas se determinó de la siguiente forma:

Las placas del diámetro y espesor requerido y de diferente composición fueron pesadas en una balanza registrándose este peso, como peso condicionado inicial.

Se sumergieron las placas en un recipiente con agua destilada por un tiempo de 24 Hs y con la ayuda de un baño de calentamiento se reguló la temperatura, la cual se mantuvo constante a 25 °C, una vez que han transcurrido las 24 Hs. se retiraron las muestras del baño, del agua destilada y se secaron con papel absorbente para eliminar el agua de la superficie, se pesaron las muestras nuevamente y este peso se registró como peso húmedo.

Se eliminó el agua absorbida por las muestras y una vez que estuvieron perfectamente secas se pesaron llamándose a este peso, peso recondicionado.

3.5.5.- Transparencia y claridad de mezclas sin compatibilizante

los materiales obtenidos al mezclar PMMA con PHEMA, presentan alta transparencia, cuando el contenido de PHEMA es mayor al 20%, la transparencia disminuye.

Esta disminución en la transparencia y claridad de las películas preparadas a diferentes composiciones se observa claramente a simple vista por la aparición de zonas opacas en las placas de PMMA con PHEMA sin agente compatibilizante, aumentando la opacidad conforme aumenta la cantidad de PHEMA, este fenómeno puede ser comprobado si al determinar el índice de ref cual es un copolímero de P(MMA-co-HEMA). Este copolímero fué obtenido y

caracterizado por Sierra (33). El copolímero o dispersante se adicionó a las mezclas de diferente composición, manteniendo la concentración en peso de agente dispersante constante.

La obtención de las mezclas de PMMA/PHEMA con compatibi cual es un copolímero de P(MMA-co-HEMA). Este copolímero fué obtenido y caracterizado por Sierra (33). El copolímero o dispersante se adicionó a las mezclas de diferente composición, manteniendo la concentración en peso de agente dispersante constante.

La obtención de las mezclas de PMMA/PHEMA con compatibilizante se llevó a cabo mediante el método de mezclado mecánico, la cantidad de dispersante agregado fue de 2% en peso.

Las técnicas de obtención de las mezclas con compatibilizante, así como aquéllas para la determinación de propiedades se hicieron de la forma, descrita antes para mezclas sin compatibilizante, debido a esto se omite la descripción de éstas.

IV.- CALCULOS

Los principales cálculos que se realizaron, así como las diferentes ecuaciones involucradas para determinar el comportamiento teórico y experimental de las propiedades físicas y térmicas de las mezclas, sin compatibilizante y con compatibilizante son mostrados a continuación.

4.1.- Cálculo de predicción de propiedades para los sistemas PMMA/PHEMA y PMMA/P(MMA-co-HEMA)/PHEMA con y sin compatibilizante respectivamente.

Para predecir el comportamiento teórico de las propiedades de las mezclas, se utilizó la ecuación de principio de aditividad donde las propiedades muestran desviaciones positivas o negativas, al graficar la propiedad contra la composición.

La ecuación de principio de aditividad es la siguiente:

$$P = P_1 \phi_1 + P_2 \phi_2 + I\phi_1\phi_2.$$

Donde P es la propiedad a analizarse ϕ es la composición dada en % en volumen o en peso y I es el parámetro de interacción que puede ser positivo negativo o cero.

4.2.- CALCULO DE PROPIEDADES PARA MEZCLAS SIN COMPATIBILIZANTE

4.2.1- CALCULO DE LA DENSIDAD

La densidad se obtuvo a partir de los datos determinados experimentalmente.

w.- Peso del alambre en el aire.

a.- Peso del alambre con muestra en el aire.

b.- Peso del alambre con la muestra en el agua.

Por medio de la siguiente expresión:

$$\text{Grav. esp.} = \frac{a}{a + w - b}$$

La cual nos da la gravedad específica, que al ser multiplicada por la densidad del agua (0.9975) se obtiene así la densidad de las mezclas.

4.2.2 CALCULO DE TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (Tg)

El comportamiento teórico de la temperatura de transición vítrea para las mezclas, fué calculado a partir de la ecuación del principio de aditividad (30) y por medio de la ecuación de Fox (11).

$$T_g = T_{g1} \phi_1 + T_{g2} \phi_2 + I \phi_1 \phi_2$$

$$\frac{1}{T_{gH}} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}}$$

Respectivamente, donde:

T_{g1} , es la temperatura de transición vítrea del componente 1

ϕ_1 , es la composición en % en volumen del componente 1.

I , es el parámetro de interacción, y

W_1 , es la fracción en peso para el componente 1.

4.2.3.- CALCULO DEL INDICE DE REFRACCION (η)

Para predecir el comportamiento del índice de refracción, se utilizó principio de aditividad mediante la ecuación.

$$\eta_M = \eta_1 \phi_1 + \eta_2 \phi_2 + I \phi_1 \phi_2$$

Donde:

η_i , es el índice de refracción del componente i .

ϕ_i , es la composición % en volumen del componente i .

I , es el parámetro de interacción, Y

η_M , es el índice de refracción para cada muestra con diferente composición.

4.2.4.- CALCULO DE ABSORCION DE AGUA

(% de H₂O absorbida)

La cantidad de agua absorbida por las muestras se determinó a partir de los datos obtenidos experimentalmente de la forma siguiente:

- a.- Porcentaje de incremento en peso durante la inmersión. A partir de la ecuación.

$$\% \text{ de Incremento en peso} = \frac{W_{\text{húmedo}} - W_{\text{condicionado}}}{W_{\text{condicionado}}} \times 100$$

Donde:

W condicionado, es el peso medido antes de la inmersión

W húmedo, es el peso medido después de la inmersión.

- b.- Porcentaje de material soluble durante la inmersión.

$$\% \text{ de material soluble} = \frac{W_{\text{condicionado}} - W_{\text{reacondicionado}}}{W_{\text{condicionado}}} \times 100$$

Donde el peso reacondicionado es el peso de la muestra seca

después de la inmersión.

Para obtener el porcentaje de agua absorbida se suma el % de incremento en peso y el % de material soluble.

4.3.- CALCULO DE PROPIEDADES PARA MEZCLAS CON COMPATIBILIZANTE

Los cálculos de densidad (ρ), temperatura de transición vítrea (T_g), índice de refracción (η) y % de agua absorbida para mezclas con compatibilizante se llevaron a cabo de la misma forma que para las mezclas sin compatibilizante por lo que se omite la descripción de los cálculos correspondientes a cada propiedad.

V.- RESULTADOS Y DISCUSION.

Para tener una posibilidad de comparación en el comportamiento de las mezclas poliméricas, se llevó a cabo la preparación de mezclas sin compatibilizante y con compatibilizante, pues en general la mezcla de polímeros resulta en un 90% incompatibles y en éstos casos se agrega un agente dispersante o compatibilizante logrando de esta manera mayor miscibilidad de fases o logrando la compatibilidad de las mezclas de polímeros.

Para la preparación de las mezclas se utilizaron materiales cuyas propiedades fueron determinadas según normas descritas en ASTM.

Los materiales de partida, poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) y el copolímero utilizado como agente compatibilizante P(MMA-co-HEMA) cuya composición en % en peso, presentan las propiedades resumidas en la Tabla 5.

TABLA No. 5.

Algunas propiedades de los materiales utilizados en la preparación de las mezclas de polímeros termoplásticos.

Propiedad	Método	Unidad	PMMA	PHEMA	P(MMA-co-HEMA)
	ASTM		100%	100%	(86-14)%
Densidad	D-792	g/cc	1.1607	1.1503	1.2660
Volumen específico		cc/g	0.8615	0.8693	0.7898
Temperatura de transición vítrea	D-3918	°K	372	331	332
Índice de refracción	D-542		1.5004	1.5156	2.694
Absorción de agua 24 Hs, 25°C	D-570	%	1	43.75	17.3

A continuación se efectuará un análisis de los resultados obtenidos en las determinaciones experimentales, así como una comparación entre aquellas mezclas sin compatibilizante y con compatibilizante.

5.1.- ANALISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA MEZCLAS SIN COMPATIBILIZANTE DE PMMA/PHEMA

5.1.1.- DENSIDAD DE LAS MEZCLAS

Para conocer la variación de la densidad con respecto a la composición de las mezclas sin compatibilizante fué necesario determinar ésta para materiales que tuviesen diferentes composiciones. La técnica por la cual se determinó fué por desplazamiento en agua a 25°C. Los valores obtenidos se encuentran reportados en la Tabla 6 y su relación con la composición se muestran en la Gráfica 1.

En la Gráfica 1 se muestra el comportamiento de la densidad con respecto a la composición; con línea discontinua se tiene el comportamiento calculado como una propiedad aditiva y con línea continua se tienen los resultados experimentales. En la Gráfica 1 también se observa que la línea experimental se encuentra por debajo de la línea teórica en todo el intervalo estudiado. También se observa que a medida que la cantidad de PMMA disminuye la densidad también lo hace, acercándose al valor del PHEMA de 1.17 reportado en la literatura para los homopolímeros, sin embargo como se puede ver en la Gráfica es claro que la densidad del poli(metacrilato de metilo) es baja en relación a la reportada en la literatura (19) y que las mezclas presentan desviaciones negativas las cuales son típicas para los metacrilatos.

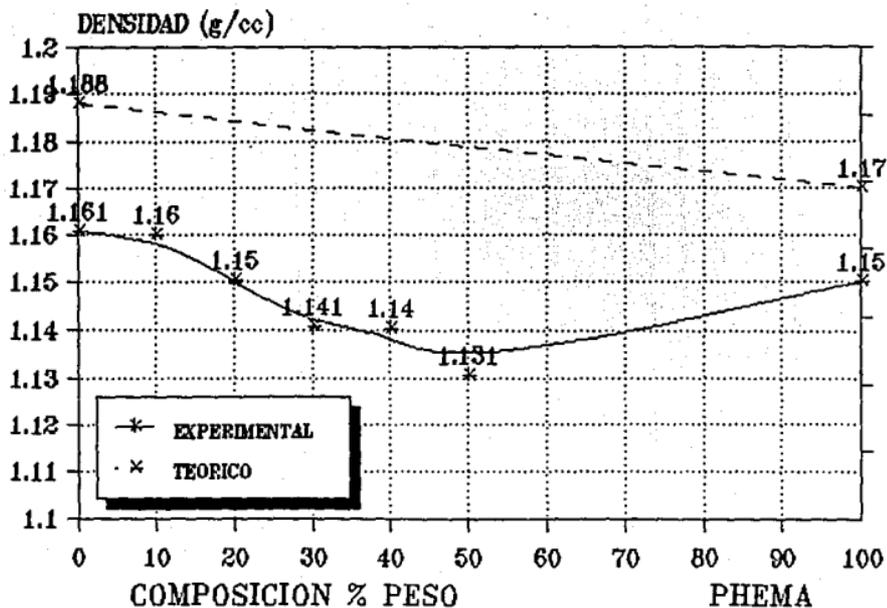
TABLA No 6

Valores de Densidad para mezclas de PMMA/PHEMA sin compatibilizante. Se determinaron por desplazamiento en agua a 25°C, descrito en ASTM D-792.

Muestra No	Composición (% en peso)		Densidad (g/cc)	
	PMMA	PHEMA	Experimental	Literatura
1	100	0	1.1607	1.1880
2	90	10	1.1600	
3	80	20	1.1504	
4	70	30	1.1406	
5	60	40	1.1401	
6	50	50	1.1306	
7	0	100	1.1503	1.1700

GRAFICA # 1

DENSIDAD VS COMPOSICION



SIN COMPATIBILIZANTE

5.1.2.- MISCIBILIDAD DE MEZCLAS

(Sin compatibilizante)

De acuerdo a la termodinámica de miscibilidad la ecuación de estado para la energía libre de mezcla se puede escribir como:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T (\Delta S_{Mc} + \Delta S_{Me})$$

La entalpía de mezcla se puede calcular a partir de los parámetros de solubilidad de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\Delta H_M = V (\delta_1 - \delta_2) \phi_1 \phi_2$$

Esta ecuación siempre predice entalpías positivas de mezclado o cero, en estas condiciones y de acuerdo con la ecuación de entropía de combinación:

$$\Delta S_{Mc} = R \left[\frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2 \right]$$

Para mezclas de polímeros de alto peso molecular, nos indica que tiende a un valor igual a cero, por lo que finalmente tenemos:

$$\Delta G_M = - T \Delta S_{Me}$$

El efecto de ΔS_{Me} es asociado a un cambio de volumen en la mezcla (ΔV_M) (10). Aunque el cambio de entropía sea pequeño, juega un

papel importante en la evaluación de propiedades termodinámicas según Barlow y Paul (6) al graficar el volumen específico de las mezclas contra su composición, se presentan desviaciones negativas con respecto a la idealidad, esto nos indica que las mezclas son miscibles y si tienen desviaciones positivas nos indica que son inmiscibles. En la Gráfica 2 se representan los valores de los volúmenes específicos de las mezclas preparadas con respecto a su composición y de acuerdo con lo establecido en la teoría termodinámica de miscibilidad de mezclas nos dice que son inmiscibles a 23°C y 0.9 atm.

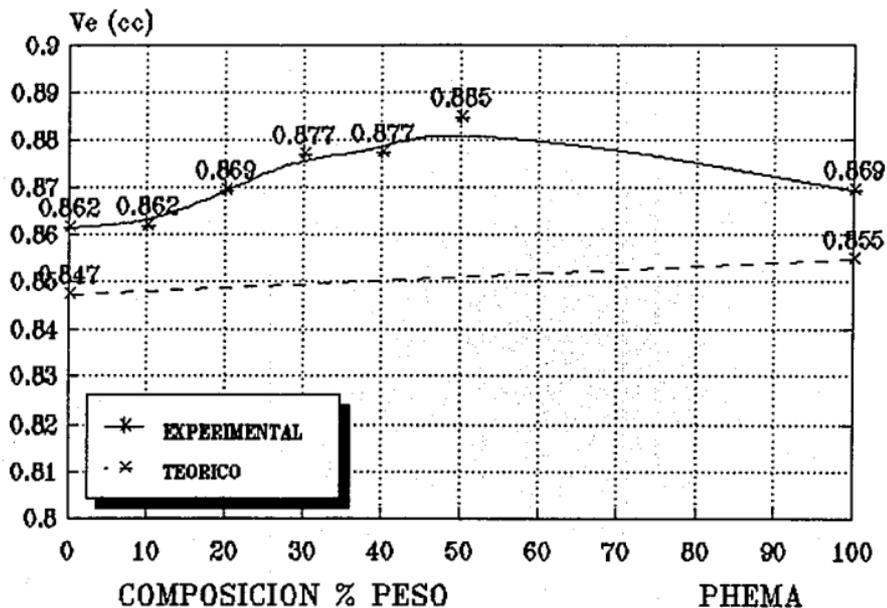
TABLA No 7

Densidad y volumen específico de las mezclas sin compatibilizante. Se determinó la densidad por desplazamiento en agua a 25°C, descrito en ASTM D-792. El volumen específico (Ve), es el inverso de la densidad.

Muestra No	Composición		Densidad (g/cc) ρ	Volumen específico (ml) Ve
	PMMA	PHEMA		
1	100	0	1.1607	0.8615
2	90	10	1.1600	0.8620
3	80	20	1.1504	0.8692
4	70	30	1.1406	0.8767
5	60	40	1.1401	0.8771
6	50	50	1.1303	0.8847
7	0	100	1.1503	0.8693

GRAFICA # 2

VOLUMEN ESPECIFICO VS. COMPOSICION



SIN COMPATIBILIZANTE

5.1.3.- TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

El comportamiento teórico de la temperatura de transición vítrea para mezclas de diferente composición sin compatibilizante fué calculado utilizando la ecuación del principio de aditividad ya que la temperatura de transición vítrea sigue este comportamiento. Se utilizó también la ecuación de Fox (11) para calcular la Tg de mezclas de dos componentes. Los valores obtenidos experimentalmente se muestran en la Tabla 8 y su relación con la composición se muestran en la Gráfica 3.

TABLA No 8.

Valores de temperatura de transición vítrea para mezclas de PMMA/PHEMA sin compatibilizante. Se determinaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC), descrito en ASTM D-3918. Se utilizó un calorímetro marca Perkin Elmer DSC-1B.

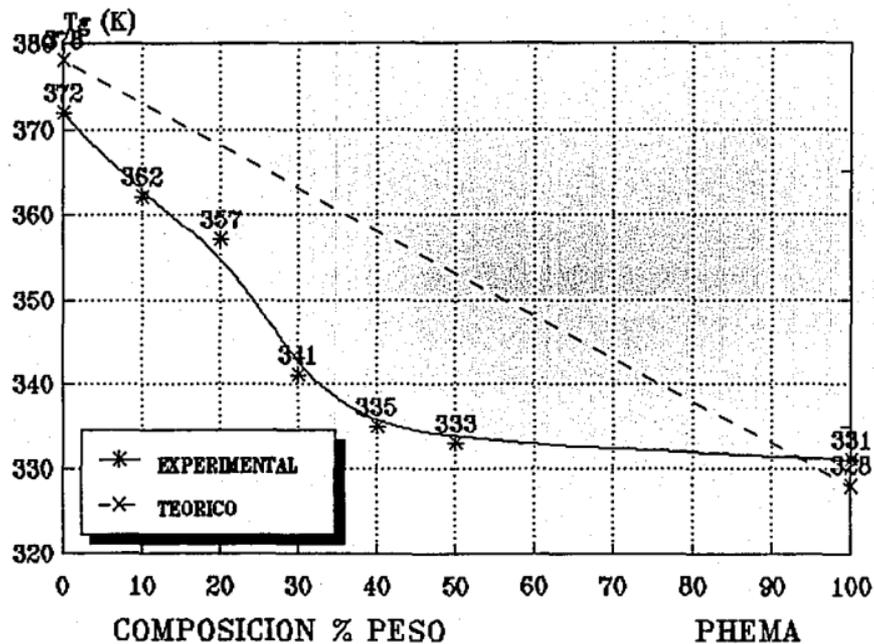
Muestra No	Composición (% en peso)		Temperatura de transición vítrea Tg (°K)	
	PMMA	PHEMA	Experimental	F6x
1	100	0	372	378
2	90	10	362	
3	80	20	357	
4	70	30	341	
5	60	40	335	
6	50	50	333	
7	0	100	331	328

Con los datos de la tabla 3 se preparó la Gráfica 3 donde se representa la temperatura de transición vítrea (T_g) en función de la composición, en la Gráfica 3 se puede apreciar que nuestro sistema no sigue la teoría de Fox, pues se observa que los valores de T_g para las mezclas sufren desviaciones negativas importantes que se alejan de los valores que predice el modelo, siendo este comportamiento característico de los polimetacrilatos.

Por otra parte, sabemos que la T_g es función directa de la composición final de los productos de las mezclas de PMMA/PHEMA y como resultado final de nuestro análisis podemos ver que a mayor contenido PMMA en la mezcla el valor de la T_g aumenta, lo que era de esperarse si tomamos en cuenta que el valor de T_g para el homopolímero es de 105°C comparado con el valor de T_g para el PHEMA que es de 55°C .

GRAFICA # 3

TEMP DE TRANSICION VITREA VS COMPOSICION



SIN COMPATIBILIZANTE

5.1.4.- INDICE DE REFRACCION

Se determinó el índice de refracción de mezclas de PMMA con PHEMA a diferente composición, a 25°C en piridina. Como era de esperarse se observó que el índice de refracción varía con respecto a la composición y con la temperatura. En base a la técnica descrita en ASTM D-542, se utilizó un líquido de contacto cuyo índice de refracción fuera lo más cercano posible al de las muestras, otra de las características que debía reunir el líquido de contacto es que durante la determinación de n el líquido y la muestra no debían de reaccionar entre sí, pues de lo contrario se cometerían errores a la hora de tomar la lectura del índice de refracción.

Los valores obtenidos para el índice de refracción se encuentran reportados en la Tabla 9 y su relación con la composición se muestran en la Gráfica 4.

En la Gráfica 4 se muestra el comportamiento del índice de refracción con respecto a la composición, con línea discontinua se presenta el comportamiento calculado como una propiedad aditiva y la línea continua muestra los resultados experimentales. De la gráfica 4 se observa que la línea experimental se encuentra por encima de la línea teórica en todo el intervalo de composición estudiado esto es debido a que a medida que aumentamos el contenido de PHEMA el índice de refracción aumenta y por lo tanto la opacidad de las mezclas

también lo hace debido al incremento del índice de refracción η .

TABLA No 9.

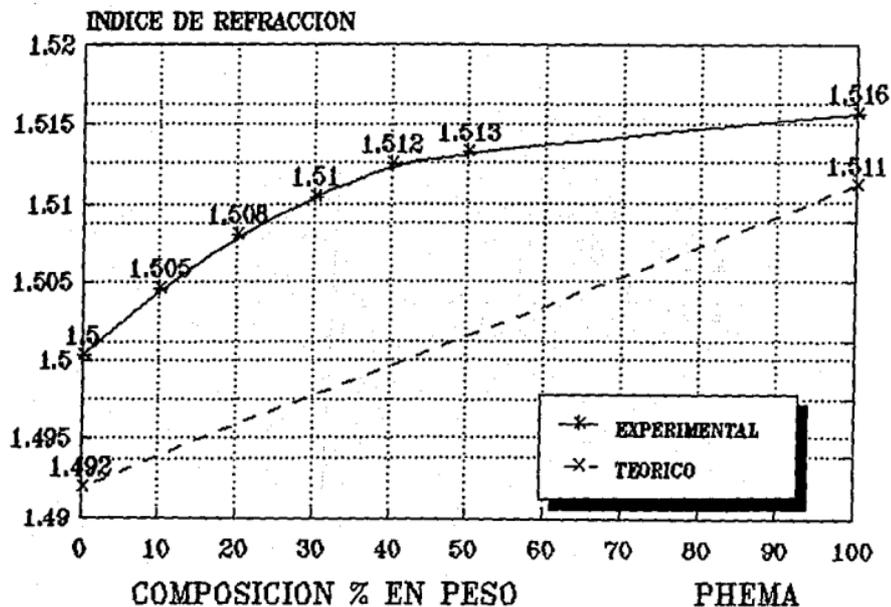
Valores de índice de refracción para mezclas de PMMA/PHEMA sin compatibilizante. Se determinaron a 25°C en piridina, descrito en ASTM D-542. Se utilizó un refractómetro de Abbe marca Carl Zeiss.

Muestra No	Composición (% en peso)		Índice de refracción	
	PMMA	PHEMA	Experimental	literatura
1	100	0	1.5004	1.4920
2	90	10	1.5046	
3	80	20	1.5080	
4	70	30	1.5104	
5	60	40	1.5124	
6	50	50	1.5132	
7	0	100	1.5156	1.5110

Es notable observar como el índice de refracción de las mezclas de homopolímeros de PMMA/PHEMA aumenta cuando se varía la composición de uno de ellos (PHEMA), y esto se observa claramente por las diferentes zonas de opacidad, en las mezclas con mayor contenido de PHEMA.

GRAFICA # 4

INDICE DE REFRACCION VS COMPOSICION



SIN COMPATIBILIZANTE

5. 1. 5.- ABSORCION DE AGUA

(% W de H₂O absorbida)

El porcentaje de absorción de agua (ASTM D-570-63T) es el valor relativo de absorción de agua de los materiales plásticos, el método para valorar éste porcentaje tiene dos funciones:

La primera como una guía de la proporción de agua absorbida por el material, donde la correlación entre las propiedades mecánicas eléctricas, dimensionales o apariencia, y la humedad ha sido determinada; como guía de los efectos de exposición en el agua o condiciones de humedad alta, y segunda como prueba de uniformidad del producto.

Se determinó por la inmersión de la muestra en agua a 25°C durante 24 Hs tiempo suficiente para alcanzar su equilibrio, con esto es posible que el peso de la misma aumente en una pequeña fracción lo cual representa el porcentaje ganado sobre el peso inicial de la muestra, denominado porcentaje de absorción.

Cuando el PMMA es mezclado con PHEMA se obtienen hidrogeles, los cuales son mezclas de polímeros sintéticos y de suave consistencia al ser hinchados en agua debido a la afinidad del grupo OH perteneciente a la mezcla con naturaleza de hidrogel.

Para conocer la variación del % de agua absorbida por las muestras, fué necesario determinar ésta para materiales de

diferente composición. los valores obtenidos se encuentran en la Tabla 6 y su relación con la composición se muestra en la Gráfica 5.

TABLA No 10.

Valores de % en peso de agua absorbida por las mezclas de PMMA/PHEMA sin compatibilizante. Se determinaron por el método descrito en ASTM D-570, por la técnica de inmersión en agua a 25°C durante 24 Hs.

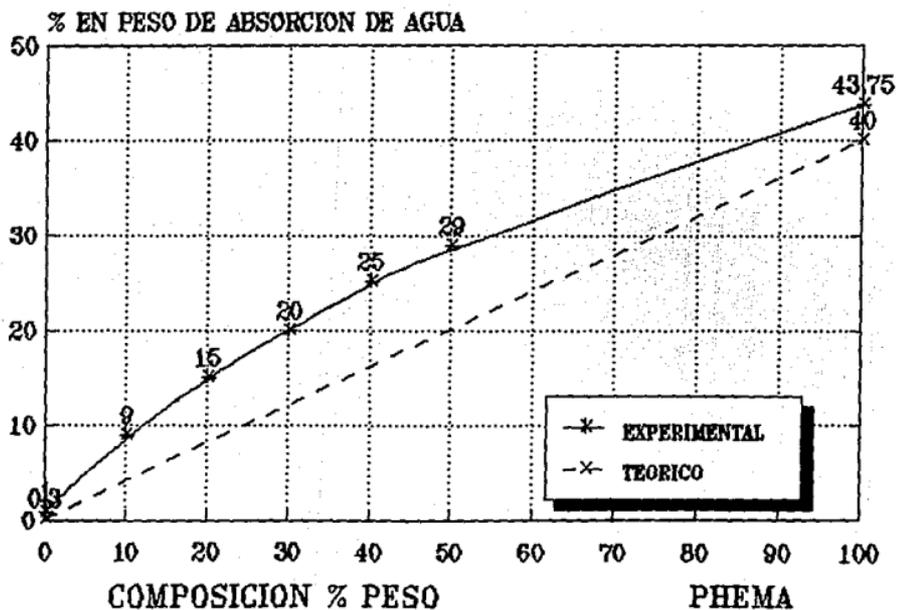
Muestra No	composición (% en peso)		Absorción de agua (% W de agua absorbida)	
	PMMA	PHEMA	Experimental	Literatura
1	100	0	1.00	0.30
2	90	10	9.00	
3	80	20	15.00	
4	70	30	20.05	
5	60	40	25.03	
6	50	50	29.00	
7	0	100	41.75	40.00

En la Gráfica 5 se muestra el % de absorción de agua en función de la composición, con línea discontinua se tiene el comportamiento calculado como una propiedad aditiva y con línea continua se muestran los resultados experimentales.

En la Gráfica 5 se observa también que la línea experimental se encuentra por arriba de la línea teórica en todo el intervalo estudiado, también se observa que cuando la cantidad de PHEMA en la mezcla aumenta, la absorción de agua también lo hace acercándose al valor del PHEMA 40% el cual se encuentra reportado en la literatura (19). Como se puede observar en la Gráfica 5 la cantidad de agua absorbida por los homopolímeros y por las mezclas es alta en relación a la calculada y a la reportada en la literatura, siendo esta una propiedad favorecida por los materiales con estructura de hidrogel, pues la permeabilidad de estos hidrogeles a sustancias de bajo peso molecular solubles en agua es una de las propiedades más importantes que se busca en éstos materiales.

GRAFICA # 5

ABSORCION DE AGUA VS COMPOSICION



SIN COMPATIBILIZANTE

5. 2.- COMPATIBILIZACION

Se piensa que las mezclas preparadas y estudiadas anteriormente presentaban migración de fases, debido al emblanquecimiento de éstas, especialmente en aquéllas con alto contenido de PHEMA.

En los casos con menor contenido de PHEMA fué menos visible este emblanquecimiento. Dicho fenómeno se presenta cuando no existe compatibilidad de materiales.

Este fenómeno se puede evitar adicionando un agente compatibilizante, obteniéndose de esta manera mayor compatibilidad entre los componentes del sistema (32).

Aunque es bien sabido que en un 90% de los casos no se pueden obtener mezclas perfectamente miscibles en condiciones normales de temperatura y presión ésto es posible evitarlo adicionando un agente compatibilizante donde se busca mejorar alguna propiedad ya sea física química o mecánica.

En el presente trabajo se estudió la miscibilidad y compatibilidad de polímeros amorfos del tipo PMMA/PHEMA, para ello se utilizó un copolímero de P(MMA-co-HEMA) como agente dispersante o compatibilizante por lo que a continuación se hará un breve análisis de las resultados obtenidos para mezclas con agente compatibilizante.

5.3.- ANALISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA MEZCLAS CON COMPATIBILIZANTE DE PMMA/PHEMA.

5.3.1.- Densidad

Se prepararon mezclas de PMMA/P(MMA-co-HEMA)/PHEMA de diferente composición, para conocer la variación de la densidad de las mezclas con compatibilizante, donde la cantidad de agente compatibilizante fué constante para cada composición (2% en peso).

La densidad de las mezclas de PMMA/PHEMA con compatibilizante se determinó por desplazamiento en agua a 25 °C.

Los valores obtenidos se encuentran en la Tabla 11 y su relación con la composición se muestran en la Gráfica 6.

En la Gráfica 6 se muestra el comportamiento de la densidad con respecto a la composición; con línea discontinua se tiene el comportamiento calculado como una propiedad aditiva y con línea continua se tienen los resultados experimentales. se observa también en la Gráfica 6 que la línea experimental se encuentra por debajo de la línea teórica en todo el intervalo estudiado y que las mezclas con compatibilizante presentan desviaciones, aunque menos pronunciadas, el comportamiento sigue siendo desfavorable como para aquellas mezclas sin compatibilizante, lo que nos hace pensar que se mejoró la propiedad en un grado muy

pequeño debido a un mejor empaquetamiento del sistema, lo que provoca un aumento en la densidad de las mezclas de polímeros acrílicos.

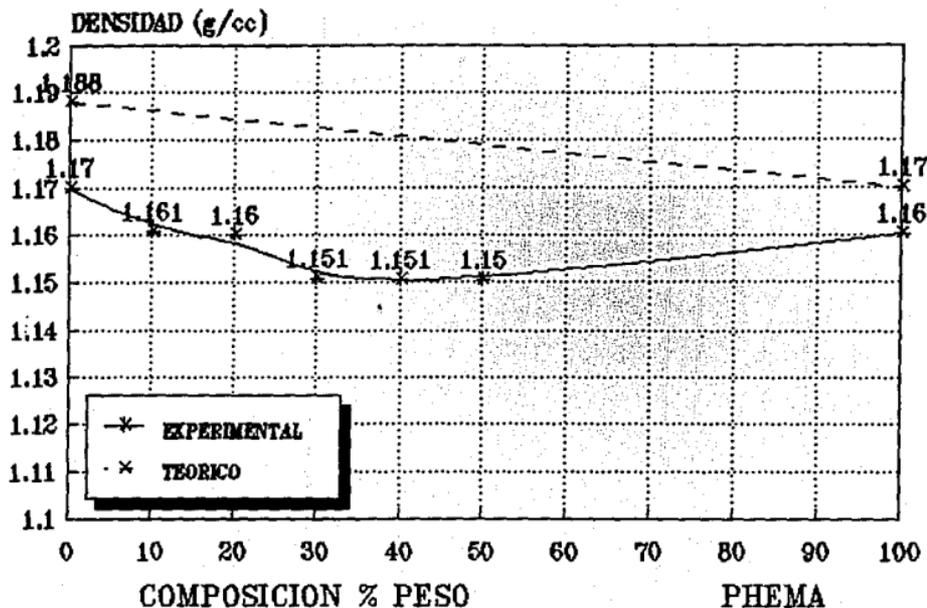
TABLA No 11.

Valores de densidad para las mezclas de PMMA/PHEMA con una concentración en peso constante de compatibilizante (2 % en peso), Se determinaron por desplazamiento en agua, a 25°C; descrito en ASTM D-792.

Muestra No	Composición (% en peso)			Densidad
	PMMA	P(MMA-co-HEMA)	PHEMA	ρ (g/cc) Experimental
1	98	2	0	1.1702
2	89	2	9	1.1607
3	79	2	19	1.1602
4	69	2	29	1.1509
5	59	2	39	1.1507
6	49	2	49	1.1504
7	0	2	98	1.1603

GRAFICA # 6

DENSIDAD VS COMPOSICION



5.3.2.- MISCIBILIDAD DE MEZCLAS

(Con compatibilizante)

Al graficar el volumen específico de las mezclas con compatibilizante contra su composición se presentan desviaciones positivas lo cual indica que las mezclas siguen siendo inmiscibles, en todo el intervalo de composición estudiado y que el compatibilizante no ayuda a obtener mezclas perfectamente miscibles.

En la Tabla 12 se muestran los valores de los volúmenes específicos y en la Gráfica 7 se representan los valores de los volúmenes específicos de las mezclas preparadas con agente compatibilizante con respecto a su composición y de acuerdo con lo establecido en la teoría termodinámica de miscibilidad de mezclas nos indica que son inmiscibles a 25°C y 0.9 Atm.

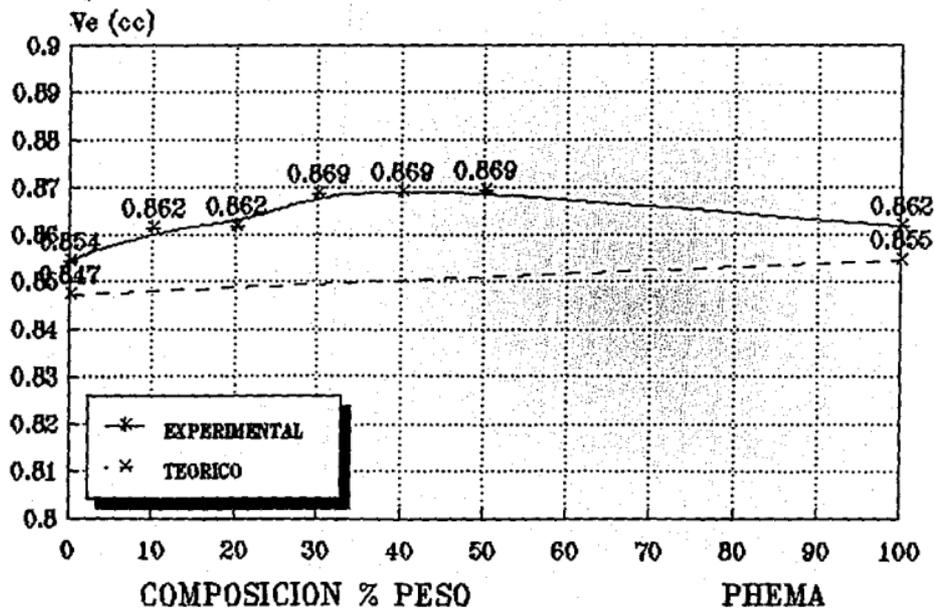
TABLA No 12.

Valores de Densidad y volumen específico de las mezclas de PMMA/PHEMA con compatibilizante (2% en peso), se determinó la densidad por desplazamiento en agua a 25^oC, descrito en ASTM D-792. El volumen específico es el inverso de la densidad.

Muestra No	Composición (% en peso)			Densidad (g/cc) ρ	Volumen específico (ml) Ve
	PMMA	P(MMA-co-HEMA)	PHEMA		
1	98	2	2	1.1702	0.8545
2	89	2	9	1.1607	0.8615
3	79	2	19	1.1602	0.8619
4	69	2	29	1.1509	0.8688
5	59	2	39	1.1507	0.8690
6	49	2	49	1.1504	0.8692
7	0	2	98	1.1603	0.8618

GRAFICA # 7

VOLUMEN ESPECIFICO VS COMPOSICION



CON COMPATIBILIZANTE

5.3.3.- TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

El comportamiento teórico de la temperatura de transición vítrea para mezclas de diferente composición con compatibilizante fué calculado utilizando la ecuación del principio de aditividad, ya que la temperatura de transición vítrea sigue este comportamiento. Se utilizó también la ecuación de Fox (11) para calcular la Tg de mezclas de 3 componentes. Los valores experimentales se muestran en la Tabla 13 y su relación con la composición se muestran en la Gráfica 8.

La temperatura de transición vítrea se determinó para muestras a diferente composición de PMMA y PHEMA con una concentración en peso constante de agente compatibilizante (2 % en peso).

Los valores obtenidos experimentalmente se encuentran en la Tabla 13 y su relación con la composición se muestran en la Gráfica 8.

Con los datos de la Tabla 13 se construyó la Gráfica 8, donde se representa la temperatura de transición vítrea de mezclas con compatibilizante en función de la composición. En la Gráfica 8 se puede observar que nuestro sistema no sigue la teoría de Fox, pues se observa que los valores de Tg sufren desviaciones negativas importantes y se alejan del modelo siendo este comportamiento característico de los polimetacrilatos.

TABLA No 13.

Valores de temperatura de transición vítrea para mezclas de PMMA/PHEMA con compatibilizante. La Tg se determinó por calorimetría diferencial de barrido (DSC), descrito en ASTM D-3918. Se utilizó un calorímetro marca Perkin Elmer DSC-1B.

Muestra No	Composición (% en peso)			Tg (°K)
	PMMA	P(MMA-co-HEMA)	PHEMA	Experimental
1	98	2	0	375
2	89	2	9	363
3	79	2	19	358
4	69	2	29	350
5	59	2	39	343
6	49	2	49	333
7	0	2	98	330

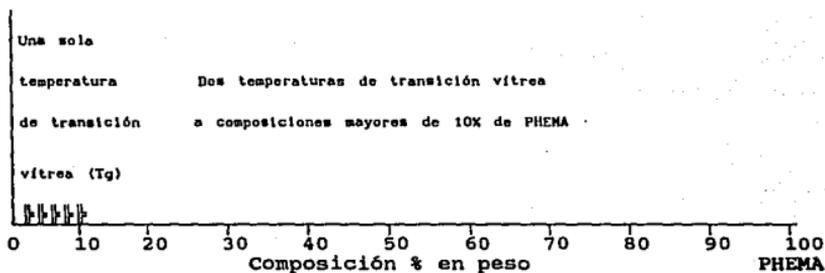
Aunque las desviaciones de Tg en mezclas con compatibilizante son menos pronunciadas como para aquellas sin compatibilizante, el comportamiento sigue siendo desfavorable, debido a la inmiscibilidad de mezclas de polímeros acrílicos.

De los termogramas obtenidos para mezclas con compatibilizante, se observa que a bajos contenidos de PHEMA (máximo 10%) aparece una sola Tg aunque menor a la que predice el modelo, pero, cuando el contenido de PHEMA rebasa el 10% empiezan a aparecer otras Tg's, lo que nos indica la migración de fases en

el sistema y por lo tanto inmiscibilidad de las mezclas.

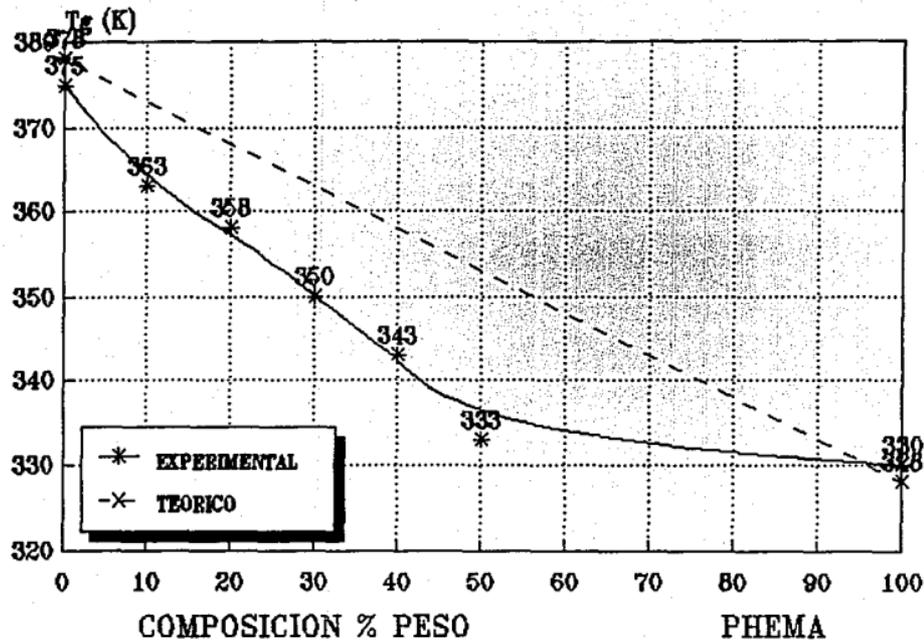
En la figura siguiente de miscibilidad contra composición, se muestra este comportamiento:

Miscibilidad



GRAFICA # 8

TEMP DE TRANSICION VITREA VS COMPOSICION



CON COMPATIBILIZANTE

5.3.4.- INDICE DE RFFRACCION

Se determinó el índice de refracción a las mezclas de PMMA/PHEMA con compatibilizante y como era de esperarse se encontró que el índice de refracción varía con la composición y con la temperatura. Se utilizó piridina como líquido de contacto, pues se encontró que tenía un índice de refracción muy parecido al índice de refracción de las muestras.

El índice de refracción para mezclas de PMMA con PHEMA a diferentes composiciones y con compatibilizante (2 % en peso) se determinó a 25°C en piridina utilizando la técnica descrita en ASTM D-542.

Los valores obtenidos para cada composición se encuentran en la Tabla 14 y la relación con la composición de las mezclas con compatibilizante se muestran en la Gráfica 9.

Los valores de índice de refracción para mezclas con compatibilizante, son más altos en relación a las mezclas obtenidas sin compatibilizante. Esto es debido a la mayor proporción de PHEMA en la mezcla ya que el agente compatibilizante (P(MMA-co-HEMA)) tiene un contenido de 14% de PHEMA y un índice de refracción mayor al del PMMA, ésto provoca un aumento en el índice de refracción de las mezclas.

TABLA No 14.

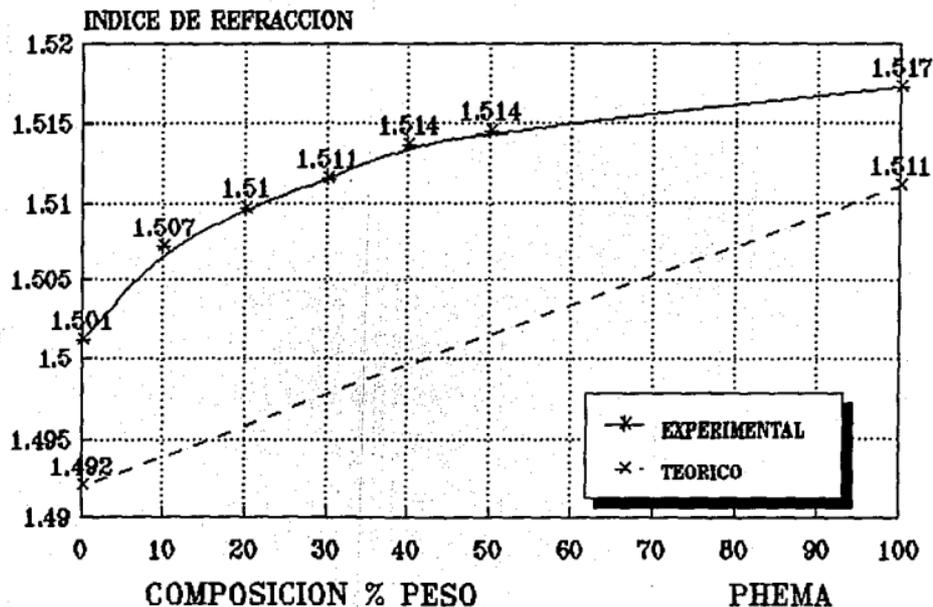
Valores de índice de refracción para mezclas de PMMA/PHEMA con una concentración en peso constante de compatibilizante (2 % en peso). Se determinaron a 25°C en piridina, descrito en ASTM D-542, se utilizó un refractómetro Abbe marca Carl Zeiss.

Muestra No	Composición (%en peso)			Indice de refracción (n)
	PMMA	P(MMA-co-HEMA)	PHEMA	Experimental
1	98	2	0	1.5012
2	89	2	9	1.5072
3	79	2	19	1.5096
4	69	2	29	1.5114
5	59	2	39	1.5136
6	49	2	49	1.5144
7	0	2	98	1.5172

En la Gráfica 9 se muestra el comportamiento del índice de refracción con respecto a la composición, con línea discontinua se presenta el comportamiento calculado como una propiedad aditiva y la línea continua muestra los resultados experimentales. De la Gráfica 9 también se observa que la línea experimental se encuentra por encima de la línea teórica en todo el intervalo de composición estudiado y esto es debido a que a medida que aumentamos el contenido de PHEMA el índice de refracción aumenta, y por lo tanto la opacidad de las mezclas también lo hace.

GRAFICA # 9

INDICE DE REFRACCION VS COMPOSICION



5.3.5.- ABSORCION DE AGUA

Se determinó la cantidad de agua absorbida por la técnica descrita en ASTM. El método utilizado fué el de inmersión en agua durante 24 Hs. Los resultados obtenidos para mezclas de diferente composición de PMMA/PHEMA con compatibilizante se encuentran en la Tabla 15 y su relación con la composición se muestran en la Gráfica 10

Tabla No. 15.

Valores de % en peso de agua absorbida para mezclas de diferente composición de PMMA/PHEMA con compatibilizante. Se determinó por el método descrito en ASTM D-570 por la técnica de inmersión en agua a 25°C durante 24 Hs.

Muestra No.	Composición (% en peso)			Absorción de agua (% W de agua)
	PMMA	P(MMA-co-HEMA)	PHEMA	Experimental
1	98	2	0	1.2
2	89	2	9	12.3
3	79	2	19	16.4
4	69	2	29	19.1
5	59	2	39	25.7
6	49	2	49	29.6
7	0	2	98	45.4

En la Gráfica 10 se muestra el porcentaje de agua absorbida en función de la composición, para mezclas con compatibilizante, con línea discontinua se tiene el comportamiento calculado como una propiedad aditiva y con línea continua se muestran los resultados experimentales.

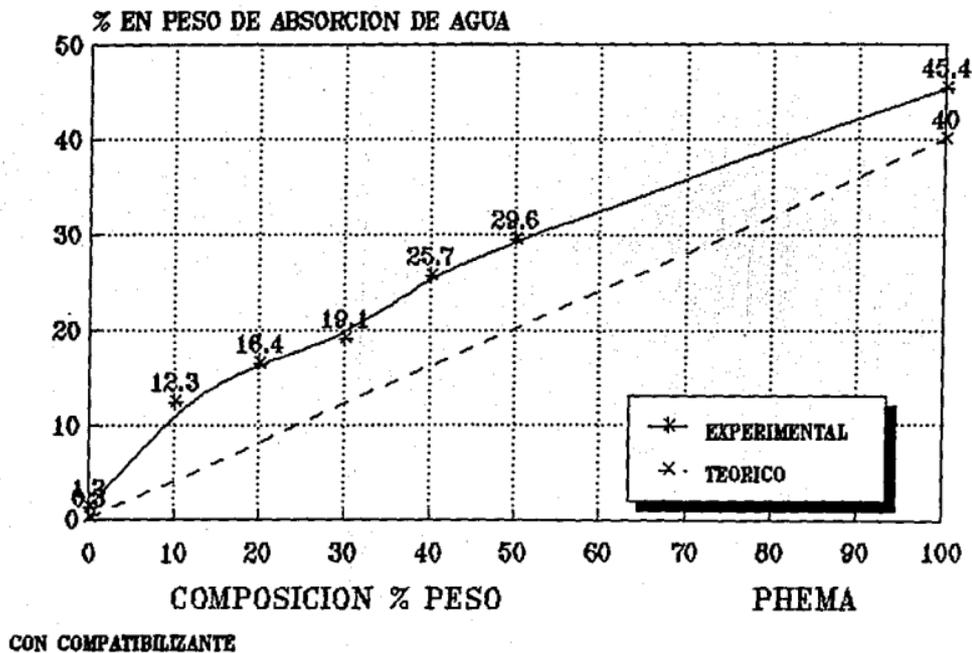
En la Gráfica 10 se observa que la línea experimental se encuentra por arriba de la línea teórica en todo el intervalo de composición estudiado, también se observa que cuando la cantidad de PHEMA aumenta en la mezcla, la absorción de agua por la mezcla también aumenta.

Como se puede observar en la Gráfica 10 la cantidad de agua absorbida por los homopolímeros y por las mezclas es alta en relación a la calculada y a la reportada por la literatura, siendo esta una propiedad favorecida por los materiales con estructura de hidrogel.

Por último se puede observar en la Gráfica 10, que la cantidad de agua absorbida por las mezclas con compatibilizante es mayor que para aquellas sin compatibilizante, esto es debido a que en la mezcla con compatibilizante el contenido de PHEMA es mayor y por lo tanto estas mezclas tienden a absorber más agua.

GRAFICA # 10

ABSORCION DE AGUA VS COMPOSICION



VI.- CONCLUSIONES.

1.- Se obtuvieron materiales con propiedades intermedias entre los termoplásticos empleados.

2.- La densidad de las mezclas se ve desfavorecida notablemente en todo el intervalo de composición estudiado, este fenómeno se presenta por la aparición de regiones amorfas en las mezclas hechas a base de polímeros acrílicos. En el caso de mezclas con dispersante o compatibilizante el fenómeno se ve disminuido, pero la depresión continua.

3.- Las mezclas preparadas con y sin compatibilizante son termodinámicamente inmiscibles a temperatura ambiente de acuerdo al criterio propuesto por Barlow y Paul (10).

4.- Todas las mezclas preparadas por el método de mezclado mecánico presentan una depresión negativa en la temperatura de transición vítrea, y esta variación se refleja más en aquellas muestras sin compatibilizante.

5.- El índice de refracción de las mezclas muestra una desviación positiva, pues a medida que aumentamos el contenido de PHEMA la opacidad en las mezclas también lo hace. Este aumento en el índice de refracción es más notorio en mezclas con compatibilizante debido a la mayor proporción de PHEMA en la formulación.

6.- El porcentaje de agua absorbida por las mezclas preparadas sin compatibilizante es elevado siendo este aumento más marcado en aquellas mezclas con compatibilizante. El porcentaje de agua absorbida por las mezclas con compatibilizante es elevado y este hecho resulta comparable con los datos reportados en la literatura, además los requerimientos que se esperan o desean de este tipo de mezclas con estructura de hidrogel permiten que se empleen en fines diversos.

7.- Compatibilización.- Como las mezclas preparadas presentaban migración de fases debido a la inmiscibilidad de los homopolímeros, se compatibilizó la mezcla de polímeros acrílicos utilizando como agente compatibilizante al copolímero de P(MMA-co-HEMA), para ayudar a la dispersión de una fase en la otra, como consecuencia de esto se observó una disminución en la depresión positiva o negativa en las propiedades, sin llegar a la miscibilidad total, pues en el análisis de los resultados obtenidos para mezclas con compatibilizante se muestra cierta variación en las propiedades, aunque no tan marcada como se puede ver en aquellas sin compatibilizante.

En la Gráfica de miscibilidad contra composición para el sistema PMMA/PHEMA se observa que se abrió el intervalo de miscibilidad en un 10% cuando se adicionó el agente compatibilizante, mejorando algunas de las propiedades. Esto se observa más claramente en las mezclas cuya proporción de PHEMA es reducido.

8.- Haciendo un estudio comparativo de propiedades reportadas en la literatura y las obtenidas en el presente trabajo se encontró que los materiales fabricados a base de termoplásticos (PMMA/PHEMA) son ampliamente utilizados como material arquitectónico y óptica (rígidos), en películas flexibles y lentes de contacto (semirígidos), y en materiales de empaque, sellos elastoméricos (líquidos viscosos). Pero, para esto, se recomienda aclarar los siguientes puntos:

Llevar a cabo estudios tendientes a explicar las propiedades mecánicas de dureza, esfuerzo, elongación y tensión, así como estudios de impacto y fatiga para materiales sin compatibilizante y con compatibilizante, para obtener el tiempo de vida media de los materiales y así tener otra alternativa de análisis de compatibilidad de mezclas.

APENDICE

Glosario de Términos

MMA: Metacrilato de Metilo.

HEMA: Metacrilato de 2-hidroxietilo.

AIBN: 2,2-azo bis isobutironitrilo.

PMMA: Poli(Metacrilato de Metilo).

PHEMA: Poli(Metacrilato de 2- hidroxietilo).

P(MMA-co-HEMA): Copolímero de Metacrilato de Metilo con Metacrilato de 2-hidroxietilo.

PMMA/PHEMA: Mezcla de polímeros de poli(Metacrilato de Metilo) con Poli(Metacrilato de 2-hidroxietilo).

G: Energía libre de Gibbs.

ϕ : Fracción volumen.

H: Entalpía.

S_e: Entropía en exceso.

S_c: Entropía combinatoria.

n: Mezcla.

δ : Parámetro de solubilidad.

V: Volumen molar.

R: Constante de los gases.

T: Temperatura.

X: Parámetro de interacción.

V_r: Volumen reducido.

ρ : Densidad.

M: Peso molecular de la unidad repetitiva.

Tg: Temperatura de transición vítrea.

η : Índice de refracción

W: Fracción masa o peso.

Cp: Capacidad calorífica.

K: Constante empírica.

Ve: Volumen específico.

e: Espesor.

σ : Esfuerzo Tensil.

AO: Area.

F: Fuerza.

E: Elongación.

L: Longitud.

E: Módulo elástico.

h: Altura.

r: Radio.

P: Presión

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Bayer A. G. Anuario Latinoamericano de los Plásticos, México, 74 (1986).
- 2.- G. E. O Connor y M. A. Fath., Ruber World 12, 25 (1981)
- 3.- Enciclopedia de Tecnología Química. Kirk Othmer. UTEHA.
- 4.- J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca and London, (1971).
- 5.- I. C. Sánchez y R. H. Lacombe, Macromolecules, 11, 1145 (1978).
- 6.- J. W. Barlow y D. R. Paul, Polymer Eng. Sci., 985 (1981).
- 7.- D. M. Hoffman and L. E. Caley, Polymer Eng. and Sci. 46 (21), 1489 (1986).
- 8.- R. L. Scott, J. Chem. Phys., 17, 279 (1949).
- 9.- P. J. Flory, M. L. Huggins, J. Chem. Phys. 9, 940 y 660 (1941).
- 10.- D. R. Paul y S. Newman eds., Polymer Blends, Vol 1 y 2, Academic Press, New York, 1978.
- 11.- T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc., 1, 123 (1956).
- 12.- P. R. Conchman, Macromolecules, 11, 117 (1978).
- 13.- J. C. Huarng, K. Min and J. L. White., Polymer. Eng. and Sci., 28, 17 (1988).
- 14.- L. A. Wood, J. Polymer. Sci., 28, 318 (1958)
- 15.- A. N. Gent and V.V. Vicroy, J. Polymer. Sci. Pat. A-2, 5 (1), 47 (1967).
- 16.- H. S. Kufman and J. J. Falcetta. Introduction to Polymer. Sci. and Technology. A. Wiley-Interscience, New York. (1977).

- 17.- H. W. Hayden y W.G. Mofftt, Propiedades mecánicas. Ed. Limusa-Wiley, México (1968).
- 18.- L. E. Nielson, Mechanical properties of Polymers and composites Vol. 1, Marcel Dekker, Inc. New York. (1974).
- 19.- M. D. Hartstein, ed., Extended Wear. Contact Lenses for Aspakia and Myopia, C. V. Mosby Co., N. Y., (1982).
- 20.- H. T. Clarke et al. Org. Syn. Coll. 1, 87 (1841), 2nd. edition. J. Wiley and Sons Inc., Edited By Guillman.
- 21.- J. D. Roberts and M. C. Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, W. A. Benjamin Inc., U.S.A. (1964).
- 22.- R. T. Morrison y R. N. Boyd, Química Orgánica, Fondo Educativo Interamericano, S. A., (1976).
- 23.- D. D. Desphande., Physical Chemistry of Macromolecules, Visual Publications, India (1984).
- 24.- M. F. Refojo ., J. App. Polym. Sci., 9, 316 (19651).
- 25.- W. Timmer., Chem, Technol., 9, 195 (1979).
- 26.- O. Witchterie., Encyclopedia of Polym. Sci. and Tech., Vol 15, John Wiley and Sons . N. Y. (1976)
- 27.- M. W. Foley., Brit. Gb, 1. 601, 087 (1981)
- 28.- Yoich. Shiozaki., Jpn. Tokkyo Koho Jp 8206, 562 (1982).
- 29.- P. Hoefer., U. S. 4, 468, 262 (1986).
- 30.- M. T. Shaw ., Polymer Eng. Sci, 22, 2 (1982).
- 31.- D. Patterson., Polymer Eng. Sci, 22. 2 (1982).
- 32.- L. A. Utracki., Polymer Eng. Sci, 22, 17 (1982).
- 33.- J. O. Sierra Gutiérrez., Estudio cinético de la reacción del copolímero Poli(Metacrilato de metilo-co-Metacrilato de 2-hidroxietilo). Tesis Facultad de Química (1990).

- 34.- Anual Book of ASTM Standars. Sección 8, American Society for Testing and Materials. Philadelphia, USA (1991).
- 35.- W. M. Bogant, J. of Polymer. Sci., 2, 6 (1974).
- 36.- A. Ghaffar, C. Sadrmoahaghegh, G. Scott., The use of solid phase dispersant to improve the properties of Binary Mixture of incompatible polymers, Eur. Polym. J. vol. 17, pp 941-946, (1981).
- 37.- C. E. Paredes., Estudio sobre el comportamiento reológico y de la compatibilidad de mezclas de polietileno clorado (CPE) y polimetacrilato de metilo (PMMA). IMIQ, (1987).