



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

*TESIS*

Estudio de Propiedades Termomecánicas y de Compatibilidad del PMMA  
con un copolímero de olefina cíclica en presencia de un copolímero EMA  
como agente interfacial.

*Presentado por:*

EDGAR ULISES MÉNDEZ CAMPOS

*Para obtener el grado de:*

Maestro en tecnología de polímeros

*Asesorado por:*

DR. Mario Humberto Gutiérrez Villarreal

SALTILLO, COAHUILA

DICIEMBRE 2017.

Saltillo, Coahuila a 18 de enero de 2018


**Coordinación de Posgrado**

PRESENTE

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **EDGAR ULISES MÉNDEZ CAMPOS** titulado "Estudio de las propiedades termomecánicas y de compatibilidad del PMMA Con un copolímero de olefina cíclica en presencia de un copolímero EMA como agente interfacial" el cual fue presentado el día 12 de diciembre de 2017, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

**SINODALES**



Dr. Francisco Javier Rodríguez González  
Presidente

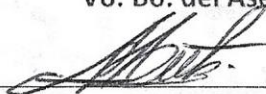


Dr. Florentino Soriano Corral  
Secretario



Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga  
Vocal

**Vo. Bo. del Asesor**



Dr. Mario Humberto Gutiérrez Villarreal

## TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

---

AUTOR: EDGAR ULISES MÉNDEZ CAMPOS FIRMA



TITULO: Estudio de las propiedades termomecánicas y de compatibilidad del PMMA con un copolímero de olefina cíclica en presencia de un copolímero EMA como agente interfacial.

ASESOR: Dr. Mario Humberto Gutiérrez Villarreal FIRMA



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

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

Saltillo, Coahuila, a 12 de Diciembre de 2017



Sello de la Institución



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández  
Director General del CIQA

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

***TESIS***

**Estudio de las propiedades termomecánicas y de compatibilidad del PMMA  
Con un copolímero de olefina cíclica en presencia de un copolímero  
EMA como agente interfacial**

***Presentada por:***

**EDGAR ULISES MÉNDEZ CAMPOS**

***Para obtener el grado de:***

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

***Asesorado por:***

**Dr. Mario Humberto Gutiérrez Villarreal**

**SINODALES**



**Dr. Francisco Javier Rodríguez González**  
**Presidente**



**Dr. Florentino Soriano Corral**  
**Secretario**



**Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga**  
**Vocal**

**Saltillo, Coahuila**

**Diciembre, 2017**

## DECLARACIÓN

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

Saltillo, Coahuila a 12 de diciembre de 2017



EDGAR ULISES MÉNDEZ CAMPOS

Nombre y Firma

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a Dios por permitirme vivir hasta este día, guiarme y darme la fortaleza para realizar y superar las metas en mi vida.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por el apoyo brindado a través de la beca para mis estudios de Maestría.

Al del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por el uso de sus instalaciones y principalmente al Departamento de Transformación de Plásticos por la capacitación y uso de su planta piloto durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

De manera especial a mi asesor el Dr. Mario Humberto Gutiérrez Villareal por su apoyo y tiempo durante la realización de este trabajo, además agradecerle la confianza y consejos brindados.

Al jurado Calificador de este trabajo de investigación conformado por el Dr. Francisco Javier Rodríguez González, Dr. Florentino Soriano Corral y el Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga por sus valiosas observaciones y sugerencias a lo largo del desarrollo del trabajo de investigación.

Al Ing. Rodrigo Cedillo García por la capacitación de uso de diversos equipos, consultas técnicas y preparación de muestras.

Al Tec. Juan Francisco Zendejo Rodríguez por el asesoramiento en el uso del mezclador interno para la preparación de las mezclas utilizadas para este estudio.

A la M.C. María Concepción González Cantú por su apoyo en el área del laboratorio de la planta piloto del departamento de transformación de plásticos.

Al Tec. Sergio Zertuche Rodríguez y al Ing. Adán Herrera Guerrero por la capacitación del uso de la máquina de pruebas universales.

A la MC. Monica Aimee Ceniceros Reyes por las micrográficas de microscopía electrónica de barrido utilizadas para el análisis de la morfología de las mezclas estudiadas.

A la Lic. Ma. Guadalupe Méndez Padilla por la realización de las pruebas de DSC, DMA de los materiales utilizados en este trabajo.

Al Lic. José Luis Saucedo Morales y M.C. José Ángel Sánchez Molina por su apoyo durante la realización de las probetas y ensayo de resistencia al impacto.

A mis padres Adrian Méndez y Maria Elena Campos, y hermanas Adriana Ma. Méndez, Yudith Alejandra Méndez, Nancy Nohemí Méndez y Miriam Esperanza Méndez por todo su apoyo, paciencia, animos y consejos que me han brindado durante toda mi vida.

A Stephanie por la paciencia, consejos, por apoyarme e impulsarme en todo momento y no dejarme desistir en este proceso.

Y finalmente a mis amigos y a todos los que de alguna manera contribuyeron con su granito de arena para facilitar el desarrollo de este trabajo.

## RESUMEN

Se estudió la mezcla entre el polimetacrilato de metilo (PMMA) y un copolímero de olefina cíclica (COC) a diferentes concentraciones (90/10, 80/20, 70/30 y 60/40) en ausencia y presencia de un copolímero de etilen metil acrilato (EMA) como agente interfacial, buscando la compatibilidad en esta mezcla. El EMA se adicionó en composiciones 1,3 y 5%. Así mismo, se estudió el efecto de este copolímero en cada uno de los componentes por separado, encontrando que existe una buena interacción entre el EMA y el COC, observando un aumento en la resistencia al impacto del COC. El estudio térmico confirmó la inmiscibilidad de la mezcla presentando dos temperaturas de transición vítrea con el mismo valor que los polímeros originales. Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) revelaron que el tamaño de partícula disminuyó de 4.87 a 2.62 $\mu\text{m}$  con la adición de un 5% del agente interfacial EMA a la mezcla PMMA/COC (80/20). Finalmente, se analizaron las propiedades mecánicas encontrando que la elongación y la resistencia a la tensión disminuyeron gradualmente con la adición del agente interfacial (EMA).



# Contenido

RESUMEN .....	I
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES .....	3
2.1 Polimetacrilato de metilo (PMMA).....	3
2.2 Copolímero de Olefina Cíclica .....	4
2.2.1 Mezclas de COC con Poliolefinas .....	8
2.3 Mezclas Poliméricas .....	10
2.3.1 Mezclas de Polímeros Amorfos.....	13
2.3.2 Mezclas de PMMA con Poliolefinas Mediante el uso de Copolímeros PE-MMA .....	15
3. HIPOTESIS .....	18
4. OBJETIVOS.....	19
4.1 Objetivo General.....	19
4.2 Objetivos Específicos .....	19
5. METODOLOGIA.....	20
5.1 Materiales .....	20
5.2 Procedimiento.....	20
5.2.1 Procesado y Maquinado de Probetas para Evaluación de Resistencia al Impacto y Tensión como Efecto del Contenido de Agente Interfacial en las Resinas Puras .....	20
5.2.2 Elaboración de Mezclas a Diferentes Concentraciones con Diferentes Contenidos de Copolímero EMA .....	21
5.2.3 Preparación de Probetas para Propiedades Mecánicas y SEM.....	22
5.2.4 Preparación de Probetas y Extracción de Fase Dispersa para el Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido .....	23

5.2.5 Preparación de Muestras para Microscopia Electrónica de Barrido.....	23
5.3 Caracterización .....	24
5.3.1 Resonancia Magnética Nuclear (NMR) de protón y carbono .....	24
5.3.2 Resistencia al Impacto .....	24
5.3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido .....	24
5.3.4 Análisis Dinámico Mecánico.....	25
5.3.5 Ensayos de Tensión .....	25
5.3.6 Microscopia Electrónica de Barrido .....	26
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	27
6.1 Caracterización de Materias Primas .....	27
6.1.1 Estudio de la Conformación y Composición del Copolímero de EMA. ....	27
6.2 Efecto de la Concentración de EMA en los Polímeros Puros .....	30
6.3 Estudio de las Propiedades Térmicas y Termomecánicas .....	32
6.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido .....	32
6.3.2 Análisis Dinámico Mecánico (DMA).....	35
6.4 Influencia en la Morfología y Dispersión del EMA en las Mezclas PMMA/COC ....	38
6.5 Propiedades Físico-mecánicas de las Mezclas PMMA/COC.....	42
7. CONCLUSIONES.....	47
8. REFERENCIAS .....	48

## Índice de Tablas

Tabla 1. Composiciones utilizadas en la elaboración de las diferentes mezclas.....	22
Tabla 2. Asignación de señales NMR C13.....	28
Tabla 3. Temperaturas de transición vítrea obtenidas por DCS para todas las mezclas, así como las de los polímeros puros.....	35
Tabla 4. Tg's obtenidas por DMA para todas las mezclas, así como las de los polímeros puros. ....	37
Tabla 5. Medición de diámetro de partícula en la mezcla 80/20.....	41

## Índice de Figuras

Figura 1. Clasificación de las diferentes series de COC por el monómero cíclico que contienen. <sup>19</sup> .....	6
Figura 2. Dependencia de la temperatura de transición vítrea respecto al contenido de norborneno. <sup>7</sup> .....	7
Figura 3. Imagen a, c, e, g e i muestran las micrografías STEM. Imagen b, d, f, h y j las micrografías SEM de las diferentes mezclas de LLDPE/COC. <sup>23</sup> .....	9
Figura 4. Grafica esfuerzo-deformación a la tensión de la mezcla PMMA/PC. <sup>32</sup> .....	13
Figura 5. Mezcla entre PC/PS (70/30) con un copolímero SEBS-g-PC. Las barras grises representan la resistencia a la tensión, barras blancas la elongación y los puntos el módulo de Young. Chevalier et al <sup>46</sup> .....	15
Figura 6. Comportamiento al rayado del PMMA, PE, PE/PMMA (70/30) y PE/PMMA/PEgPMMA (70/30/1). <sup>12</sup> .....	16
Figura 7. Espectro NMR de protón del copolímero EMA. ....	28
Figura 8. Espectro NMR de <sup>13</sup> C del copolímero de EMA.....	29
Figura 9. Termograma DSC de copolímero de EMA, con Tg indicadas. ....	30
Figura 10. Efecto del contenido del EMA sobre la resistencia al impacto en los polímeros puros a diferentes concentraciones. a) PMMA/EMA y b) COC/EMA. ....	31
Figura 11. Diagrama esfuerzo-deformación obtenido en el ensayo de tensión, donde a) presenta el comportamiento del PMMA con diferentes contenidos de EMA y b) presenta el comportamiento del COC con diferentes contenidos de EMA. ....	32

Figura 12. Termograma DSC para el copolímero de olefina cíclica y el polimetilmetacrilato .....	33
Figura 13. Termograma DCS de la mezcla PMMA/COC a diferentes composiciones. ....	34
Figura 14. Termograma DMA, donde se grafica el módulo de almacenamiento y módulo de pérdida de los polímeros puros.....	36
Figura 15. Grafica de módulo de perdida vs temperatura para la composición 80/20.....	38
Figura 16. Micrografías de la mezcla 60/40 con la fase de COC extraída mediante un solvente a diferentes magnificaciones. ....	39
Figura 17. Micrografias de la mezcla 60/40. Las micrografías a y c pertenecen a composición 60/40 y las micrografías b y de pertenecen a la composición 60/40/1.....	40
Figura 18. Micrografias de superficie microtomada, composición 80/20, a) sin, b) con 5% de copolímero de EMA.....	41
Figura 19. Diagrama esfuerzo deformación para la tensión de los polímeros puros.....	42
Figura 20. Diagrama esfuerzo deformación, de las mezclas 90/10 y 80/20 con diferentes contenidos de EMA. ....	43
Figura 21. Módulo de Young de las diferentes mezclas vinarias respecto al de los polímeros puros. ....	44
Figura 22. Modulo de Young vs contenido de copolimero. a)60/40, b)70/30, c)80/20 y d)90/10.....	45

# 1. INTRODUCCIÓN

La elaboración de mezclas poliméricas ha sido una aplicación que ha venido en aumento ya que esta permite ahorrar tiempos de desarrollo que lleva la síntesis de nuevos productos. Además, ha sido una alternativa atractiva tanto científica como industrialmente, el uso de estas ha permitido combinar alta tenacidad y rigidez de polímeros en un material, mejorar la procesabilidad de los polímeros, mejorar la estabilidad dimensional y temperatura de deflexión mediante la adición de un polímero de alta Tg, mejorar propiedades barreras, dilución de resinas de alto costo con polímeros comoditi y también estas han permitido el reciclado de diferentes resinas.<sup>1</sup>

El polimetacrilato de metilo (PMMA) es un polímero de ingeniería amorfo que cuenta con excelentes propiedades mecánicas y facilidad de procesado, buena transparencia, fácil moldeo, resistencia a la intemperie y a los rayos ultravioleta<sup>2-5</sup>, por su parte los copolímeros de olefina cíclica (COC) son una nueva clase de polímeros a base de co-monómeros de olefinas cíclicas y etileno, los cuales poseen alta claridad óptica, baja contracción, baja absorción de humedad, y baja birrefringencia.<sup>6-8</sup>

Como fue antes mencionado, las mezclas de polímeros han sido una alternativa con un alto interés científico e industrial pues se pueden obtener materiales con propiedades deseadas, en menos tiempo, ajustar la composición según requerimientos y también se pueden disminuir costos al diluir resinas costosas. Sin embargo, por lo general, las mezclas de diferentes polímeros presentan morfologías heterogéneas con una fase dispersa gruesa y, por lo tanto, propiedades pobres. Esto se debe a su inmiscibilidad, debido principalmente al gran tamaño de las cadenas de polímero.<sup>1</sup>

Para el caso del PMMA y el COC, ambos polímeros son amorfos y altamente transparentes, sin embargo, la estructura con la que cuenta cada uno sugiere una inmiscibilidad entre estos. Existen estudios de mezclas entre el PMMA y poliolefinas<sup>9-12</sup>, en los cuales es reportada la inmiscibilidad entre poliolefinas y el PMMA.

Una de las estrategias básicas para el control de la estabilidad de una mezcla inmiscible es el proceso de compatibilización física el cual consiste en la adición de un tercer componente, en su mayoría copolímeros de bloque o injerto los cuales se ubican en la interfase polímero-

polímero reduciendo la tensión interfacial, aumentando la adhesión y permitiendo una mejor dispersión de la mezcla.<sup>1</sup>

En la literatura se han reportado publicaciones recientes de mezclas entre el polietileno de baja densidad (LLDPE) y el PMMA<sup>11</sup>, así como mezclas entre el polietileno de alta densidad (HDPE) y el PMMA<sup>12</sup> donde se documenta la mejora en propiedades de los productos obtenidos por la participación de los compatibilizantes a base de un copolímero de polietileno injertado con polimetilmetacrilato (PE-g-PMMA) y un copolímero tribloque de polimetilmetacrilato-polietileno (PMMA-b-PE-b-PMMA) respectivamente; en donde la presencia del compatibilizante redujo el tamaño medio de gota de PMMA; además, las mezclas compatibilizadas exhibieron mejoras significativas en el módulo elástico, la dureza, la resistencia a la fluencia y la resistencia al rayado en comparación con las mezclas binarias. En este trabajo se propone la investigación del efecto de un copolímero de etilen metil acrilato (EMA) como compatibilizador de la mezcla PMMA/COC. El copolímero de EMA o agente interfacial será incorporado a diferentes concentraciones. Las propiedades térmicas, mecánicas, así como la microestructura serán investigadas.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Polimetacrilato de metilo (PMMA).

El PMMA es un polímero termoplástico de naturaleza amorfa que manifiesta excelentes propiedades mecánicas y facilidad de procesado.

Este material ha venido a sustituir al vidrio en algunas aplicaciones debido a que es más ligero, cuenta con una mejor transparencia y alta resistencia al impacto. En comparación con otros polímeros amorfos se diferencia especialmente por su mejor transparencia, fácil moldeo, su posible reparación en caso de cualquier raya superficial y resistencia a la intemperie y a los rayos ultravioleta, esta característica lo destaca frente al policarbonato y poliestireno pues no tiene un envejecimiento apreciable.

El PMMA fue descubierto a principios de 1930 por los químicos británicos Rowland Hill y John Crawford en Imperial Chemical Industries en Inglaterra, quienes registraron a este producto bajo la marca registrada Perspex. Al mismo tiempo, en Alemania el químico Otto Röhm de Rohm intentó producir vidrio de seguridad mediante la polimerización de metacrilato de metilo entre dos capas de vidrio. El polímero se separó del vidrio como una lámina de plástico transparente, que Röhm dio el nombre de Plexiglas. Ambos, Perspex y Plexiglas se comercializaron a finales de 1930. En los Estados Unidos, E.I. Du Pont de Nemours & Company introdujo posteriormente su propio producto bajo la marca Lucite.

La primera aplicación importante del plástico nuevo ocurrió durante la Segunda Guerra Mundial, cuando el PMMA se utilizó en ventanas de avión y copas de burbujas para torretas de armas, después de la guerra este material obtuvo muchas aplicaciones.<sup>2</sup>

Es considerado un polímero de ingeniería de bajo costo, versátil y ampliamente utilizado en la fabricación de enseres domésticos debido a su claridad, naturaleza vítrea, rigidez estructural, fácilmente moldeable y excelentes propiedades ópticas.

Por mencionar algunas otras aplicaciones como cristales, vitrinas, fibras ópticas, prótesis de odontología, reflectores, letreros luminosos, también es un material muy utilizado en el área médica principalmente en el área de la ortodoncia como material para bases dentales, prótesis y sellante de fisuras dentales.<sup>2-5</sup>

Los métodos más comunes de obtención del PMMA<sup>13,14</sup> son; la polimerización en emulsión, polimerización en solución, polimerización en suspensión y polimerización a granel o en masa. Generalmente la iniciación de la polimerización es mediante radicales libres, el PMMA producido por polimerización de radicales libres es atáctico y completamente amorfo.

El polimetilmetacrilato o plexiglás es un polímero vinílico el cuales formado por polimerización vinílica de radicales libres a partir del monómero metil metacrilato.



El esquema de reacción sigue los cuatro pasos básicos de la polimerización por radicales libres:

- 1.-Iniciación, en donde implica la formación de radicales libres a partir de una especie iniciadora.
- 2.-Propagación, posteriormente a la iniciación se da la reacción del radical libre con el monómero para formar una especie de monómero radical y la posterior propagación mediante la adición repetida de monómero a la cadena radical creciente.
- 3.-Transferencia de cadena.
- 4.- Terminación, la polimerización finaliza mediante una reacción radical-radical mediante acoplamiento o desproporción.

## 2.2 Copolímero de Olefina Cíclica.

Los copolímeros de olefina cíclica comprenden una de las nuevas clases de polímeros a base de co-monómeros de olefinas cíclicas y etileno. Debido a las unidades de olefinas cíclicas voluminosos al azar o alternadas unidas a la cadena principal del polímero, el copolímero se manifiesta en su estado amorfo y muestra propiedades como alta temperatura de transición



vítrea, alta claridad óptica, baja contracción, baja absorción de humedad, y baja birrefringencia.<sup>6-8</sup>

El COC es una clase relativamente nueva de polímeros olefínicos, aunque su descubrimiento se dio alrededor de 1973 estas no eran comercializadas debido a su alto costo de producción, no fue hasta 1990 que tras el descubrimiento de la catálisis de metallocenos se redujo el costo del proceso y en septiembre del 2000 comenzó la primera planta de COC basada en metalloceno en Oberhausen Alemania.<sup>16</sup>

Los COC pertenecen a la familia de las olefinas por contener solamente átomos de carbono e hidrogeno en su estructura, a pesar de esto los COC compiten con el policarbonato (PC) y PMMA en aplicaciones en las cuales se requieren plásticos transparentes con resistencia a temperaturas relativamente altas.<sup>17</sup>

Principalmente los COC son utilizados en aplicaciones que requieren una claridad similar a la del vidrio, incluyendo lentes, frascos, monitores, dispositivos médicos y embalaje.

Existen diversos tipos de copolímeros en la familia de los COC diferenciados por el tipo de co-monómeros cíclicos y por sus métodos de polimerización.

La temperatura de transición vítrea de este copolímero puede ir desde 33 a 180°C, y ésta va a depender de la proporción de co-monómero cíclico presente.<sup>18</sup>

Ju Young Shin et al.<sup>19</sup> describen en sus estudios, la relación que existe entre la microestructura y las propiedades físicas de las cicloolefinas.

Según su microestructura los copolímeros de olefina cíclica se dividen en 4 series (A-D) descritos en la Figura 1, donde se pueden apreciar los diferentes grupos sustituyentes.

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó un COC del tipo D.

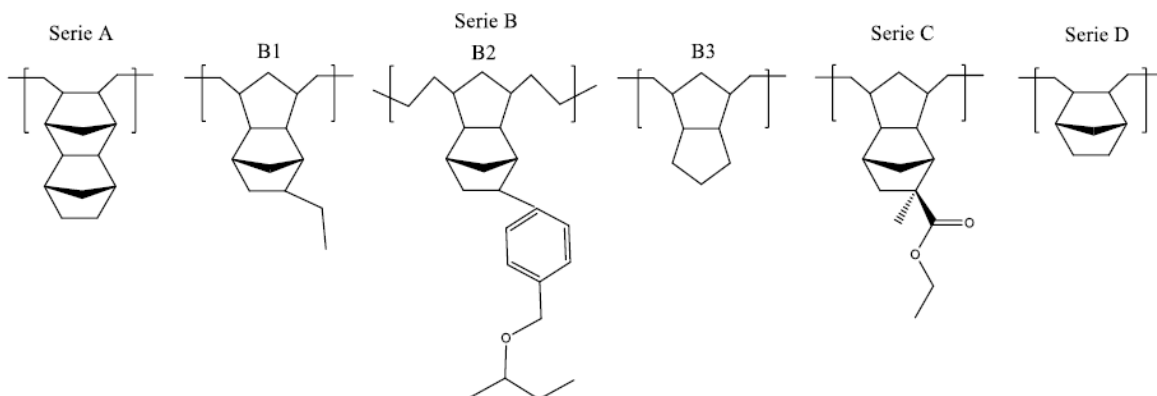
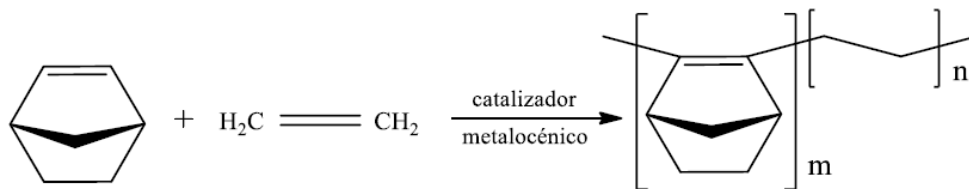


Figura 1. Clasificación de las diferentes series de COC por el monómero cíclico que contienen.<sup>19</sup>

Varios autores <sup>8,19-21</sup> estudiaron la relación entre la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de cada una de las series de copolímeros de olefina cíclica y el contenido de comonómero cíclico, observaron que la  $T_g$  depende en gran medida de la voluminosidad del comonómero utilizado, así como, de la concentración de este, encontrando que el aumento de las unidades de comonómero aumenta la  $T_g$  y la rigidez del copolímero. Analizaron también las características superficiales y los copolímeros que contienen grupos éster o éter, mostrando una alta energía superficial mientras que los copolímeros de la serie A y D muestran valores muy similares a los del polietileno.

Como ya fue mencionado los COC manifiestan una estructura amorfa por lo cual no presentan un punto de fusión, en su lugar se ablandan por encima de la  $T_g$  comportándose más como un fluido a medida que la temperatura se incrementa.

Los COC “Topas<sup>®</sup>” son un copolímero amorfo y transparente, basado en la polimerización de etileno y norborneno con catalizadores de metalloceno como se muestra en la siguiente reacción.



El perfil de propiedades de estas resinas puede variar en un amplio intervalo mediante el ajuste de la estructura química durante la polimerización.

Estos materiales presentan una combinación única de propiedades en las que se incluye alta transparencia y brillo, excelente barrera al aroma y humedad, alta rigidez y resistencia, fácil procesado por extrusión y termoformado, biocompatibilidad y resistencia química.

Las propiedades térmicas de estas resinas dependerán prácticamente del contenido de norborneno en la cadena principal, ya que el norborneno es más voluminoso que el etileno y tiene una estructura cíclica que lo hace más rígido.<sup>7,17,22</sup>

En la Figura 2 se muestra una gráfica de la temperatura de transición vítrea de algunas resinas Topas en función del contenido de norborneno las cuales varían ente 65 y 178°C.

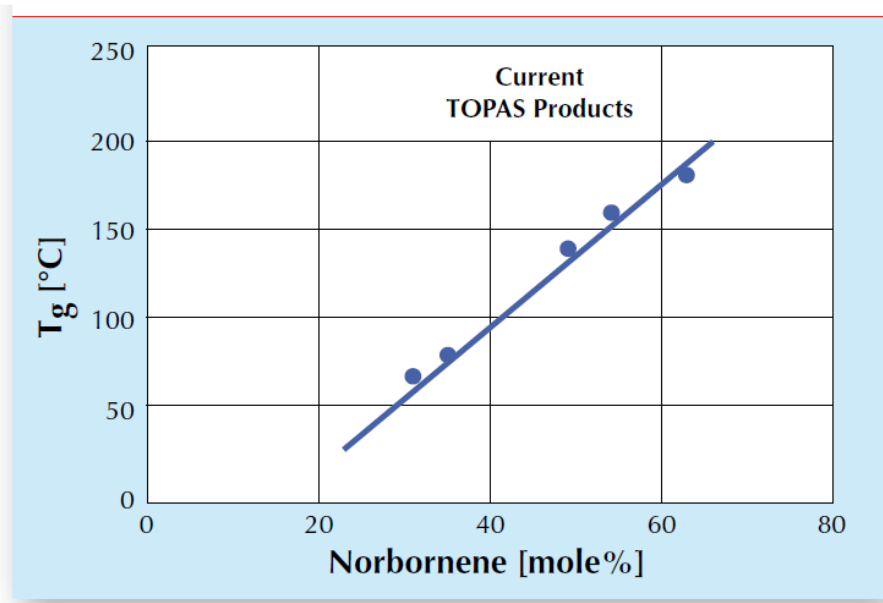


Figura 2. Dependencia de la temperatura de transición vítrea respecto al contenido de norborneno.<sup>7</sup>

Las resinas de COC pueden ser diluidas con un 10% de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) sin comprometer el rendimiento de manera significativa, satisfaciendo así la mayoría de las necesidades en sus aplicaciones. Los grados de COC más comúnmente extruidas en película y que se utilizan en películas multicapas, son Topas 9506F-04 (T<sub>g</sub>: 65 °C) y Topas 8007F-400 (T<sub>g</sub>: 78 °C). Los grados de mayor T<sub>g</sub>, son utilizados en su mayor parte para productos especiales o para mejorar la resistencia al calor de la película

### 2.2.1 Mezclas de COC con Poliolefinas

Debido al carácter olefinico que presentan los COC, se ha reportado recientemente en la literatura algunos estudios donde se han analizado mezclas de COC con diferentes poliolefinas<sup>23-30</sup>, en los que se ha especulado que tales mezclas presenten cierta compatibilidad sin necesidad de utilizar algún método de compatibilización. Principalmente se han enfocado a que el COC confiera a las mezclas una mayor rigidez, mejores propiedades barreras, y mayor resistencia al rayado.

En 2003 M. Slouf et al.<sup>24</sup> estudiaron la morfología de fases en una mezcla entre el polipropileno (PP) y COC en seis diferentes composiciones (90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 y 25/75% en peso) observando en sus resultados, que todas las composiciones formaban una morfología fibrosa en dirección del flujo de inyección, y actuando estas como un refuerzo, incrementándose el módulo elástico conforme aumentaba el contenido de COC en la mezcla. Un estudio muy similar fue realizado por A. Pregorati<sup>25</sup> donde de igual forma estudio la mezcla PP/COC obteniendo una morfología fibrilar, en este estudio encontraron que en mezclas con una fracción volumen menor a 0.04 la morfología mostrada era fibrilar, mientras que fracciones mayores a esta composición formaban una fase co-continua. Estos autores observaron también que la formación de una morfología fibrosa originaba un aumento en la resistencia a la tensión de las mezclas.

Por otro lado J. Kolarik et al.<sup>26</sup> realizaron mezclas de HDPE/COC en un mezclador interno. La adhesión interfacial en las mezclas de HDPE / COC es lo suficientemente fuerte como para transmitir el esfuerzo a la tensión hasta el punto de ruptura. Mas tarde T. Vakova et al.<sup>28</sup>, estudiaron la misma mezcla, promoviendo la formación de una morfología fibrosa mediante moldeo por inyección, mostraron que la adhesión interfacial es inusualmente alta e indica la miscibilidad parcial de los componentes. La fuerte interfaz HDPE / COC combinada con morfología fibrosa COC conduce a efectos sinérgicos

Mas tarde los estudios realizados por Dorigato et al<sup>23</sup> evidenciaron mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) que a nivel cualitativo existe una adhesión interfacial entre el LLDPE y el COC.

En la Figura 3 se muestran las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (STEM) y SEM de las mezclas LLDPE/COC donde el componente oscuro corresponde a las COC y el componente claro al LLDPE.

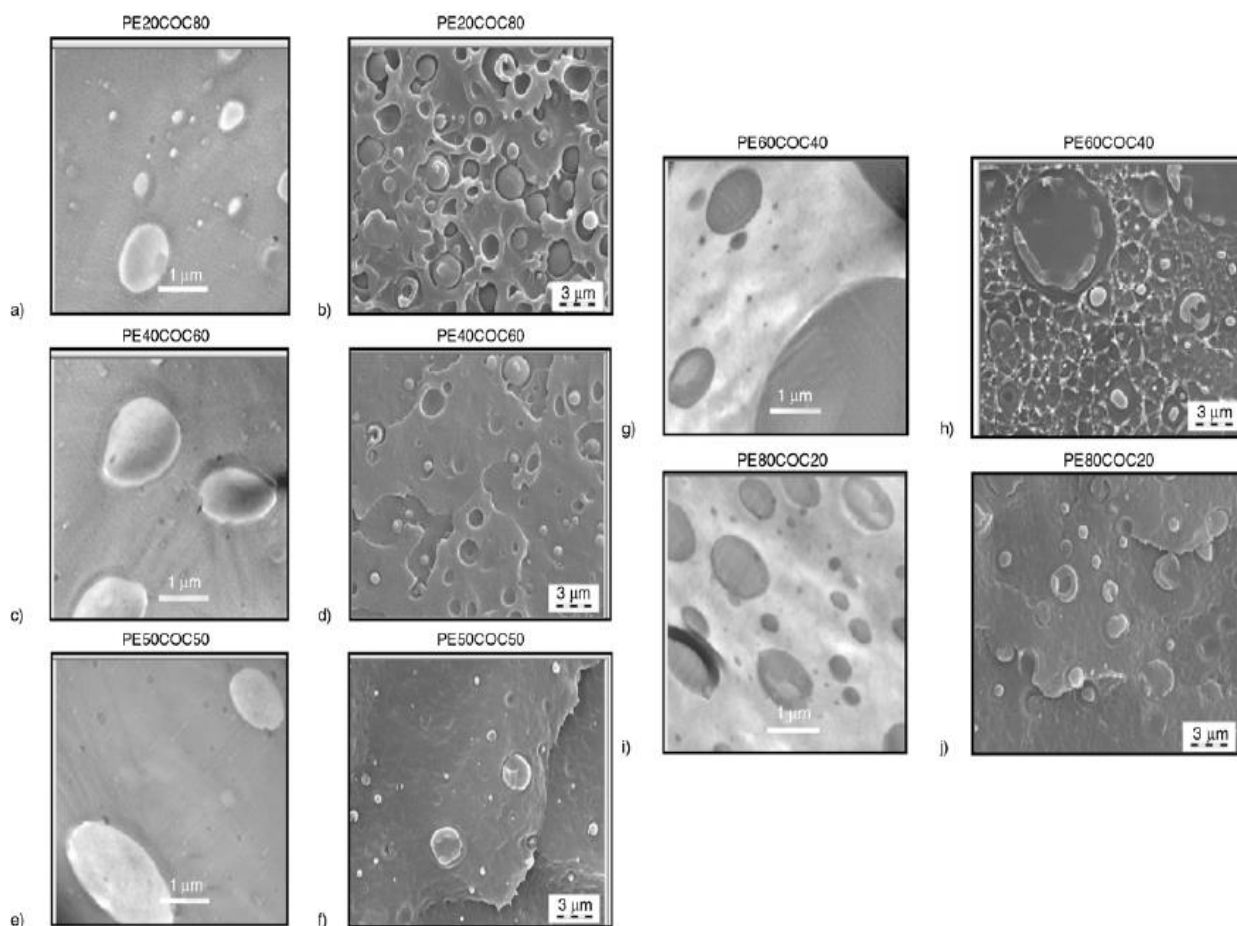


Figura 3. Imagen a, c, e, g e i muestran las micrografías STEM. Imagen b, d, f, h y j las micrografías SEM de las diferentes mezclas de LLDPE/COC.<sup>23</sup>

Al revisar los autores la muestra LLDPE/COC (20/80), reportaron que el LLDPE se dispersaba bien en el COC en forma de micro esferas, además, al revisar las micrografías SEM de las mezclas PE/COC (40/60), PE/COC(50/50), PE/COC(60/40) y PE/COC(80/20) infirieron que existe una alta adhesión interfacial entre los componentes, atribuyendo esto a que la fractura se propaga a menudo a través de las partículas de la fase minoritaria y no a lo largo de la interfase LLDPE / COC debido a una incorporación parcial de los segmentos de etileno de COC en la fase LLDPE. Adicionalmente reportaron que, al incorporar el COC al

PE, la mezcla manifestaba un relevante incremento a la resistencia a la degradación térmica, en atmosfera oxidativa y observaron también que, al incrementar la fracción de COC en la mezcla se presentaba un aumento en el módulo elástico y una disminución en la deformación a la rotura.

### 2.3 Mezclas Poliméricas

El interés por desarrollar nuevos materiales ha dado lugar a la realización de mezclas poliméricas ya sea entre dos polímeros o más. El desarrollo de mezclas poliméricas ha venido en aumento ya que estas dan la oportunidad de proporcionar las propiedades específicas, disminuir los costos al diluir resinas de especialidad o de ingeniería con alguna resina de menor costo, mejorar la procesabilidad, reciclar y desarrollar materiales nuevos.<sup>1</sup>

Termodinámicamente, las mezclas poliméricas se pueden clasificar en miscibles e inmiscibles de acuerdo a la energía libre de Gibbs, descrita en la siguiente ecuación:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Donde  $\Delta G_m$ , es la variación de la energía libre de Gibbs;  $\Delta H_m$  es la variación de la entalpía, asociada a las interacciones entre los componentes; y  $\Delta S_m$  la variación de la entropía, que es el número de arreglos que puede adoptar el sistema.

Cuando una mezcla sea miscible la energía libre de Gibbs debe ser menor a cero ( $\Delta G_m < 0$ ), caso contrario en una mezcla inmiscible la energía libre de Gibbs será mayor a cero ( $\Delta G_m > 0$ ) con esto se explica que la mayoría de las mezclas poliméricas sean inmiscibles ya que los polímeros al ser moléculas muy grandes tienen una entropía muy baja.<sup>1,31</sup>

Un ejemplo de mezcla miscible fue la estudiada por Manasvi Dixit et al.<sup>32</sup> quienes trabajaron con una mezcla de PC/PMMA, dicha mezcla fue preparada en una solución de tetrahidrofurano (THF). Se apoyaron en técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis dinámico mecánico (DMA), SEM y ensayos mecánicos para estudiar el comportamiento de la mezcla en un rango de composiciones del 25, 50 y 75% en peso de PC. Por medio de las técnicas mencionadas, analizaron el comportamiento de la Tg, y encontraron la existencia de un solo valor de Tg a lo largo de las composiciones, tomando en cuenta esto,

determinaron que el sistema es miscible, ensayos de tensión fueron realizados y encontraron que el módulo y la resistencia de las mezclas PMMA/PC sigue un comportamiento sinérgico.

Como fue mencionado anteriormente, la mayoría de los polímeros forman mezclas inmiscibles en las cuales las dos fases presentan una morfología heterogénea y existe una pérdida de las propiedades mecánicas respecto a los polímeros puros.<sup>1,33-37</sup> Generalmente el resultado de estas mezclas sin la aplicación de alguna técnica especial no tiene aplicación específica. Dentro de las mezclas inmiscibles existen otras clasificaciones como son las *mezclas compatibles*, las cuales presentan una fase finamente dispersa y buena adhesión, normalmente homogéneas a nivel macroscópico. Las *mezclas incompatibles*, las cuales tienen una marcada separación de fases y generalmente ninguna utilidad y por último están las *mezclas compatibilizadas* en las que por medio de la aplicación de una estrategia de compatibilización se busca la disminución de la tensión interfacial entre las dos fases, así como un aumento en la adhesión interfacial y el control de la morfología.<sup>38-43</sup>

L. A. Utracki menciona las siguientes técnicas de compatibilización :<sup>1</sup>

1. Adición de un solvente, es decir, un tercer componente, el cual sea miscible con ambas fases.
2. Adición de un copolímero el cual contenga una parte miscible con una fase y otra con la segunda.
3. Compatibilización reactiva, en la cual se agrega un copolímero el que presente interacciones químicas con una de las dos fases y miscibilidad o similitud con la otra.
4. Composición reactiva que conduce a la modificación de al menos una especie macromolecular que da lugar al desarrollo de regiones de miscibilidad local.
5. Mezcla mecanoquímica.

Una de las alternativas más utilizadas para la compatibilización, es la adición de un copolímero en bloque o injerto los cuales permiten la disminución en la tensión interfacial entre dos componentes inmiscibles, por lo cual da lugar a un aumento en el área interfacial desde la fase dispersa, además un buen compatibilizante mejora la adhesión interfacial y estabiliza la morfología inhibiendo la coalescencia.

Existe una cantidad considerable de trabajos reportados en la literatura en los cuales se ha analizado el efecto de copolímeros de injerto<sup>9-11,37,44,45</sup> y copolímeros en bloque<sup>12,34,36,47-49</sup> así como el empleo de agentes compatibilizantes. En 1993 Sakellariou et al.<sup>49</sup> estudiaron la actividad interfacial de un copolímero de policarbonato injertado con poliestireno (PC-g-PS) en mezclas PC/PS donde se encontró que el copolímero reducía la tensión interfacial y aumentaba el área interfacial de los dominios en mezclas ricas en PC y PS, además estudiaron el efecto de la cantidad de copolímero incorporado, encontrando que las muestras con un contenido superior del 8% de copolímero disminuía la eficiencia como reductor de la tensión interfacial. Esto es debido a que los agentes interfaciales están directamente relacionados con el área interfacial de la fase dispersa, por lo tanto, existe un punto en el cual hay una saturación de la interfaz de tal manera que al agregar más de la concentración crítica del copolímero, no existirán cambios favorables o por el contrario las propiedades de la mezcla se verán disminuidas.<sup>1</sup>

Por su parte Harrats et al.<sup>47</sup> en 2002 utilizaron copolímeros en bloque y tribloque de poli butadieno hidrogenado (HPB) y PS para compatibilizar una mezcla de LDPE/PS resultando mejor el copolímero en bloque, aunque la adición de ambos dio como resultado la formación de una fase dispersa fina promoviendo una buena adhesión interfacial. Mas tarde C. Guerrero et al.<sup>34</sup> seleccionaron un copolímero de etileno con un contenido de 6.5% en peso de ácido metacrílico (Surlyn) como compatibilizante en una mezcla de tereftalato de polietileno (PET) y HDPE, buscando encontrar que se presentaran interacciones específicas entre los grupos carboxílicos del ácido metacrílico y los carbonilos del PET, esperando también que los segmentos olefinicos tuvieran cierta afinidad con el HDPE. La compatibilidad fue comprobada mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) en donde los espectros de las mezclas compatibilizadas presentaron un ensanchamiento en la banda del grupo carbonilo del PET el cual es un indicativo de la formación de puentes de hidrogeno.

Como técnica de respaldo para confirmar la existencia de compatibilidad entre los polímeros, analizaron las gráficas de torque de las mezclas, presentándose un aumento en torque entre las mezclas compatibilizadas respecto a las no compatibilizadas, lo cual soporta un aumento en la viscosidad por interacción entre las dos fases.



### 2.3.1 Mezclas de Polímeros Amorfos

Ha sido de interés entre los investigadores, el estudiar las propiedades de mezclas de polímeros amorfos, de tal manera que se han reportado en la literatura diversos estudios que reportan por ejemplo, la miscibilidad de la mezcla entre el PC y el PMMA<sup>32,50</sup>. Se ha reportado para este caso, que la miscibilidad de estas mezcla depende en gran medida del método de preparación, pues para mezclas preparadas por casting con tetrahidrofurano (THF) da como resultado, una morfología monofásica (homogénea), mientras que las preparadas por mezclado en fundido, se obtiene una morfología multifásica (heterogénea). La miscibilidad parcial es explicada<sup>52,53</sup>, por una interacción débil entre los anillos de fenilo del PC y los carbonilos del PMMA.

Paralelamente, Manasvi Dixit et al.<sup>32</sup> realizaron estudios en donde se prepararon mezclas de PMMA con PC, obtenidas mediante el método de casting en THF. Mediante estudios de DMA y DCS comprobaron la existencia de una sola temperatura de transición vítrea.

El estudio de las propiedades mecánicas mediante pruebas de tensión revelo un comportamiento sinérgico al aumentar el contenido de PC en la mezcla, mostrando un aumento en el módulo y en la resistencia a la tensión como se muestra en la Figura 4.

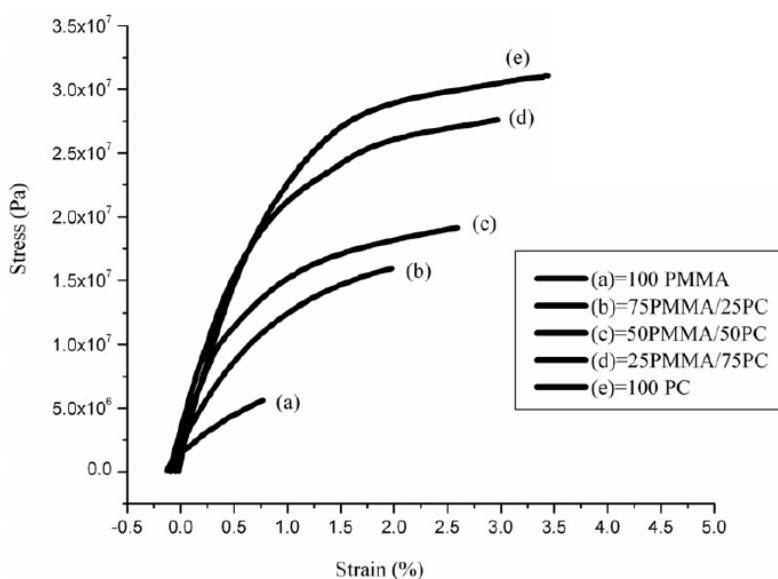


Figura 4. Grafica esfuerzo-deformación a la tensión de la mezcla PMMA/PC.<sup>32</sup>

Los resultados obtenidos en este trabajo, les permitieron concluir que el aumento en un contenido de PC en la matriz de PMMA reduce la movilidad de la cadena principal y mejorando la dureza de las mezclas de PMMA / PC.

Un estudio interesante fue el realizado por C. Chevallier et al.<sup>46</sup> en el que buscaron la compatibilización entre dos polímeros amorfos inmiscibles (PC/PS) mediante el uso de un copolímero de SEBS (estireno-etileno/butileno-estireno) injertado con policarbonato (SEBS-g-PC). Se estudió la composición 70/30 (PC/PS) con diferentes contenidos de SEBS-g-PC. Las micrografías obtenidas reflejan una mejor dispersión en la microestructura, la viscosidad compleja fue graficada respecto a la frecuencia, y se observó una disminución en ésta con el aumento de copolímero, relacionando ambas observaciones con una disminución en la tensión interfacial.

El comportamiento térmico se estudió mediante DSC en donde la Tg del PS aumentó en la mezcla con presencia de SEBS-g-PC.

Finalmente, las propiedades mecánicas fueron estudiadas. En la Figura 5 se muestran los gráficos de los valores obtenidos para resistencia a la tensión, elongación y módulo de Young. Para el caso de la resistencia a la tensión y elongación se puede apreciar que la adición del compatibilizante promueve un aumento en estas propiedades.

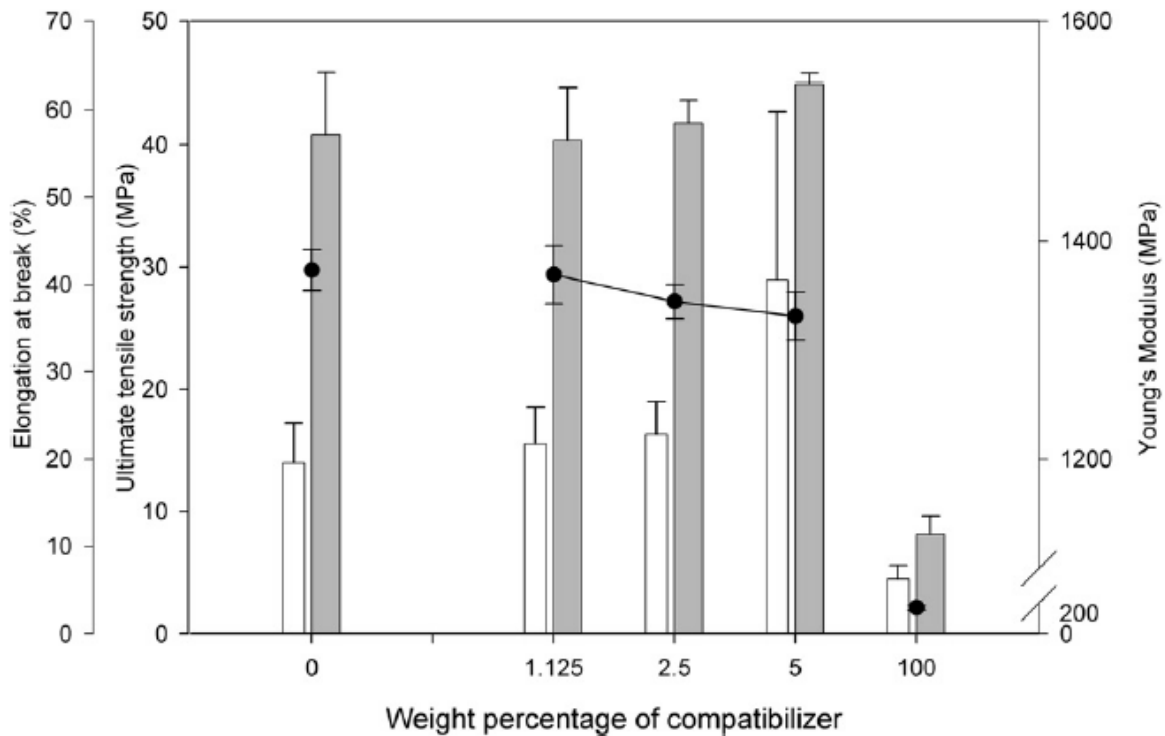


Figura 5. Mezcla entre PC/PS (70/30) con un copolímero SEBS-g-PC. Las barras grises representan la resistencia a la tensión, barras blancas la elongación y los puntos el módulo de Young. Chevalier et al <sup>46</sup>

Con lo mencionado, estos autores concluyeron un buen comportamiento como compatibilizante del SEBS-g-PC en la mezcla PC/PS.

### 2.3.2 Mezclas de PMMA con Poliolefinas Mediante el uso de Copolímeros PE-MMA

A pesar de la similitud en propiedades ya mencionada entre las COC y el PMMA, estos dos polímeros son inmiscibles pues tienen polaridades diferentes, por su parte, los copolímeros de cicloolefinas al tener en su cadena solamente enlaces C-C y C-H, se le considera un polímero no polar y por otro lado el PMMA es un polímero que posee cierta polaridad<sup>39</sup> por la presencia de grupos metacrilato de metilo a lo largo de la cadena polimérica.

Como se mencionó en la sección 2.3 uno de los métodos para aumentar la interacción entre polímeros inmiscibles, es recurrir al empleo de copolímeros como agentes compatibilizantes

los cuales están constituidos por un comonomero que interaccione con una de las fases y otro comonomero con la segunda fase.

El uso de copolímeros de injerto como compatibilizantes ofrece ventajas únicas para el estudio de las propiedades de mezclas de polímeros heterogéneos. Yuewen Xu et al.<sup>11</sup> analizaron las propiedades mecánicas y comportamiento morfológico de mezclas de PE/PMMA (70/30) mediante el empleo de un copolímero de PE injertado con PMMA (PE-g-MMA) variando el tamaño de las cadenas de PMMA injertado, teniendo estos un grado de polimerización de 6, 12 y 24( PMMA %Wt 29.6%, 45.7%, and 62.7% ), también variaron el contenido de copolímero en la mezcla (1,3 y 5 %Wt). Observaron una reducción sustancial en el tamaño de los dominios de PMMA al agregar cualquiera de los 3 copolímeros estudiados, inclusive con cantidades menores al 1%. Además, las mezclas compatibilizadas exhiben mejoras significativas en el módulo de elasticidad, límite elástico, y resistencia al rayado en comparación con las mezclas binarias como se muestra en la Figura 6, donde se observa el comportamiento propuesto de cómo actúa el copolímero en la matriz. Encontrando que el copolímero que mejor desempeño mostro fue el que tenía un grado de polimerización de 6. La mezcla en la que se obtuvo una mejor distribución, reducción en la tensión interfacial, y aumento en la adhesión fue la 70/30/5 con dicho copolímero.

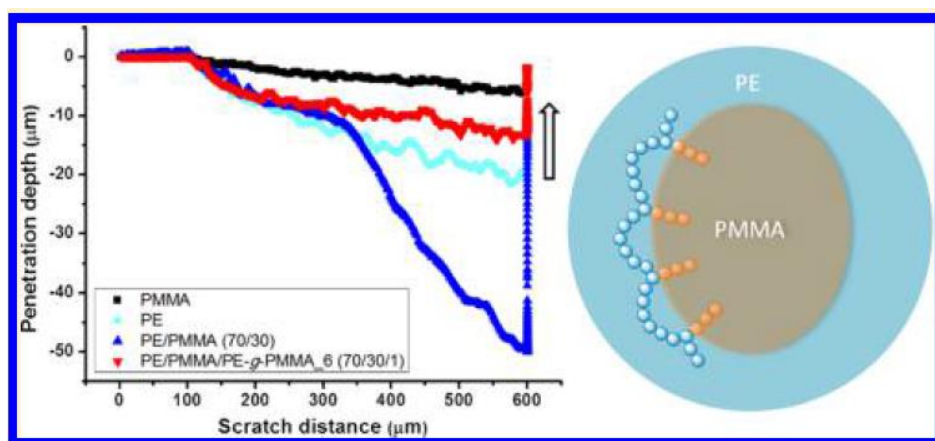


Figura 6. Comportamiento al rayado del PMMA, PE, PE/PMMA (70/30) y PE/PMMA/PEgPMMA (70/30/1).<sup>12</sup>

Otra alternativa para compatibilizar una mezcla es el uso de copolímero al azar y en bloque en los cuales los de mayor disponibilidad comercial son los primeros, pero los copolímeros en bloque tienen un mejor desempeño ya que un bloque de un comonomero interactúa con la

fase dispersa y el otro comonómero, con la matriz y al estar unidos por enlaces covalentes estos no pueden ser separados.

Se ha demostrado que el peso molecular de los bloques es un factor determinante en el comportamiento que tendrá la mezcla compatibilizada.<sup>57</sup>

Recientemente el copolímero de bloque PMMA-PE-PMMA fue utilizado para la compatibilización de PMMA con HDPE y LDPE<sup>12</sup> en donde se modificó el peso molecular de los extremos de PMMA en el compatibilizante ( $M_n = 1, 4, 12, \text{ and } 31 \text{ kg mol}^{-1}$ ) manteniendo el bloque medio de PE constante ( $M_n = 13 \text{ kg mol}^{-1}$ ). Como resultado se obtuvo una mejora significativa en modulo elástico, dureza y resistencia al rayado en comparación con mezclas sin compatibilizar, también se encontró que el copolímero más eficaz fue el de bloques con los extremos más largos debido a la transferencia de esfuerzos entre las dos fases en virtud de un mayor grado de entrelazamiento de los bloques finales de PMMA en la fase dispersa.<sup>12</sup>

### **3. HIPOTESIS**

En el presente trabajo se plantea compatibilizar una mezcla de dos polímeros amorfos, el PMMA y un COC mediante el empleo de un copolímero de EMA, esperando que este actúe como un reductor de la tensión interfacial, aumente la adhesión entre las dos fases y suprima la coalescencia.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1 Objetivo General**

Estudiar el efecto interfacial de un copolímero de EMA sobre el comportamiento morfológico, mecánico, térmico y de compatibilidad al incorporarse a una mezcla de PMMA/COC en diferentes concentraciones, bajo diferentes composiciones de EMA.

### **4.2 Objetivos Específicos**

- Estudiar el efecto de la composición de la mezcla binaria en las propiedades térmicas respecto a los materiales puros.
- Estudiar el efecto de la presencia del copolímero EMA en cada polímero en forma individual.
- Estudiar el efecto del copolímero EMA como agente interfacial en las propiedades térmicas, morfología y propiedades mecánicas en una mezcla PMMA/COC a diferentes composiciones.

## 5. METODOLOGIA

### 5.1 Materiales

Para la elaboración de las mezclas se utilizó PMMA identificado comercialmente como MI-7T<sup>15</sup> proporcionado por Plexiglás (grupo Arkema) con densidad de 1.15 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez (MFI) de 1.8 g/10 min (230°C/3.8 Kg). El COC utilizado fue proporcionado por TOPAS y es identificado como COC 9506f-04, grado extrusión con una transición vítrea de 65°C, una densidad de 1.01 g/cm<sup>3</sup> y un porcentaje de unidades cíclicas (norborneno) de 32%, fabricado por Advanced Polymers inc.

Como agente interfacial se utilizó un copolímero de EMA Optema TC 120 Molding con un MFI de 6.2 g/10 min y un contenido de 21.5% en peso de metil acrilato proporcionado por Exxon Mobile, comercialmente utilizado como modificador de impacto o compatibilizante en compuestos poliméricos. La conformación en bloque de dicho copolímero fue determinada en el presente trabajo a partir de resonancia magnética nuclear (NMR) de protón y carbono.

### 5.2 Procedimiento

#### 5.2.1 Procesado y Maquinado de Probetas para Evaluación de Resistencia al Impacto y Tensión como Efecto del Contenido de Agente Interfacial en las Resinas Puras

Como estudio preliminar y con la finalidad de conocer el efecto del agente interfacial (EMA) en cada una de las resinas, se prepararon en un mezclador interno Intelli-Torque Plastic-Corder marca Brabender mezclas de PMMA/EMA y COC/EMA con una composición en peso de 100, 95/5, 90/10 y 85/15.

El mezclador cuenta con una cámara de 70cm<sup>3</sup>, los rotores utilizados para la realización de las mezclas fueron del tipo “CAM”. La temperatura de procesado fue de 210°C para todas las composiciones y la velocidad de mezclado fue de 100 rpm por un tiempo de 10 min.

De las mezclas obtenidas en el mezclador interno se prepararon placas de 3mm de espesor por compresión a una temperatura de 210°C.



Para la elaboración de estas, el material sólido se colocó en las placas de acero precalentadas y se cerraron las prensas sin presión durante 1 minuto para dar tiempo a que el material se fundiera por completo, pasado este tiempo, se aplicó presión lentamente hasta llegar a 3 toneladas, alcanzadas las 3 toneladas se dejó 3 minutos, una vez transcurrido este tiempo se retiró la presión y las placas se trasladaron a una prensa de enfriamiento la cual se encuentra a temperatura ambiente aplicando una presión de 15 toneladas durante 5 minutos para enfriar por completo el material.

Con las placas obtenidas se maquinaron las probetas para evaluar la resistencia al impacto con las características indicadas en la norma ASTM D256, de igual forma, de estas placas se maquinaron las probetas para el ensayo de tensión según la norma ASTM D638.

### **5.2.2 Elaboración de Mezclas a Diferentes Concentraciones con Diferentes Contenidos de Copolímero EMA**

Con el fin de estudiar el comportamiento de la mezcla PMMA/COC y el efecto del copolímero EMA en estas, se procesaron diferentes mezclas binarias (PMMA/COC y ternarias PMMA/COC/EMA) en un mezclador interno Intelli-Torque Plastic-Corder.

En la Tabla 1 se muestran las diferentes composiciones que se procesaron en la primera etapa incluyendo los materiales puros.

Previo a la elaboración de las mezclas, las resinas fueron secadas en una estufa a 60°C por 7 hrs. evitando así el contenido de humedad en ellas, una vez secados los materiales, se pesaron las cantidades correspondientes al porcentaje en peso mencionado en la Tabla 1. La cantidad total tanto de las mezclas binarias como ternarias fue de 60 gr, una vez secadas las resinas, se procedió a un mezclado físico para su posterior mezclado en fundido en la cámara de mezclado interno. Para esta etapa, todas las mezclas se procesaron bajo las mismas condiciones; el equipo se calentó a una temperatura de 210°C, alcanzada esta temperatura se encendieron los rotores a 100 rpm. Posteriormente al tenerse estable la temperatura se añadió cada componente de la mezcla previamente mezclado en físico. La temperatura y torque fue registrado durante el tiempo de mezclado, el cual fue de 15 minutos, al paso de este tiempo el equipo es detenido y la mezcla fue retirada y enfriada a temperatura ambiente.

posteriormente estas mezclas ya solidificadas, se procedió a la molienda de estas a temperatura ambiente en un molino de cuchillas.

*Tabla 1. Composiciones utilizadas en la elaboración de las diferentes mezclas.*

<b>PMMA (%Wt)</b>	<b>COC (%Wt)</b>	<b>EMA (phr)</b>
100	0	0
0	100	0
90	10	0
90	10	1
90	10	3
90	10	5
80	20	0
80	20	1
80	20	3
80	20	5
70	30	0
70	30	1
70	30	3
70	30	5
60	40	0
60	40	1
60	40	3
60	40	5

### **5.2.3 Preparación de Probetas para Propiedades Mecánicas y SEM.**

Para las pruebas de flexión, tensión, así como SEM de la segunda etapa, se inyectaron probetas de barra y del tipo hueso de perro en una micro moldeadora de inyección Xplore, esta trabaja en complemento con un micro mezclador cónico de doble tornillo.

En esta etapa se pesaron y secaron 30 gr de las mezclas ya molidas para ser procesadas en el micro mezclador a una temperatura de 210°C a 60rpm durante 5 min, este tiempo es el suficiente para fundir por completo las mezclas, una vez transcurrido el tiempo el material se deposita en una cámara de inyección desmontable que cuenta con calentamiento eléctrico el cual se mantuvo a 210°C para mantener el material fundido. Esta cámara se acopla a la micro inyectora en donde el material es inyectado a un molde cónico con un embolo deslizado por aire comprimido a una presión de 12 bar y un tiempo de sostenimiento de 10 segundos.

Las probetas obtenidas para el ensayo de tensión presentaron un ancho de 3.3 mm y un espesor de 3.24 mm.

#### **5.2.4 Preparación de Probetas y Extracción de Fase Dispersa para el Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido**

Al desconocer si existiría un contraste entre las dos fases se llevó a cabo una prueba preliminar realizando la extracción de uno de los componentes de la mezcla con el fin de poder observar el tamaño de los dominios y la dispersión de las fases.

Primero se realizó una fractura criogénica a 2 probetas para evitar la deformación plástica en estas, para esta prueba se seleccionaron las mezclas con composición 60/40 (PMMA/COC) y 60/40/5 (PMMA/COC/EMA) debido a que esta composición cuenta con un mayor contenido de COC siendo esta, la fase que interesa extraer. Después de la fractura se conservaron las dos partes resultantes y una de estas se utilizó para la extracción.

Para la extracción se seleccionó un solvente con parámetro de solubilidad similar al del copolímero de olefina cíclica y distinto al del PMMA. El solvente seleccionado fue el heptano en el cual se introdujo la muestra después de la fractura criogénica a temperatura ambiente durante 24 horas con agitación constante. Estas muestras fueron preparadas y analizadas en un el microscopio electrónico mencionado en la sección de caracterización.

#### **5.2.5 Preparación de Muestras para Microscopia Electrónica de Barrido**

De las probetas inyectadas en la micro moldeadora de inyección, se cortaron muestras de aproximadamente 1cm x 1.5cm x 0.3cm con el fin de obtener una superficie plana y evitar una deformación plástica; se les realizaron cortes en un ultramicrotomo criogénico Leica EMFCS a cada muestra y se conservó la muestra ya pulida. Posteriormente fueron recubiertas con Au-Pd para ser observadas por SEM.

## **5.3 Caracterización**

### **5.3.1 Resonancia Magnética Nuclear (NMR) de protón y carbono**

Como herramienta para determinar la estructura y composición del copolímero EMA se realizó un estudio por resonancia magnética nuclear de protón y carbono en un equipo BRUKER AVANCE III. La microestructura se utiliza para describir las estructuras de las unidades repetitivas específicas, y su secuenciación, la composición media, la distribución de composición y las longitudes de secuencia de número de adición de monómero <sup>44-46</sup>, para el caso de este estudio es importante conocer la composición y conformación de las unidades pues de esto depende la interacción que éste pueda tener con los polímeros por separado.

Para el análisis de protón se disolvieron 5mg del copolímero en 0.5 ml de cloroformo deuterado en un tubo de NMR, calentando a 55°C para promover su disolución. Para la resonancia magnética de carbono de igual forma en un tubo de NMR se disolvieron 40mg de copolímero en 0.6ml de cloroformo deuterado y se calentó a 55°C para promover la disolución.

### **5.3.2 Resistencia al Impacto**

Para evaluar el efecto del copolímero en cada una de las resinas en forma individual, se realizaron pruebas de impacto Izod de acuerdo con la norma ASTM D256 -10 para materiales rígidos en un probador de impacto Izod y Charpy con indicador digital. Previamente al ensayo las muestras fueron acondicionadas en un cuarto de temperatura a 23°C y una humedad relativa del 50%. También se realizó una muesca a todas las muestras para así promover el punto de fractura. La capacidad de péndulo y altura de péndulo fueron de 2.756 J y 60.9 cm, respectivamente.

### **5.3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido**

Se realizó un estudio de las propiedades térmicas mediante DSC para determinar las transiciones vítreas de las dos resinas puras, así como de algunas de las mezclas. Debido a que el PMMA y el COC son polímeros amorfos estos no presentaran temperatura de fusión o de cristalización. Las pruebas fueron llevadas a cabo en un equipo DSC Q200 de TA

Instruments, el análisis se llevó a cabo en atmosfera de nitrógeno con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min. La cantidad de material utilizado para la medición fue de 10±1 mg los cuales son depositados en una canastilla de aluminio y sellados a presión.

La ventana de calentamiento fue desde 0° a 150°C para todas las mezclas aplicando un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento esto con la finalidad de eliminar el historial térmico de la mezcla y ya con el segundo calentamiento poder analizar la información generada por el equipo.

#### **5.3.4 Análisis Dinámico Mecánico**

Para el análisis dinámico mecánico se utilizó un equipo Q800 de TA instruments en modo multi-frecuencia. El soporte utilizado fue simple cantiléver y las condiciones de trabajo fueron las siguientes: frecuencia 1Htz, amplitud 20µm y una rampa de calentamiento de 5°C/min desde la temperatura ambiente hasta 140°C.

#### **5.3.5 Ensayos de Tensión**

Se hicieron pruebas de resistencia a la tensión tanto de las resinas puras y de las diferentes mezclas para ver el efecto que tiene la adición del copolímero de EMA, el cambio de composiciones y las temperaturas de mezclado.

Las probetas utilizadas para el ensayo de tensión de las mezclas binarias PMMA/EMA y COC/EMA se obtuvieron mediante moldeo por compresión y corresponden a la probeta número IV marcada en la norma ASTM D 638 y las probetas utilizadas para el ensayo de tensión tanto de mezclas binarias PMMA/COC y mezclas ternarias PMMA/COC/EMA se obtuvieron mediante una micro moldeadora de inyección Xplore y corresponden a la probeta número V marcada en esta misma norma.

La prueba se realizó en una maquina universal de ensayos mecánicos Instron 4301 equipado con mordazas mecánicas para tensión. La prueba fue realizada bajo la norma ASTM D 638 para materiales semirrígidos.

### **5.3.6 Microscopia Electrónica de Barrido**

El estudio de la morfología por SEM fue utilizado para observar la distribución y dispersión de la fase dispersa (COC). Por medio de esta, se pudo hacer la comparación en el tamaño y forma de los dominios en cada una de las diferentes composiciones, así como el efecto del copolímero de EMA. Como se menciona en el apartado 5.2.4. Las muestras utilizadas fueron cortadas en un ultramicrotomo criogénico y recubiertas con una aleación oro-paladio para permitir la conducción de los electrones.

El análisis de la morfología se realizó en un microscopio electrónico FEI Quanta 200 3D con un voltaje de aceleración de 15 Kv.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 Caracterización de Materias Primas

#### 6.1.1 Estudio de la Conformación y Composición del Copolímero de EMA.

Se realizó NMR de protón y carbón al copolímero de EMA para conocer su conformación, debido a que esta información no es proporcionada por el proveedor y es importante para el desarrollo del trabajo conocer si se trata de un copolímero en bloque, injerto o random.

En la Figura 7 se muestra el espectro de protón obtenido para el copolímero de EMA; la asignación de señales fue hecha en base a tablas de desplazamientos químicos asignados por R. M. Silverstein et al.<sup>58</sup> y C. Pouchert et al.<sup>59</sup>. Las señales 1 y 2 se encuentran sobrelapadas y presentan un desplazamiento de 1.25ppm correspondiente a los metilenos de los bloques de etileno, la señal 3 a 1.4 ppm corresponde al metileno de los bloques de metil acrilato, la señal encontrada a 165 ppm corresponde a el metino del metil acrilato y, por último, la señal a 3.7 corresponde al metilo adjunto a un oxígeno del éster del metil acrilato. La señal a 7.3 corresponde al cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ).

Para corroborar lo obtenido<sup>54-56</sup> por NMR de protón, se realizó NMR de  $^{13}\text{C}$ , el espectro obtenido es mostrado en la Figura 8, la asignación de señales e integraciones correspondientes a esta figura se reportan en la Tabla 2.

Se puede observar en este espectro que las señales 1 y 2 están solapadas y corresponden a los metilenos del bloque de etileno del copolímero. La señal 5 (177ppm) corresponde al carbonilo del homopolímero de metil acrilato de acuerdo a lo reportado por A.R. Lim et al.<sup>55</sup>, las señales de menor intensidad a 178 ppm y por debajo de 176 ppm indican aleatoriedad es decir incorporación de etileno en bloques de metilacrilato, de igual forma las señales 4 y 6 fueron comparadas, correspondiendo a las mencionadas por A.R. Lim et al.<sup>55</sup> confirmando los desplazamientos para el homopolímero de metil acrilato.

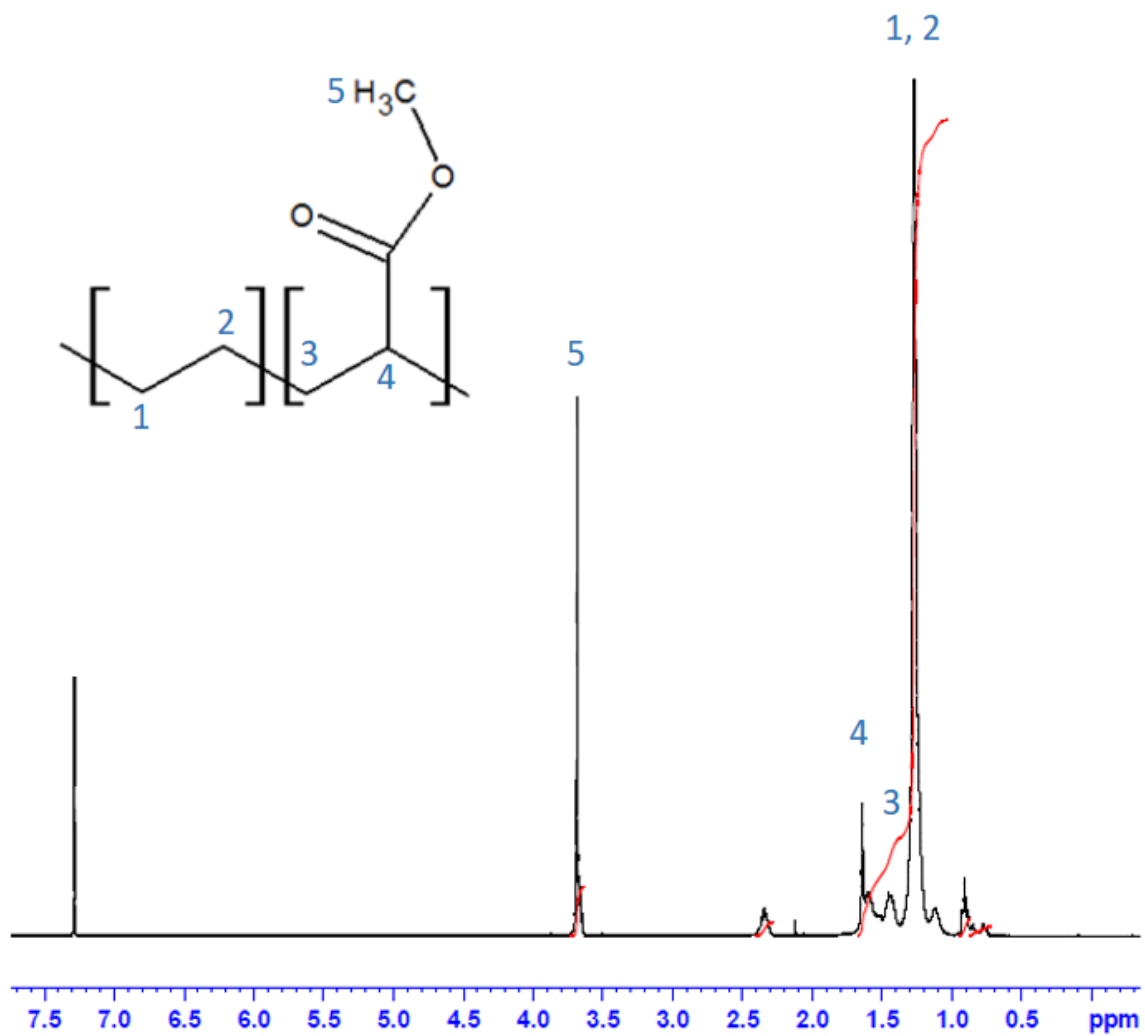
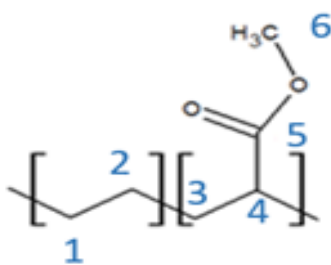


Figura 7. Espectro NMR de protón del copolímero EMA.

Tabla 2. Asignación de señales NMR C13



Señal	Desplazamiento[ppm]	Integración
1	29	306.5
2	30	
3	32.5	22.9
4	45.8	9.8
5	176	6.08
6	51.6	16.1



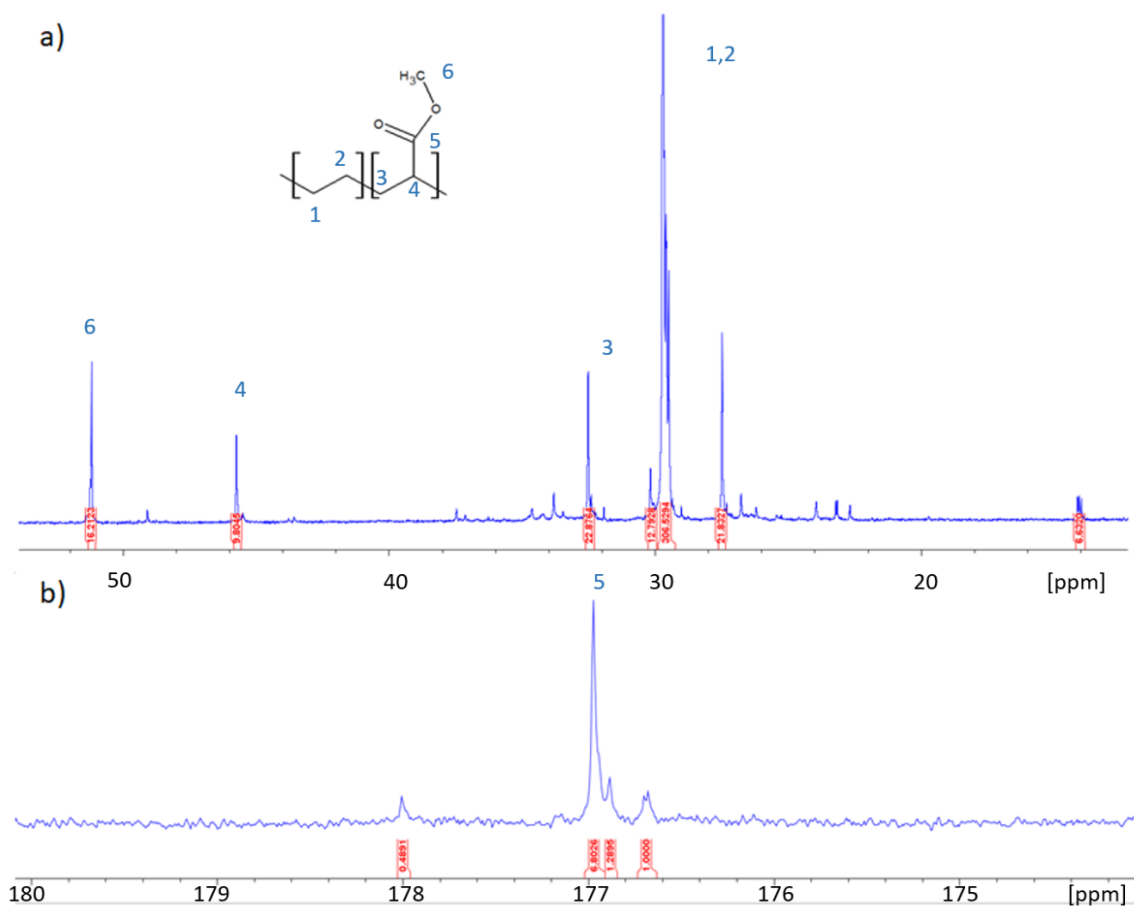


Figura 8. Espectro NMR de  $^{13}\text{C}$  del copolímero de EMA.

Considerando la integral del área bajo la curva en el espectro  $\text{H}^+$  y el peso molecular de la unidad estructural, se calculó el porcentaje mol. Para este cálculo se utilizaron las señales 1 y 2 que se encuentran solapadas y resultan una integral de 42.53 y la señal 5 correspondiente al metilo adjunto al oxígeno del metil acrilato con una integral de 2.99. el porcentaje mol resultante fue de 91.43% mol en contenido de etileno y 8.56% mol de metil acrilato, los cuales corresponden a un 77.65% en peso y 22.34% en peso respectivamente.

Adicionalmente se estudió el comportamiento térmico del copolímero de EMA por medio de DSC. El termograma obtenido es mostrado en la Figura 9, en la cual se muestran 2 Tg's, una a  $-34^\circ\text{C}$  que pertenece a los bloques de etileno en el copolímero y otra a  $54.8^\circ\text{C}$

perteneciente a los bloques de metil acrilato, este podría ser un indicativo de que se trata de un copolímero en bloque<sup>60</sup>, ya que los copolímeros random, presentan una sola Tg.

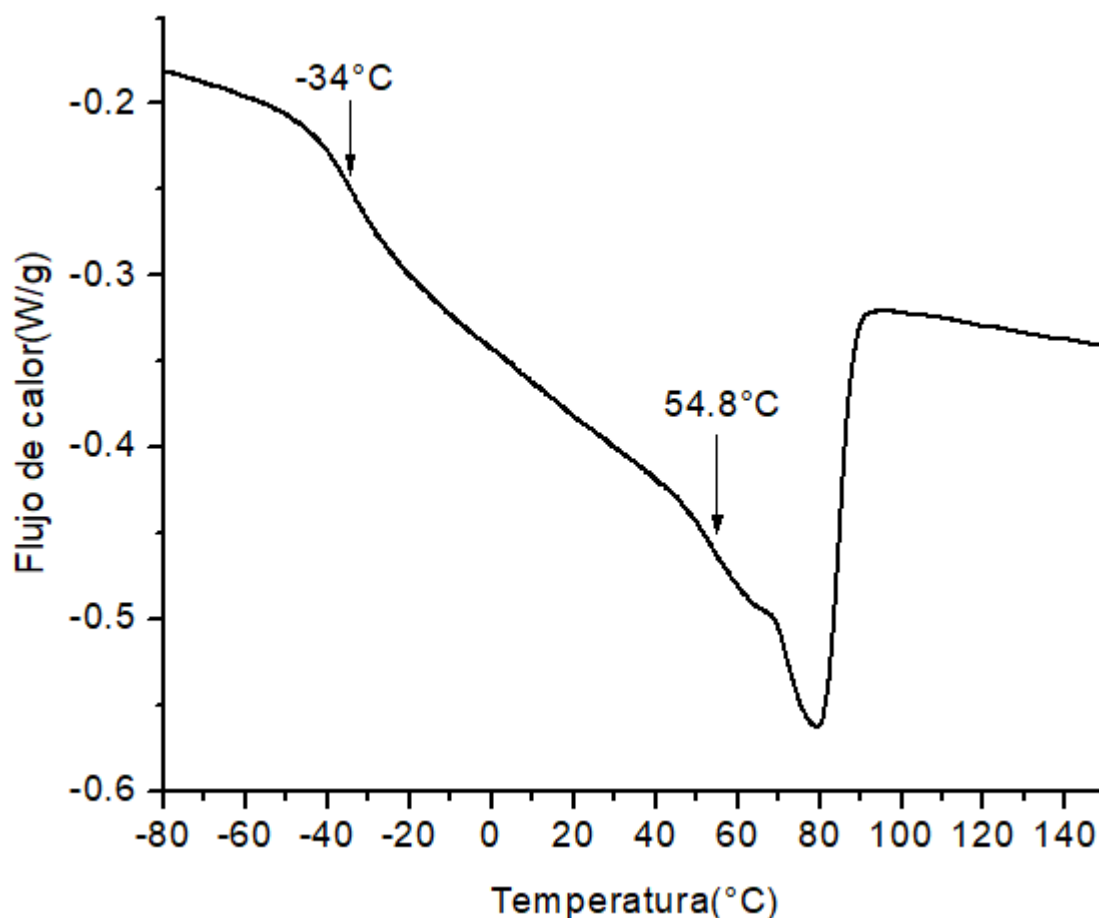


Figura 9. Termograma DSC de copolímero de EMA, con Tg indicadas.

## 6.2 Efecto de la Concentración de EMA en los Polímeros Puros

Con el fin de conocer el impacto del contenido del EMA en cada polímero individual, se realizaron mezclas binarias PMMA/EMA y COC/EMA con concentraciones de 5, 10 y 15% en peso de copolímero EMA. En la Figura 10 a) se muestran los resultados obtenidos por resistencia al impacto Izod para cada caso; obteniéndose un valor de 32.04 J/m para el PMMA puro y un valor muy similar de 32.04 J/m al agregar el 5% de EMA. Para el caso de las mezclas en las que se agregó 10 y 15%, los valores de resistencia fueron más bajos (26.48 y 24.60, respectivamente), de lo cual se puede inferir que el EMA no tiene un efecto positivo en la mejora de resistencia al impacto con el PMMA. Por otro lado, la Figura 10 b) muestra

los resultados obtenidos para la mezcla COC/EMA, donde se puede apreciar un incremento en la resistencia al impacto al aumentar el contenido de EMA infiriendo con ello que este interactúa con el COC al mejorar su resistencia respecto al componente puro, incrementando sus valores de 26.46, 34.33. 67.65 hasta 409.63 J/m al añadir 0, 5, 10 y 15% de EMA respectivamente.

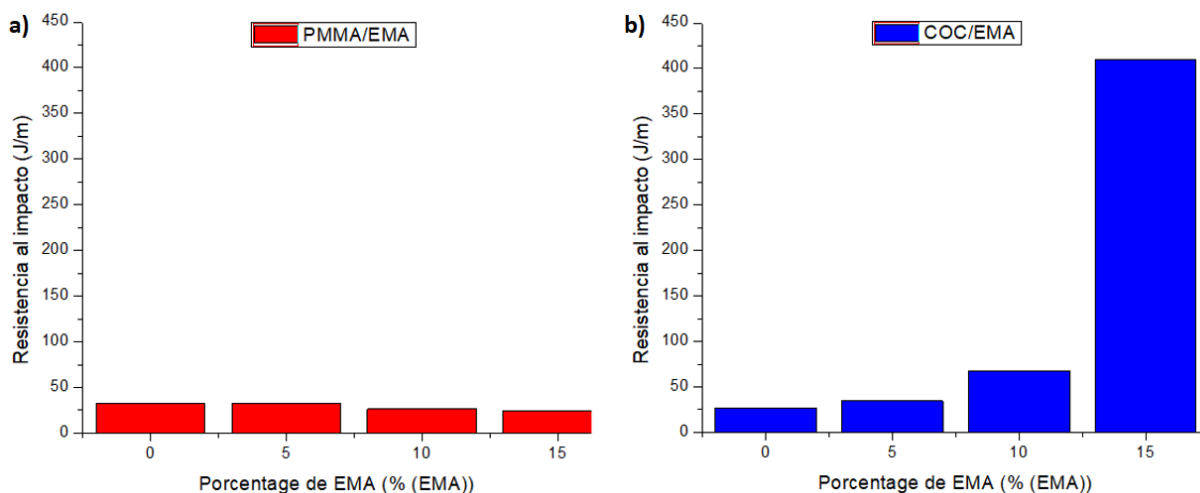


Figura 10. Efecto del contenido del EMA sobre la resistencia al impacto en los polímeros puros a diferentes concentraciones. a) PMMA/EMA y b) COC/EMA.

También fueron evaluadas las propiedades tensión-elongación de las mezclas antes mencionadas. Las gráficas esfuerzo-deformación son mostradas en Figura 11 donde se puede observar para el caso de PMMA/EMA en la Figura 11 a) que la elongación con el 5% de EMA aumento un 7% con respecto al valor del componente puro y disminuyendo significativamente a 10 y 15% de contenido de EMA infiriendo que cantidades por encima del 5% no presentan valores positivos en la elongación; adicionalmente se observa que al añadir el copolímero de EMA al PMMA disminuye el esfuerzo a la tensión y el módulo respecto al componente puro.

De igual forma, se evaluaron estas propiedades para la mezcla COC/EMA bajo las mismas concentraciones, observándose los resultados en la Figura 11 b), aquí se puede apreciar que la adición de EMA manifiesta también una reducción en el esfuerzo a la tensión al incrementar su contenido, sin embargo, para el caso de la elongación, se observa que la adición de un 5% de EMA aumenta la elongación un 45 % a diferencia de los casos de 10 y 15% en donde los valores de elongación fueron más bajos.

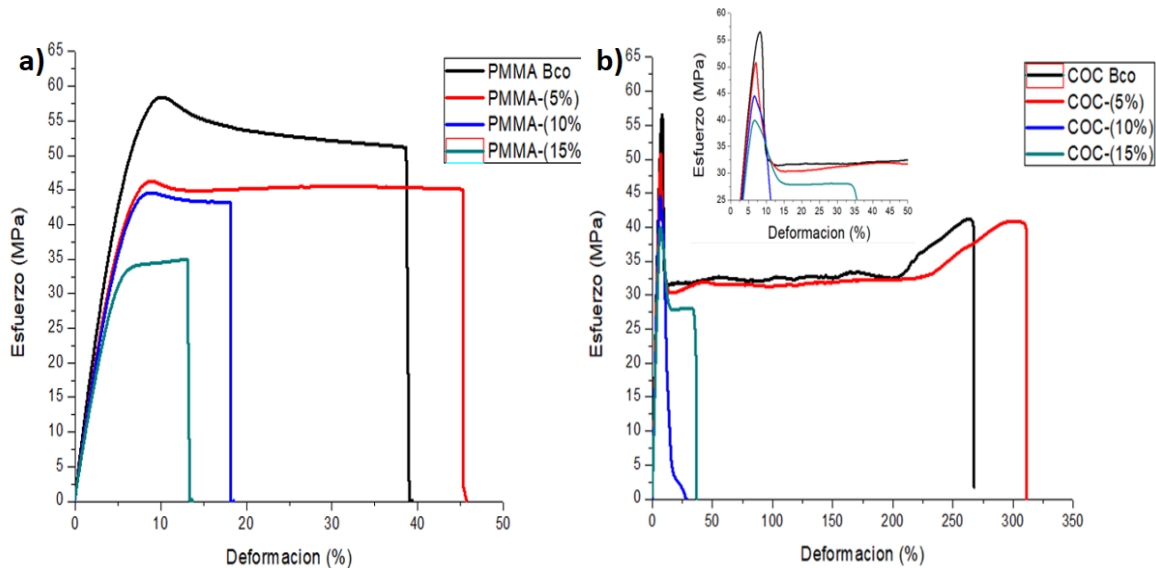


Figura 11. Diagrama esfuerzo-deformación obtenido en el ensayo de tensión, donde a) presenta el comportamiento del PMMA con diferentes contenidos de EMA y b) presenta el comportamiento del COC con diferentes contenidos de EMA.

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta etapa se muestra que para el caso del PMMA un contenido mayor al 5 % de EMA no favorece la interacción entre los bloques de metil acrilato del EMA con los bloques de metilmetacrilato del PMMA al ver que las propiedades mecánicas se ven disminuidas respecto a las propiedades del polímero puro. Por otro lado, con los resultados obtenidos entre el EMA y el COC se puede inferir que existe una buena interacción entre los bloques de etileno del EMA y los bloques de etileno del COC.

Basados en estos resultados preliminares se decidió para nuestro estudio de mezclas ternarias utilizar contenidos de EMA menores al 5%.

### 6.3 Estudio de las Propiedades Térmicas y Termomecánicas.

#### 6.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido

La Figura 12 muestra los termogramas para cada uno de los polímeros puros en donde se manifiesta una  $T_g$  de  $64^\circ\text{C}$  para el COC y  $108^\circ\text{C}$  para el PMMA. Ambos polímeros son amorfos por lo que no se aprecian endotermas de fusión. Además, se puede apreciar que existe una clara diferencia entre ambas  $T_g$ 's, lo cual es favorable para detectar si existiera algún

cambio en estas. El estudio de las temperaturas de transición vítrea ha sido utilizado para la determinación de la miscibilidad en mezclas poliméricas, presentando dichas mezclas solamente una Tg entre el valor de las Tg's de ambos polímeros, algunos estudios también reportan que, para el caso de mezclas compatibles, se presenta un abatimiento en las Tg's, acercándose entre ellas<sup>32,50</sup>.

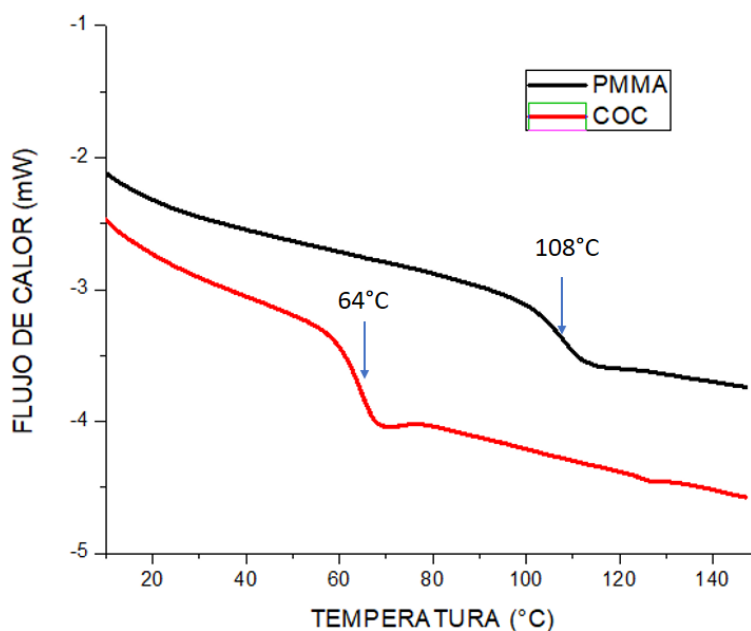


Figura 12. Termograma DSC para el copolímero de olefina cíclica y el polimetilmetacrilato

De igual manera, mediante esta técnica, fueron evaluadas diferentes composiciones de la mezcla PMMA/COC con la finalidad de detectar si la composición pudiera ser un factor donde pudiera manifestarse un abatimiento de las temperaturas vítreas de ambas resinas para considerar un posible grado de compatibilidad. La Figura 13 muestra los termogramas de las diferentes mezclas binarias (PMMA/COC) en ausencia del agente interfacial. Se incluyen también los termogramas correspondientes a los polímeros puros. Se puede apreciar claramente que todas las composiciones presentan dos Tg's correspondientes a cada uno de los polímeros puros, con lo que se demuestra la inmiscibilidad entre ambos. Además, se observa en esta figura, no existe una diferencia significativa en el desplazamiento de las Tg's que se pueda apreciar mediante esta técnica.

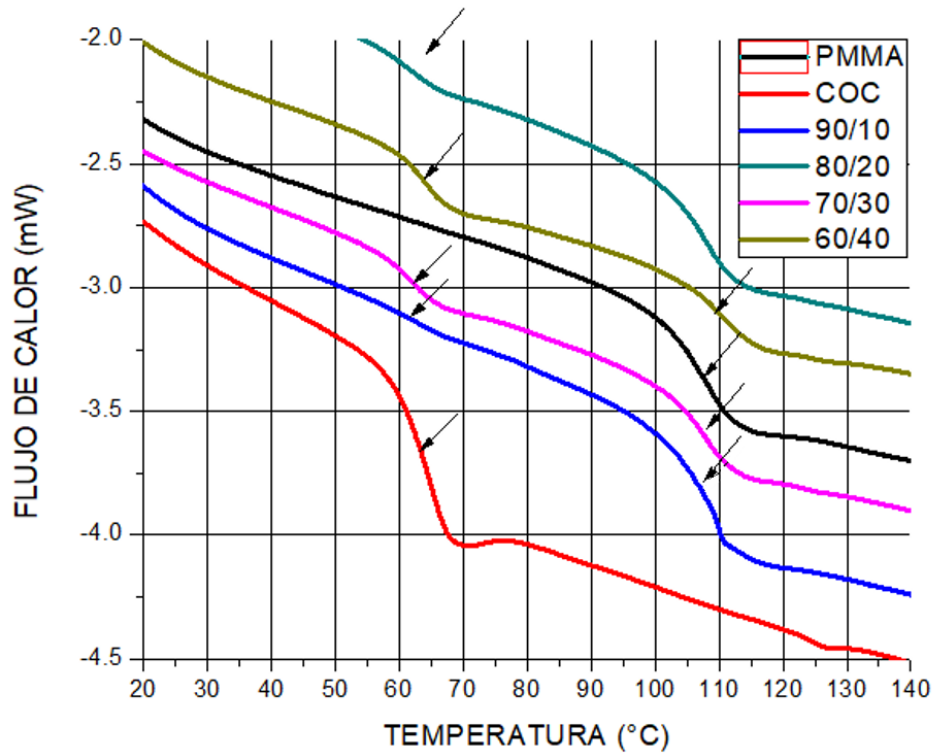


Figura 13. Termograma DCS de la mezcla PMMA/COC a diferentes composiciones.

La técnica de DSC fue utilizada también para analizar las mezclas ternarias con diferentes contenidos del copolímero de EMA (1, 3 y 5% en peso) con el fin de detectar si existe alguna variación o desplazamiento de las  $T_g$ 's de la mezcla PMMA/COC. Los resultados obtenidos para todas las muestras son reportados en la Tabla 3, observándose que en las mezclas binarias y ternarias no se aprecia un cambio significativo en los valores de  $T_g$ , y las pequeñas diferencias observadas de  $\pm 1$  a  $2^\circ\text{C}$ , podrían asociarse al error experimental, por lo que se decidió utilizar la técnica de análisis dinámico mecánico (DMA) como soporte adicional para ver si era posible detectar algún cambio que no fue registrado por el DSC.

*Tabla 3. Temperaturas de transición vítrea obtenidas por DCS para todas las mezclas, así como las de los polímeros puros.*

<b>Composición</b>	<b>Tg (°C) COC</b>	<b>Tg (°C) PMMA</b>
<b>PMMA</b>	-	108.6
<b>COC</b>	64.7	-
<b>90/10</b>	-	109.8
<b>80/20</b>	61.7	108.7
<b>70/30</b>	62.9	108.2
<b>60/40</b>	63.6	110.9
<b>90/10/1</b>	-	107.7
<b>80/20/1</b>	61.8	107.4
<b>70/30/1</b>	62.5	108.6
<b>60/40/1</b>	62.1	108.8
<b>90/10/3</b>	-	107.9
<b>80/20/3</b>	62.4	108.5
<b>70/30/3</b>	63.1	109.1
<b>60/40/3</b>	65.1	111.3
<b>90/10/5</b>	-	106.6
<b>80/20/5</b>	61	108.8
<b>70/30/5</b>	64.7	109.4
<b>60/40/5</b>	62.3	109.4

### **6.3.2 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)**

Mediante esta técnica se pretende corroborar de una manera más sensible algunos cambios en la Tg manifestados por las mezclas binarias y ternarias de los diferentes componentes evaluados por DSC, así como algunos cambios que pudieran manifestarse en la variación en los módulos de almacenamiento y de pérdida. La Figura 14 muestra los termogramas de los componentes puros donde se observan las Tg's correspondientes al módulo de pérdida, cuyos valores son aproximados a los obtenidos mediante la técnica de DSC, reconociendo que la diferencia en los valores numéricos está asociada por la diferencia en los métodos experimentales. Igualmente podemos observar en esta figura la diferencia en los valores de modulo de pérdida entre ambas resinas puras y considerando los valores del módulo de almacenamiento se puede confirmar que el PMMA es un polímero más tenaz que el COC.

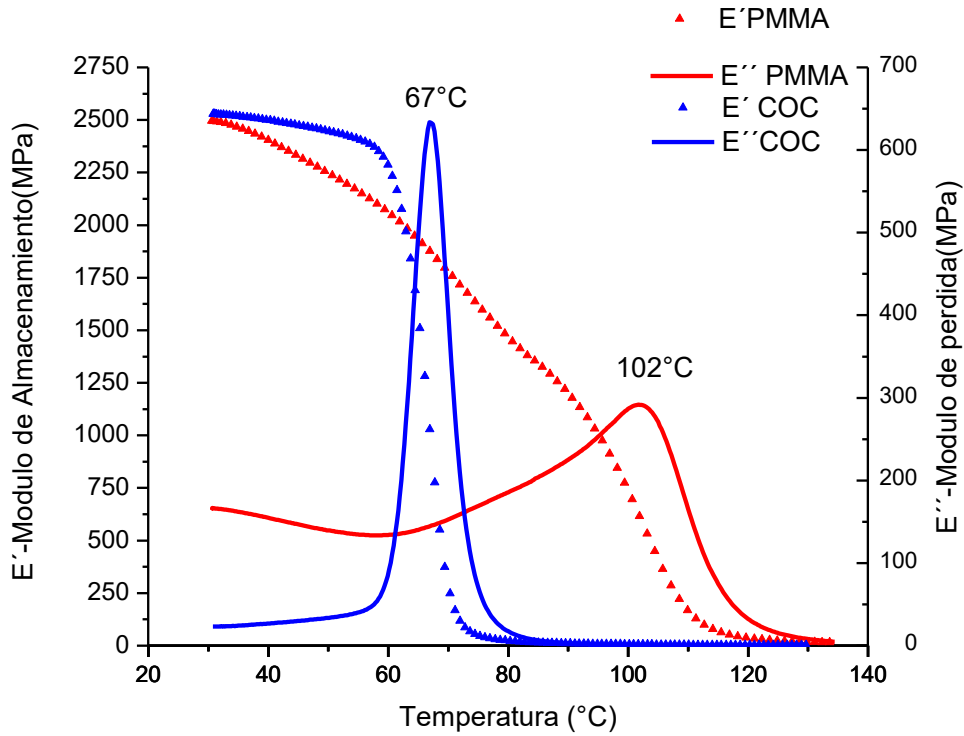


Figura 14. Termograma DMA, donde se grafica el módulo de almacenamiento y módulo de pérdida de los polímeros puros.

Adicionalmente a la evaluación de los polímeros puros, también, fueron evaluadas las Tg's de todas las mezclas binarias y ternarias en sus diferentes composiciones y sus valores están registrados en la Tabla 4, en donde se puede apreciar que existen solo pequeñas diferencias del orden de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ .



*Tabla 4. Tg's obtenidas por DMA para todas las mezclas, así como las de los polímeros puros.*

<b>Composición</b>	<b>Tg (°C) COC</b>	<b>Tg (°C) PMMA</b>
<b>PMMA</b>	-	101.7
<b>COC</b>	66.9	-
<b>90/10</b>	68.9	100.3
<b>80/20</b>	69.7	98.6
<b>70/30</b>	69.8	99.7
<b>60/40</b>	69.4	101.6
<b>90/10/1</b>	68.2	98.4
<b>80/20/1</b>	69.7	99.3
<b>70/30/1</b>	68.3	98.6
<b>60/40/1</b>	69.7	99.7
<b>90/10/3</b>	69.7	99.9
<b>80/20/3</b>	68.8	99.1
<b>70/30/3</b>	68.7	98.2
<b>60/40/3</b>	68.7	101.2
<b>90/10/5</b>	69.8	99.7
<b>80/20/5</b>	69.8	100.1
<b>70/30/5</b>	68.3	99.5
<b>60/40/5</b>	68.8	101.3

Los termogramas para la mezcla 80/20 PMMA/COC con los diferentes contenidos de EMA se muestran en la Figura 15. En estos se puede apreciar que las Tg's correspondientes a ambos polímeros prácticamente no manifiestan un desplazamiento por la presencia del EMA ya que no existe un cambio notable en sus valores, respecto a los componentes puros. Adicionalmente, se muestra un abatimiento en el módulo de pérdida de la mezcla en presencia del EMA al aumentar su contenido, esto puede interpretarse como una disminución en la ductilidad de la mezcla.

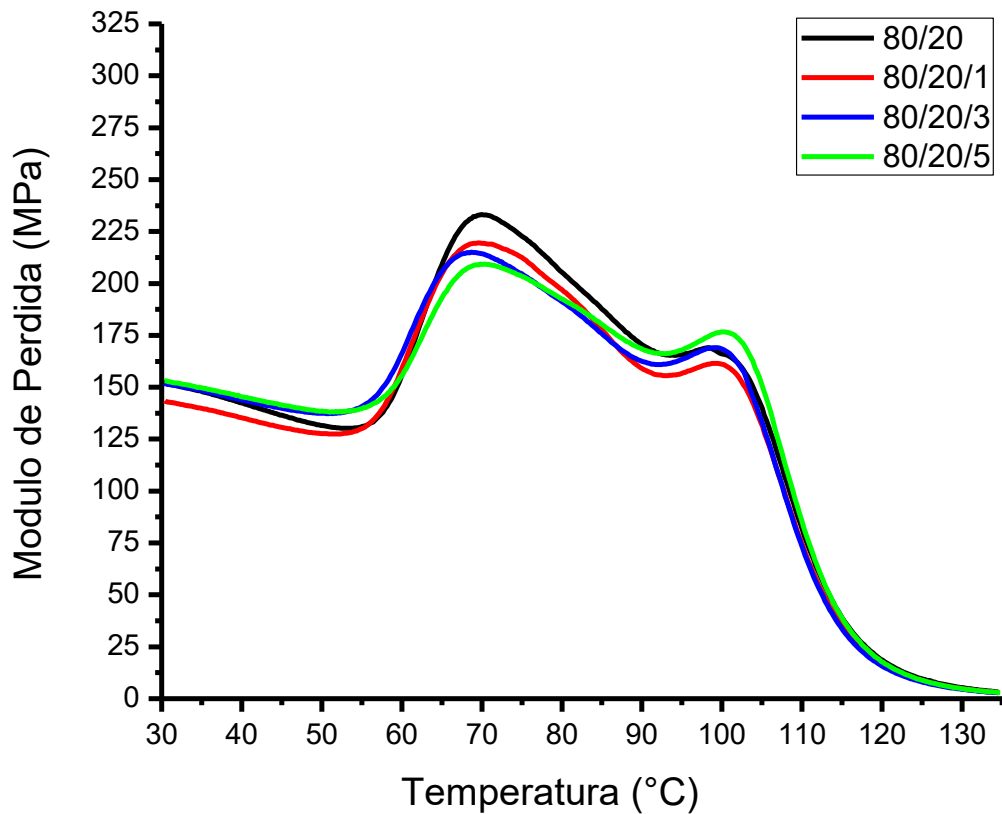


Figura 15. Grafica de módulo de perdida vs temperatura para la composición 80/20.

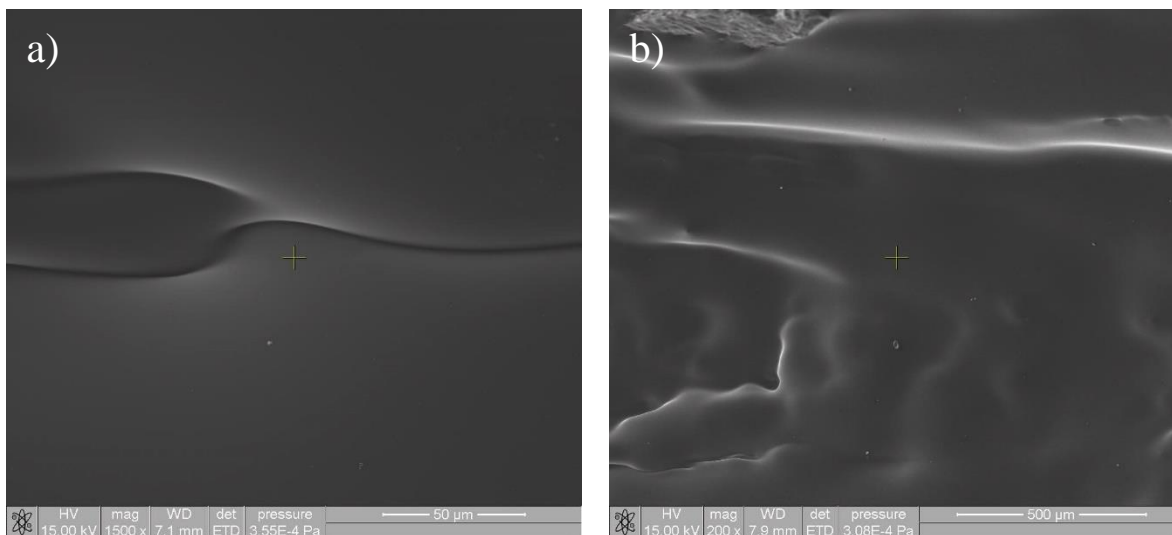
Basados en los valores de las temperaturas de transición vitrea ( $T_g$ ) obtenidos mediante el análisis térmico y termomecánico se confirma la inmiscibilidad de la mezcla PMMA/COC y la débil interacción del EMA como agente compatibilizante.

#### 6.4 Influencia en la Morfología y Dispersión del EMA en las Mezclas PMMA/COC

Como fue mencionado en la sección experimental, se realizaron pruebas preliminares para el estudio de la morfología de las mezclas por SEM; para las cuales se prepararon probetas a las que se realizó la extracción de la fase dispersa (COC) mediante el uso de heptano.

Las micrografías obtenidas para las muestras con extracción se muestran en la Figura 16 revelan que el solvente utilizado no fue el adecuado ya que existe deformación en la matriz

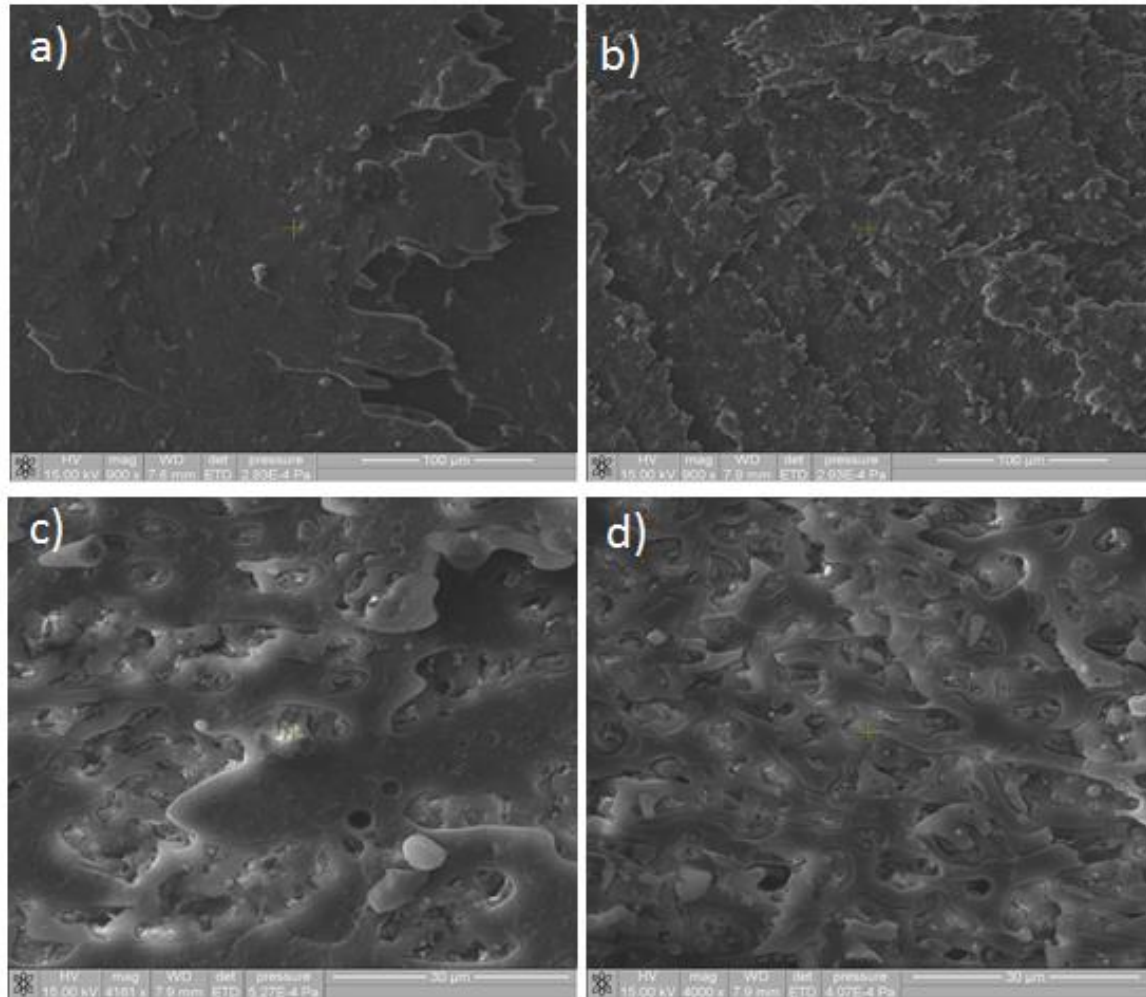
de PMMA observándose una sola fase lisa sin la presencia de huecos o cavidades, los cuales revelarían la morfología de la fase de COC, infiriendo con esto que el solvente seleccionado afecta también a la fase de PMMA.



*Figura 16. Micrografías de la mezcla 60/40 con la fase de COC extraída mediante un solvente a diferentes magnificaciones.*

Las micrografías obtenidas para las muestras sin extracción se muestran en la Figura 17, en las cuales se puede apreciar dos contrastes, uno en color oscuro correspondiente a la fase de PMMA y otro en colores grises claro correspondiente al COC.

En estas micrografías se observa una morfología heterogénea donde se aprecia la clara separación de dominios entre las dos fases, notando la existencia de algunos dominios esféricos y otros de forma no definida. La comparación entre la muestra de la mezcla binaria 60/40 PMMA/COC (Figura 17 a y c) y la que contiene un 1% de este (Figura 17 b y d) se puede distinguir la disminución en el tamaño de los dominios de la fase dispersa al agregar el copolímero de EMA. Sin embargo, las micrografías obtenidas no son útiles para hacer una comparación cuantitativa de la dispersión y tamaño de los dominios debido a que se observan diferentes profundidades por lo que se procedió a la elaboración de cortes en un ultra microtomo criogénico con el fin de obtener una superficie plana.



*Figura 17. Micrografías de la mezcla 60/40. Las micrografías a y c pertenecen a composición 60/40 y las micrografías b y de pertenecen a la composición 60/40/1.*

En la Figura 18 se observan las micrografías realizadas a la mezcla 80/20 de una muestra cortada por microtometría criogénica. La Figura 18 a) presenta a la mezcla en ausencia del copolímero de EMA en la que se puede apreciar la presencia de dominios esféricos poco dispersos, resaltando la existencia de una mezcla inmiscible, en la Figura 18 b) se muestra la micrografía obtenida para la misma composición con la adición de 5% del copolímero de EMA. Aquí se puede apreciar una reducción en el tamaño de los dominios y una mayor dispersión de estos. Esto puede ser dado debido a que el copolímero de EMA actúa como un reductor en la tensión interfacial entre el PMMA y el COC.

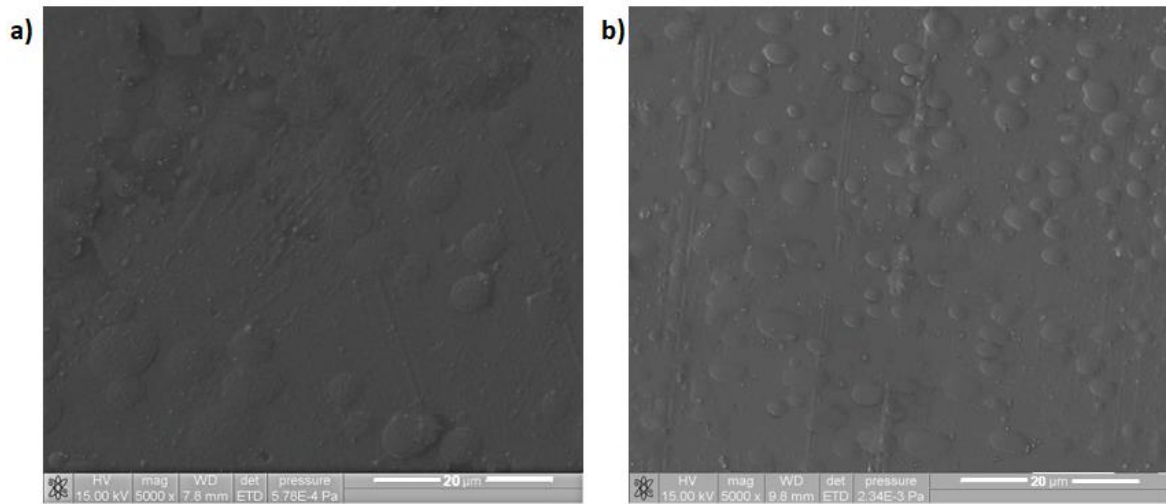


Figura 18. Micrografías de superficie microtomada, composición 80/20, a) sin, b) con 5% de copolímero de EMA.

Por medio del software Image-Pro Plus se midió el diámetro promedio de los dominios de COC de las micrografías mostradas en la Figura 17. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Medición de diámetro de partícula en la mezcla 80/20.

<b>Mezcla</b>	<b>Min. (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Máx. (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Promedio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Desviación estándar (<math>\sigma</math>)</b>
80/20	1.876	8.30	4.871	1.59
80/20/5	1.168	5.627	2.628	0.911

Con los resultados mostrados en la Tabla 5 se puede confirmar la reducción en tamaño promedio de partícula de 4.87 a 2.62  $\mu\text{m}$ , al agregar el copolímero de EMA, mejorando la dispersión de la mezcla, atribuyendo este comportamiento a que el copolímero se sitúa en la interfase entre el COC y el PMMA y reduce la tensión interfacial, provocando con esto una reducción en el tamaño de los dominios y mayor dispersión.

## 6.5 Propiedades Físico-mecánicas de las Mezclas PMMA/COC.

Con el propósito estudiar si existe algún efecto sinérgico, de adición o antagonismo en las propiedades mecánicas se realizaron ensayos de tensión elongación a las mezclas binarias y ternarias.

Primeramente, se muestra el comportamiento de los polímeros puros en la Figura 19, observando que el PMMA tiene una mayor resistencia a la tensión que el COC, presentando el PMMA comportamiento típico de un polímero resistente y frágil. Por su parte, el COC presenta el comportamiento de un polímero resistente y tenaz al presentar una notable deformación plástica y mayor elongación.

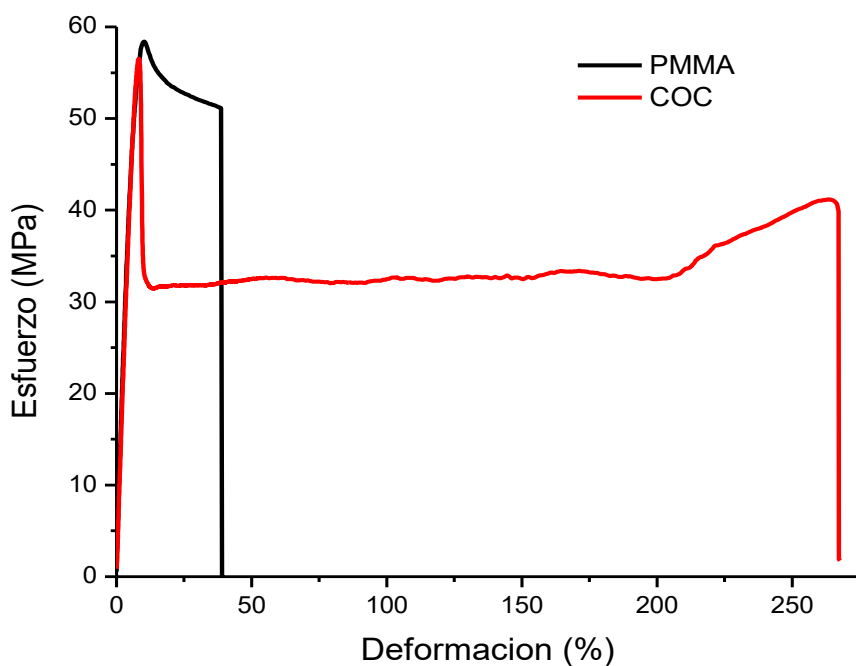


Figura 19. Diagrama esfuerzo deformación para la tensión de los polímeros puros.

Adicionalmente, fueron evaluadas las mezclas binarias y ternarias para observar como la variación en la composición y adición del copolímero EMA influye en las propiedades mecánicas de estas. En la Figura 20 se presentan los diagramas esfuerzo-deformación para la mezcla 90/10 a) y 80/20 b). En ambas, se muestran las mezclas con diferentes concentraciones del copolímero EMA. Aquí se puede apreciar un comportamiento similar al estar presente el copolímero de EMA, donde se manifiesta una disminución gradual en la

resistencia a la tensión del material al aumentar el contenido de éste, dicho comportamiento también fue observado en las mezclas 70/30 y 60/40 no mostradas en el presente documento. Por otro lado, también se muestra la influencia del EMA en la elongación de las muestras observándose que la adición del copolímero genera una disminución en la elongación respecto al valor mostrado por la mezcla en ausencia de éste.

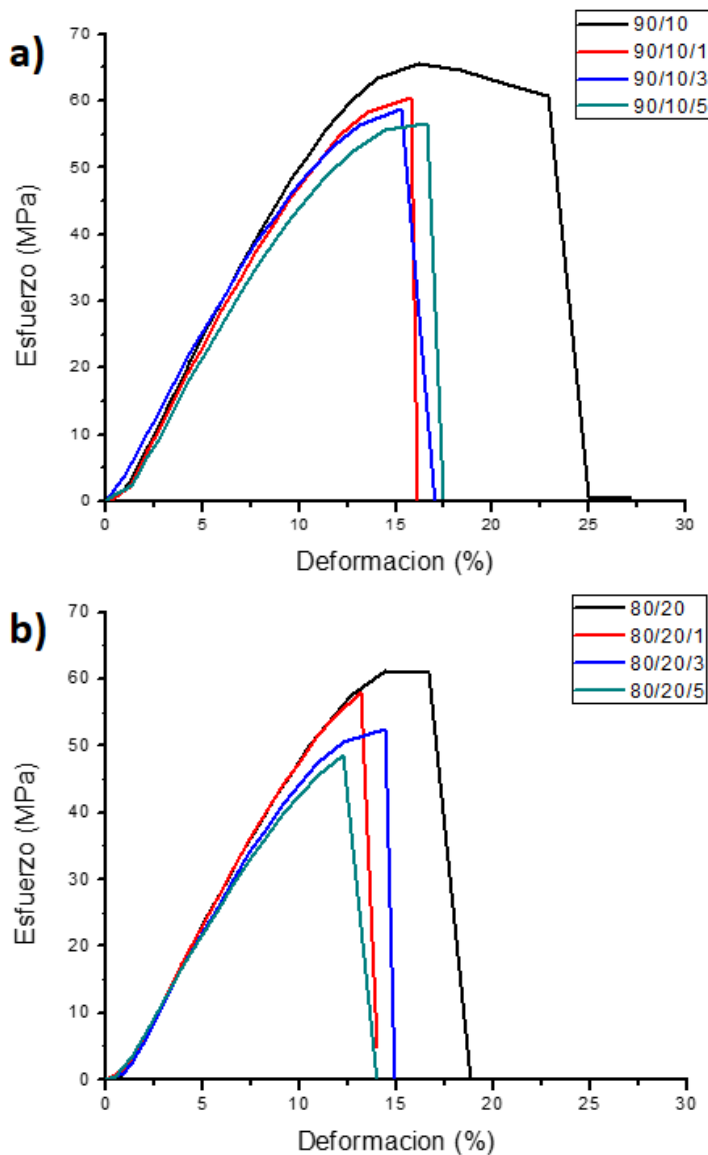
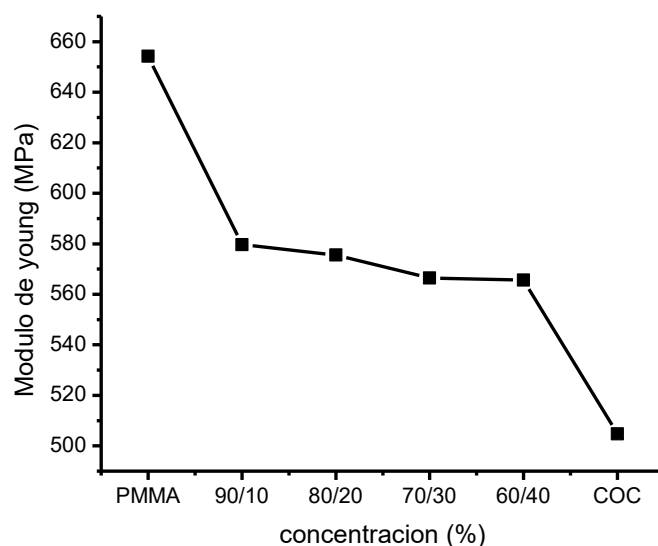


Figura 20. Diagrama esfuerzo deformación, de las mezclas 90/10 y 80/20 con diferentes contenidos de EMA.

Basados en los resultados discutidos anteriormente, se puede inferir que el efecto de la presencia del copolímero EMA en la reducción del esfuerzo a la tensión y elongación es resultado de una baja interacción de éste con el PMMA, ya que el comportamiento esperado sería como el encontrado en el trabajo de C, Chevallier et al<sup>46</sup> en donde estudiaron la mezcla de dos polímeros rígidos inmiscibles (PC/PS) mediante el empleo de un copolímero SEBS-g-PC como compatibilizante.

De esto podríamos inferir que el EMA utilizado no promueve un aumento en la adhesión superficial entre la mezcla PMMA/COC.

El módulo tensil (módulo de Young) para las mezclas binarias PMMA/COC a diferentes composiciones, así como el de los polímeros puros, es presentado en la Figura 21, en esta se puede apreciar que el aumento en el contenido de COC en las mezclas, confiere a estas una disminución en el módulo con respecto al valor correspondiente del PMMA puro, mostrando una valor intermedio entre el del PMMA y la COC.



*Figura 21. Módulo de Young de las diferentes mezclas binarias respecto al de los polímeros puros.*

El efecto del contenido de EMA en el módulo de Young para las diferentes mezclas es mostrado en la Figura 22. Aquí se puede observar una disminución gradual de éste al ir incrementando el contenido de EMA, manifestándose un comportamiento similar entre las



diferentes composiciones. este resultado puede ser explicado debido a que el copolímero de EMA es un material blando con bajo módulo de Young, lo que le confiere a la mezcla una disminución en su rigidez.

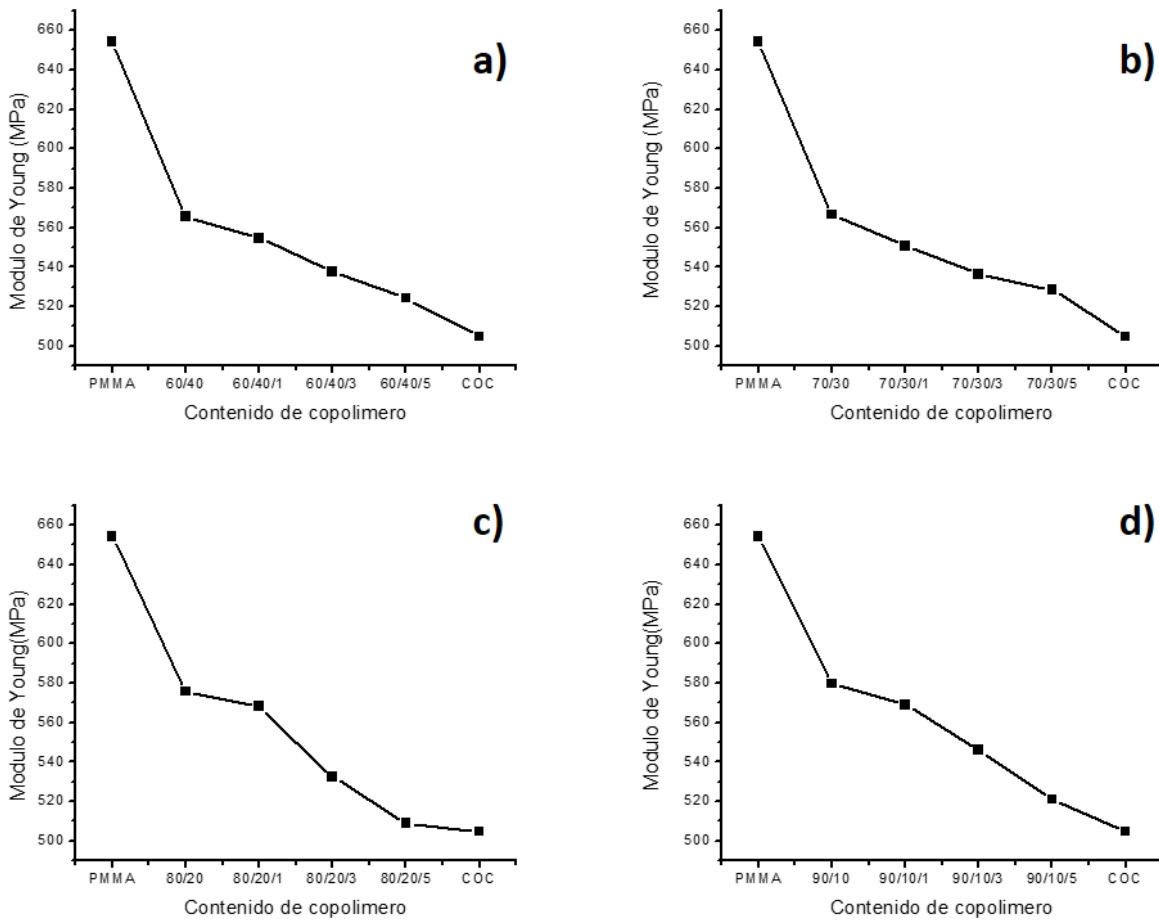


Figura 22. Modulo de Young vs contenido de copolímero. a) 60/40, b) 70/30, c) 80/20 y d) 90/10.

El motivo de la mala adhesión entre las dos fases aun en presencia del copolímero de EMA puede ser debido a un tamaño pequeño de los bloques de MA, lo cual no permite que exista un enmarañamiento de estos bloques con el PMMA. Sin embargo, este se sitúa en la interface entre el PMMA y el COC reduciendo así la tensión interfacial. A pesar de ello, al impartir un esfuerzo a la mezcla al no existir una adhesión estas fácilmente fracturan.

Una opción para mejorar la adhesión entre las dos fases puede ser el aumento en el tamaño de los bloques de MA en el copolímero para así promover que exista un enmarañamiento entre los bloques de MA y el PMMA, este efecto puede ser observado en el trabajo realizado por Y. Xu et al<sup>12</sup> en el cual estudiaron el efecto del tamaño de los bloques en el copolímero utilizado como compatibilizante y los mejores resultados se obtuvieron para el copolímero con bloques de mayor tamaño.

## 7. CONCLUSIONES

Basado en los resultados obtenidos por NMR y DSC el copolímero de EMA es un copolímero en bloque con un contenido de 22.4% y 77.65% en peso (metil acrilato y etileno respectivamente).

En las pruebas preliminares de resistencia al impacto y tensión se encontró que el copolímero EMA mejoro la resistencia al impacto del COC, al aumentar significativamente con el contenido de EMA, mientras que en el PMMA para el caso de 10 y 15% de copolímero la resistencia al impacto disminuyo, siendo la composición del 5% la que mejor comportamiento tuvo.

Los resultados obtenidos por SEM, revelan una disminución en el diámetro de partícula de la fase dispersa y una mejora en la dispersión. Atribuyendo con esto el efecto del copolímero en la reducción de la tensión interfacial.

El copolímero de EMA no tuvo un efecto positivo en las propiedades mecánicas, estudiadas en el ensayo de tensión, infiriendo que el copolímero no mejoro la adhesión interfacial entre las dos fases, probablemente por el poco contenido de MA en el copolímero.

Finalmente, se concluye que el uso de un copolímero de EMA como agente interfacial en la mezcla PMMA/COC no tiene un efecto compatibilizante al no aumentar la adhesión interfacial entre las dos fases, sin embargo, si tiene un efecto como reductor en la tensión superficial de la mezcla comprobado por SEM.

## 8. REFERENCIAS

1. L. A. Utracki “*Polymer blends handbook*” Kluwer Academic Publishers, Vol. 1 (1999).
2. The Editors of E. Britannica. “*Polymethyl methacrylate (PMMA)*”. *Encyclopædia Britannica, inc.*, (2009).
3. R.G. Graig. “*Polímeros y polimerización*” *Materiales de odontología restauradora.*, Harcourt Brace, (1998) 127-135.
4. I.Y Muhtarogullari, A Dogan, M Muhtarogullari. “*Thermal and dynamic mechanical properties of microwave and heat-cured poly(methyl methacrylate) used as dental base*” *J Appl Polym Sci*, Vol. 74, (1999) 2971-2978.
5. V. Popescu, C Vasile, M Brebub, G Liviu Popescu, M Moldovan, C Prejmerean. “*The characterization of recycled PMMA*” *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 483 ,(2009) 432 -436.
6. G. Khanarian. “*Optical properties of cyclic olefin copolymers*” *Opt. Eng.*, Vol. 40, (2001) 1024–1029.
7. TOPAS Advanced Polymers “*TOPAS cyclic olefin copolymer (packaging)*” Germany (2009).
8. V. Seydewitz, M. Krumova, G.H. Michler, J.Y. Park, S.C. Kim “*Morphology and micromechanical behaviour of ethylene cycloolefin copolymers (COC)*” *Polymer*, Vol. 46 (2005) 5608–5614.
9. T. Hoang, N. Vu Giang “*Physico-mechanical properties, thermo-oxidation resistance, specific interaction, and morphology of the polymer blend based on polyethylene and poly(methyl methacrylate) with and without polyethylene-g-maleic anhydride*” *Polymer–plastics technology and engineering*, Vol. 43, (2004) 121–134.
10. A. Martinelli Catelli, P. Schmid Calvao, N. Raymonde Demarquette “*Linear Viscoelastic Behavior of Compatibilized PMMA/PP Blends*” *J. Appl. Polym. Sci.*, (2013) 1280-1289.
11. Y. Xu, C. M. Thurber, T. P. Lodge, M. A. Hillmyer “*Synthesis and remarkable efficacy of model polyethylene-graftpoly(methyl methacrylate) copolymers as compatibilizers in polyethylene/poly(methyl methacrylate) blends*” *Macromolecules*, Vol.45, (2012)9604–9610.
12. Y. Xu, C. M. Thurber, C. W. Macosk, T. P. Lodge, M. A. Hillmyer “*Poly(methyl methacrylate)-block-polyethylene-block-poly(methyl methacrylate) Triblock Copolymers as Compatibilizers for Polyethylene/Poly(methyl methacrylate) Blends*” *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 53 (2014) 4718–4725.
13. C. Parra, G. Gonzales, C. Albano. “*Estudio y caracterización de PMMA obtenido mediante polimerización en emulsión por ultrasonido de alta frecuencia*” *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 26, (2006) 29-42.

14. P. F. Holmes, M. Bohrer, J. Kohn “Exploration of polymethacrylate structure-property correlations: Advances towards combinatorial and high-throughput methods for biomaterials discovery” *Prog Polym Sci.* Vol.33 (2008) 787–796.
15. Altuglas, Plexiglas® MI-7T acrylic resin, Philadelphia, (2009).
16. R. R. Lamonte, D. McNally, “Cyclic Olefin Copolymers” *Advanced materials & processes*, Vol. 159, (2001).
17. T. Rische, A. J. Waddon, L. C. Dickinson, W. J. MacKnight. “Microstructure and morphology of cycloolefin copolymers” *American Chemical Society Macromolecules*, vol. 31 (1998) 1871-1874.
18. M. C. Delpech, F.M. Coutinho, M. E. Habibe. “Viscometry study of ethylene–cyclic olefin copolymers” *Polymer Testing* vol. 21, (2002) 411–415.
19. J. Young Shin, J. Yong Park, C. Liu, J. He, S. Chul Kim. “. Chemical structure and physical properties of cyclic olefin copolymers” *Pure Appl. Chem.*, Vol. 77 (2005) 801–814.
20. P.P. Chu, W. J. Huang, F. C. Chang. “Kinetics for the growth of rigid amorphous fraction in cyclic olefin copolymers (COC)” *Polymer*, vol. 42 (2001) 2185–2191.
21. L. Boggioni, I. Tritto “State of the art of cyclic olefin polymers” *Macromolecole*, Vol. 38, (2013) 245–251.
22. G. Zamfirova, M. Misheva, E. Perez, R. Benavente, M. L. Cerrada, N Djourelou, M. Kresteva, J. M. Pereña. “Norbornene–Ethylene Copolymers Studied by Non-Destructive Methods” *Polymer Journal*, Vol. 34, (2002) 779–785.
23. A. Dorigato, A. Pegoretti, L. Fambri, C. Lonardi, M. Slouf, J. Kolarik “Linear low density polyethylene/cycloolefin copolymer blends” *Polymer Letters* Vol. 5, (2011) 23–37.
24. M. Slouf, J. Kolarik, L. Fambri “Phase Morphology of PP/COC Blends” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, (2004) 253–259.
25. A. Pegoretti, J. Kolarik, L. Fambri, A. Penatia “Polypropylene/cycloolefin copolymer blends: effects of fibrous phase structure on tensile mechanical properties” *Polymer*, Vol. 44 (2003) 3381–3387.
26. J. Kolarik, Z. Krulis, M. Slouf “High-Density Polyethylene/Cycloolefin Copolymer Blends. Part 1: Phase Structure, Dynamic Mechanical, Tensile, and Impact Properties” *Polym. Eng. and Sci.* (2005) 817-826.
27. M. Petryl, Z. Bastl, Z. Krulis, H. Hulejova, M. Polanska, J. Lisal, J. Danesova, P. Cerny “Cycloolefin-Copolymer/Polyethylene (COC/PE) Blend Assists with the Creation of New Articular Cartilage” *Macromol. Symp.*, Vol.294, (2010) 120–132.
28. T. Vackova, M. Slouf, M. Nevoralova, L. Kapralkova “Processing-Improved Properties and Morphology of PP/COC Blends” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 122, (2011) 1168–1175.

29. T. Vackova, M. Slouf, M. Nevoralova, L. Kapralkova "HDPE/COC blends with fibrous morphology and their properties" *European Polymer Journal*, Vol. 48 (2012) 2031-2039.
30. K. Lamnawar, F. V. Loisel, A. Maazouz "Rheological, Morphological, and Heat Seal Properties of Linear Low Density Polyethylene and Cyclo Olefine Copolymer (LLDPE/COC) Blends" *Journal of Applied Polym. Sci.*, Vol. 116, 2015-2022 (2010).
31. Flory, Paul J. "Principles of polymer chemistry" Cornell University Press, Ithaca, (1953) 495-593.
32. M. Dixit, V. Mathur, S. Gupta, M. Baboo, K. Sharma, N.S. Saxena "Morphology, miscibility and mechanical properties of PMMA/PC blends" *Phase Transitions*, Vol. 82, (2009) 866-878.
33. U. Sundararajs, C. W. Macosko, "Drop breakup and coalescence in polymer blends: The effects of concentration and compatibilization" *Macromolecules*, Vol.28, (1996) 2647-2657.
34. C. Guerrero, T. Lozano, V. González, E. Arroyo "Morfología y propiedades de politereftalato de etilen-glicol y polietileno de alta densidad" *Ciencia UANL*, Vol. 6, (2003) 203-211.
35. L. Buki, E. Gonczy, E. Fekete, G. P. Hellmann, "Miscibility property correlations in blends of glassy amorphous polymers" *Macromol. Symp.*, Vol.170, (2001) 9-20.
36. M. Slouf, G. Radonjic, D. Hlavata, Sikora "Compatibilized iPP/aPS Blends: The effect of the viscosity ratio of the components on the blends morphology" *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 101, (2006) 2236-2249.
36. J.J. Wang, Z.Z. Li, X. P. Gu, L. Feng, C. Liang Zhang, G. H. Hu "A dissipative particle dynamics study on the compatibilizing process of immiscible polymer blends with graft copolymers" *Polymer*, Vol. 53, (2012) 4448-4454.
38. V. T. Phuong, M. B. Coltelli, P. Cinelli, M. Cifelli, S. Verstichel, A. Lazzeri, "Compatibilization and property enhancement of poly(lactic acid)/polycarbonate blends through triacetin-mediated interchange reactions in the melt" *Polymer*, Vol. 55, (2014) 4498-4513.
39. S. Sanchez Valdes "Sonochemical deposition of silver nanoparticles on linear low density polyethylene/cyclo olefin copolymer blend films" *Polym. Bull.* Vol.71, (2014) 1611-1624.
40. H. Wang, W. Dong, Y. Li "Compatibilization of immiscible polymer blends using in situ formed janus nanomicelles by reactive blending" *Macro Lett.* Vol.4 (2015) 1398-1403.
41. R. Bahrami, T. I. Lobling, H. Schmalz, A. H. Müller, V. Altstadt "Micromechanics of "raspberry" morphology in PPE/SAN polymer blends compatibilized with linear ABC triblock terpolymers" *Polymer* Vol. 80 (2015) 52-63.
42. G. L. Chakkalakal, C. Abetz, U. Vainio, U. A. Handge, V. Abetz "Influence of rheology and morphology on foaming of PS-b-PMMA diblock copolymers and their composites with modified silica nanoparticles" *Polymer* Vol. 54 (2013) 3860- 3873.

43. M. Entezama, M. K. Razavi Aghjehb, M. Ghaffaric “Electron beam irradiation induced compatibilization of immiscible polyethylene/ethylene vinyl acetate (PE/EVA) blends: Mechanical properties and morphology stability” *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 131 (2017) 22–27.
44. L. I. Minkova, M. Velcheva, M. Paci, P. Magagnini, F. P. LA Mantia, D. Sek “Morphology and rheology of HDPE/LCP blends compatibilized by a novel PE-g-LCP copolymer” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 73, (1999)2069–2077.
45. A. G. Pedroso, D. S. Rosa “Effects of the compatibilizer PE-g GMA on the mechanical, thermal and morphological properties of virgin and reprocessed LDPE/corn starch blends” *Polym. Adv. Technol.* Vol.16 (2005) 310–317.
46. C. Chevallier, F. Becquart, M. Taha “Polystyrene/polycarbonate blends compatibilization: Morphology, rheological and mechanical properties” *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 139, (2013) 616-622.
47. Harrats C, Fayt R., Jérôme R. “Effect of block copolymers of various molecular architecture on the phase morphology and tensile properties of LDPE rich (LDPE/PS) blends”, *Polymer*, Vol. 43, (2002) 863-873.
48. A Adedeji, S. Lyu, C. W. Macosko “Block copolymers in homopolymer blends: interface vs micelles”, *Macromolecules*, Vol. 34 (2001) 8663–8668.
49. P. Sakellariou, G. C. Eastmond “Interfacial activity of polycarbonate/polystyrene graft copolymers in polycarbonate/polystyrene blends” *Polymer*, Vol. 34, (1993) 3037-3047.
50. A. J. Hsieh, A. W. Gutierrez “Miscibility studies of coextruded polycarbonate/ polymethyl methacrylate composites” *Army Research Laboratory* (1998).
51. E. M. Woo and C. C. Su. "Phase micro heterogeneity in bisphenol-A polycarbonate/ poly(methyl methacrylate) Blends." *Polymer*, Vol. 37, (1997) 4111-4118.
52. Z. G. Gardlund. "Properties and morphology of Poly(methyl methacrylate)/Bisphenol-A Polycarbonate Blends." *Polymer blends and composites in multiphase systems*, (1984) 129-148.
53. G. D. Butzbach , J. H. Wendorff. "Polycarbonate/Poly(methyl methacrylate) blends: The role of molecular interactions on miscibility and antiplasticization." *Polymer*, vol. 32, (1991) 1155-1159.
54. F. A. Bovey. “Chain structure and conformation of macromolecules” *Academic Press*, New York (1982).
55. A. R. Lim, J.S. Kim “Poly(methyl acrylate-co-sodium methacrylate) ionomer studied by solid state  $^{13}\text{C}$  T1 NMR” *Solid State Communications*, Vol. 115, (2000) 179–183.
56. A. Singh Brar, A. Kumar Goyal, S. Hooda “Two-dimensional NMR studies of acrylate copolymers” *Pure Appl. Chem.*, Vol. 81, (2009) 389–415.

57. D. Pospiech "Influencing the interface in polymer blends by compatibilization with block copolymers" *Polymer Surfaces and Interfaces*, (2008) 275-298
58. R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle "Spectrometric identification of organic compounds" seventh edition, state university of New York.
59. C. Pouchert and J. Behnke "Aldrich® Library of <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H FT-NMR Spectra", Aldrich Chemical Co., 1993, p.973
60. J. Zhang, R. Deubler, M. Hartlieb, L. Martin, J. Tanaka, E. Patyukova, P. D. Topham, F. H. Schacher, and S. Perrier "Evolution of Microphase Separation with Variations of Segments of Sequence Controlled Multiblock Copolymers" *Macromolecules* Vol. 50, (2017) 7380–7387