

PROPIEDADES MECÁNICAS DE MEZCLAS DE POLIAMIDA 6/SEBS FUNCIONALIZADOS

C. Marco^{1*}, M. A. Gómez¹, G. Ellis¹, I. Campoy², V. Ruiz², L. M. Fraga²

1) Instituto de Ciencia y tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España.
Correo electrónico: cmarco@ictp.csic.es

2) Centro de Tecnología REPSOL-YPF, Ctra de Extremadura A-5, Km. 18, Desvío Villaviciosa de Odón, 28931 Móstoles (Madrid), España

Recibido: Mayo de 2007; Aceptado Diciembre de 2008

RESUMEN

Se ha analizado el comportamiento en flexión, tracción e impacto de la poliamida 6 en sus mezclas 80/20% en peso con elastómeros SEBS no funcionalizado, SEBS, y funcionalizados con anhídrido maléico, SEBS-MA, con una concentración de anhídrido maléico entre 1,0 y 2,1% en peso. En los casos de las mezclas con el elastómero funcionalizado, éste ha sido incorporado tanto en forma de SEBS-MA como en forma de combinaciones SEBS/SEBS-MA.

El estudio del comportamiento en flexión de las mezclas con copolímeros SEBS ha mostrado una disminución tanto del módulo como del esfuerzo máximo, es decir, de la rigidez respecto de la poliamida 6, que es sensible a la existencia de anhídrido maléico pero que no es dependiente de su concentración en la mezcla. El análisis del comportamiento en tracción ha mostrado una reducción de los esfuerzos tanto en el punto de fluencia como a la rotura, que no son dependientes ni de la concentración de anhídrido maléico ni de la forma en la que se adiciona el elastómero. Los correspondientes alargamientos experimentan un aumento importante que parecen ser más notables a las mayores concentraciones de anhídrido maléico, cuando el elastómero se incorpora en la forma SEBS-MA.

Los valores de resistencia al impacto de las mezclas funcionalizadas, a 23°C sin entalla, son sensiblemente inferiores, del orden del 70%, que el de la PA6. Por el contrario, es notable el aumento experimentado por este parámetro, del orden del 300-400%, a baja temperatura. En muestras entalladas, la presencia del elastómero funcionalizado provoca un aumento notable sobre la resistencia al impacto a 23°C, respecto a la PA neta. Este aumento es especialmente sensible al tamaño de los dominios de la fase elastomérica, lo cual es, a su vez, dependiente tanto de la forma de incorporación del elastómero funcionalizado, como de la concentración de anhídrido maléico en la mezcla.

Palabras clave: Poliamida 6, SEBS, mezclas, funcionalización, propiedades mecánicas, impacto

1. INTRODUCCIÓN

La mezcla de polímeros es una excelente solución industrial a la hora de mejorar determinadas propiedades o características de los mismos. Un claro ejemplo lo representa la adición de elastómeros a la poliamida 6, con el fin de aumentar la tenacidad de este polímero semicristalino.

Las mezclas de poliamida 6 con elastómeros no funcionalizados son inmiscibles y presentan muy baja resistencia al impacto, debido a que las partículas elastoméricas formadas durante el mezclado en fundido y dispersas en la matriz de poliamida son relativamente grandes. Por ello, es necesario el uso de compatibilizantes con el fin de solucionar la ausencia de compatibilidad entre la matriz semicristalina y la fase dispersa [1-3]. A tal fin, han sido utilizados elastómeros funcionalizados mediante injerto con anhídrido maléico, como EPM, EPDM o SEBS [4-17]. En este tipo de sistemas, el grupo injertado del compatibilizante es reactivo frente a la matriz continua de la mezcla, la poliamida, mientras que la cadena principal del compatibilizante es soluble y se dispersa en la fase elastomérica. De esta forma, se consigue una fina dispersión de la fase elastomérica rodeada de la fase continua del polímero semicristalino.

En un artículo anterior se ha estudiado el comportamiento de cristalización dinámica y la morfología de mezclas 80/20 en peso de poliamida 6 con distintos SEBS hidrogenados, funcionalizados a diferentes concentraciones con anhídrido maléico, SEBS-MA o no, SEBS [18]. En continuidad con dicha investigación, en este artículo se describen las propiedades mecánicas de estas mismas mezclas, con el fin de analizar tanto la influencia de la concentración de grupos funcionales presentes en el elastómero como de la naturaleza de la fase elastomérica y del tamaño y distribución de tamaños de dicha fase sobre la rigidez y el comportamiento en tracción e impacto.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En un trabajo anterior se han descrito las características de los diferentes componentes de las mezclas PA6/SEBS, PA6/SEBS-MA y PA6/SEBS/SEBS-MA, todas ellas con una composición 80/20 en peso en PA6/Elastómero, así como la metodología de mezclado y procesado posterior, estudiadas en este trabajo [18]. Con el fin de facilitar el seguimiento de

las mismas, tanto el nivel de injerto de anhídrido maléico en los elastómeros, como las características de la fase elastomérica utilizada en cada una de las mezclas se detallan en las Tablas 1 y 2, respectivamente.

Tabla 1. Porcentaje de MA enlazado en los elastómeros SEBS.

<i>ELASTÓMEROS</i>	<i>MA(%)</i>
SEBS1	0
SEBS2	1,0
SEBS3	1,2
SEBS4	1,8
SEBS5	2,1

Tabla 2. Composición de las mezclas PA6/SEBS y porcentaje de MA en la mezcla.

<i>MUESTRA</i>	<i>PA6</i>	<i>SEBS1</i>	<i>SEBS2</i>	<i>SEBS3</i>	<i>SEBS4</i>	<i>SEBS5</i>	<i>% MA</i>
B1	80	20	-	-	-	-	0
B2	80	15	5	-	-	-	0,050
B3	80	12	8	-	-	-	0,080
B4	80	12	-	8	-	-	0,096
B5	80	10	-	10	-	-	0,120
B6	80	8	-	12	-	-	0,144
B7	80	-	-	20	-	-	0,240
B8	80	-	-	-	20	-	0,360
B9	80	-	-	-	-	20	0,420

Los ensayos en flexión fueron realizados en un equipo Instron 4465, bajo la Norma UNE-EN ISO 527, velocidad de ensayo de 50 mm.min⁻¹, a una temperatura de 23°C, utilizando probetas del tipo I ISO Multiusos.

Los ensayos en tracción fueron realizados en un equipo MTS *Alliance* RT/5, bajo la Norma ASTM D790, velocidad de ensayo de 12,7 mm.min⁻¹, a una temperatura de 23°C, utilizando probetas de dimensiones 127x12,7x3,2 mm.

Los ensayos de impacto *Izod* y *Charpy* fueron realizados en un equipo *Ceast Resil Impactor*, bajo las Normas UNE-EN ISO 180, velocidad de ensayo de 3,46 m.s⁻¹, y UNE-EN ISO 179, velocidad de ensayo de 2,9 m.s⁻¹, a temperaturas de 23 y -30°C, respectivamente, utilizando probetas de dimensiones 80x10x4 mm. En los ensayos realizados con muestras entalladas, la profundidad de la misma fue de 2 mm.

El análisis de imagen fue realizado utilizando el programa *Leica Quantimet* 500, sobre imágenes obtenidas por SEM [18], sobre un campo mínimo de 250-300 partículas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Comportamiento en Flexión. En la Tabla 3 se detallan los valores correspondientes al módulo y al esfuerzo en flexión, así como los correspondientes parámetros obtenidos en el análisis de tracción, como esfuerzos en el punto de fluencia, σ_y , y a la rotura, σ_b , y alargamientos en el punto de fluencia, ϵ_y , y a la rotura, ϵ_b .

Tabla 3. Propiedades en Flexión y Tracción

<i>Muestra</i>	<i>Fase Elastómero</i>	<i>Flexión</i>		<i>Tracción</i>			
		<i>Módulo (MPa)</i>	<i>Esfuerzo Maximo (MPa)</i>	<i>s_b (MPa)</i>	<i>e_b (%)</i>	<i>s_y (MPa)</i>	<i>e_y (%)</i>
PA	-	2142	97	46	90	65	5
B1	SEBS	1627	71	43	23	47	5
B2	SEBS/SEBS-MA	1224	50	32	123	35	19
B3	SEBS/SEBS-MA	1211	54	33	156	38	10
B4	SEBS/SEBS-MA	1456	61	36	248	40	7
B5	SEBS/SEBS-MA	1382	63	35	84	40	14
B6	SEBS/SEBS-MA	1362	63	35	144	39	14
B7	SEBS-MA	1424	60	36	273	40	14
B8	SEBS-MA	1261	58	36	233	40	20
B9	SEBS-MA	1289	60	49	293	40	19

Todas las mezclas presentan valores de Módulo y de Esfuerzo máximo inferiores al de la Poliamida, Tabla 3. La presencia del SEBS no funcionalizado en la mezcla B1 provoca una reducción del módulo muy significativo, desde 2142 MPa hasta 1627 MPa. En las mezclas compatibilizadas, para la misma concentración de elastómero del 20% en peso, los valores de módulo son más pequeños, aunque se observa una tendencia creciente de dicho parámetro para las mezclas B4-B7, con un porcentaje de anhídrido maléico enlazado entre el 0,096 y el 0,24%. Hay escasos datos en la literatura acerca del comportamiento del módulo en flexión en este tipo de mezclas, aunque se han descrito resultados semejantes en el caso de mezclas de PA6/SEBS/SEBS-MA [8], donde la disminución del módulo en tracción es mucho menos acusada y tiende a estabilizarse a medida que aumenta la concentración de SEBS-MA, es decir, a medida que aumenta la concentración de MA enlazado en la mezcla, en concordancia

con nuestros resultados en flexión. En el caso de otros elastómeros como EPM [19] se describe una muy pequeña reducción del módulo en flexión, hasta concentraciones del 10% en el elastómero EPM, funcionalizado con isocianato y sin funcionalizar, tanto en las mezclas de PA6/EPM como PA6/EPM-TAI. A partir de esa concentración se produce en ambos casos una brusca disminución en ambos parámetros, aunque es más acusada en el caso de las mezclas sin funcionalizar. También describen el mismo comportamiento en el caso del módulo en tracción, aunque en este caso, la disminución drástica del módulo se produce ya a concentraciones del 5% en elastómero.

3.2 Comportamiento en Tracción. El valor del alargamiento en fluencia, ϵ_y , de la poliamida 6 no se ve modificado por la presencia del SEBS no funcionalizado y, por el contrario, está muy afectado por la existencia de MA en la fase elastomérica, aunque no puede establecerse, de una forma global, a la vista del conjunto de resultados, Tabla 3, que el aumento observado en el alargamiento sea dependiente de la concentración de anhídrido maléico en la mezcla. El esfuerzo en fluencia, σ_y , se reduce por la presencia del componente elastomérico, tanto funcionalizado como sin funcionalizar, aunque la disminución observada es mayor en el caso de la fase elastomérica funcionalizada, no observándose dependencia con la concentración de anhídrido maléico.

Estos resultados son coherentes con los descritos en la literatura para este tipo de mezclas PA6/Elastómero, donde se ha observado, en mezclas de PA6 con SEBS y SEBS-MA, un comportamiento del esfuerzo en el punto de fluencia muy semejante, aunque describen una reducción del alargamiento para todas las composiciones y grado de funcionalización analizados [20]. También se ha descrito el mismo comportamiento de ligera reducción de los valores del esfuerzo en el punto de fluencia, en el mismo tipo de mezclas, independientemente de la composición y del orden de mezclado [21]. En el caso de mezclas de PA6/EPR-MA y PA6/EOR/EOR-MA se ha descrito el mismo tipo de comportamiento [22-24].

El alargamiento a la rotura, ϵ_b , parece muy dependiente de la existencia de anhídrido maléico, Tabla 3. En el caso de la mezcla B1, con el SEBS sin funcionalizar, se observa una reducción del alargamiento desde un valor del 90% para el caso de la PA6 neta hasta un valor de solo un 23% en el caso de la mezcla PA6/SEBS. Por el contrario, la presencia del elastómero funcionalizado aumenta considerablemente el alargamiento a la rotura hasta valores entre el 200-300%, como es el caso de las mezclas B7-B9. Sin embargo, cuando el elastómero se incorpora mediante la combinación SEBS/SEBS-MA, los valores de alargamiento, aunque siguen siendo superiores al correspondiente a la poliamida, disminuyen

sensiblemente. Este aumento general en los valores de alargamiento está directamente relacionado con una mejora en la transferencia de esfuerzo en las interfases PA6-Elastómero. La mezcla B5, con una concentración del 0,120% en peso, parece manifestar un comportamiento anómalo.

El comportamiento observado en estas mezclas es muy semejante al descrito por *Oshinski et al.* [8], en el caso de mezclas de PA6/SEBS/SEBS-MA, a la misma proporción 80/20 en peso. Estos autores describen la existencia de un máximo en el valor del alargamiento, 300%, cuando se utiliza una relación elastomérica SEBS/SEBS-MA del orden de 4,3 a 1 en la mezcla con PA6, lo que representa aproximadamente un contenido del 0,36% de MA en la fase elastomérica. Cuando utilizan como fase elastomérica solamente el SEBS-MA con un nivel de injerto en MA del 1,84%, el valor de alargamiento que obtienen es del 169%, bastante inferior al obtenido en nuestro caso para una concentración de MA en la mezcla similar. *Wu et al.* [20] describen un aumento del alargamiento a la rotura en mezclas PA6/SEBS 80/20 que prácticamente triplica el valor de la PA6 neta. Cuando se utilizan combinaciones SEBS/SEBS-MA como componente elastomérico de las mezclas, se obtiene como hecho general que pequeñas concentraciones del SEBS-MA disminuyen el aumento experimentado por el alargamiento en las mezclas equivalentes PA6/SEBS, tanto más cuanto mayor es el nivel de funcionalización del elastómero. Por el contrario, *Ding et al.* [19] describen una reducción muy importante del alargamiento a la rotura con el aumento de la concentración de elastómero EPM, tanto funcionalizado como sin funcionalizar, aunque los valores de alargamiento son siempre superiores en el caso de las mezclas con EPM-TAI. En el caso de mezclas de PA6 con EPM funcionalizado con anhídrido succínico, PA6/EPM-SA, también se ha observado una importante disminución en los valores del alargamiento a la rotura por la presencia de la fase elastomérica sin funcionalizar [25], aunque este efecto de reducción se ve fuertemente compensado cuando la fase elastomérica está constituida por la mezcla EPM/EPM-SA. Los autores justifican este hecho, basándose en que las mezclas PA6/EPM son incompatibles y, por lo tanto, presentan una adhesión prácticamente nula, de forma que los dominios elastoméricos pueden impedir el estirado en frío de la matriz de PA6 y con ello, reducir su capacidad de alargamiento.

En mezclas de PA6 con copolímeros de etileno-octeno, PA6/EOR, se ha descrito un aumento muy ligero en los valores de alargamiento a la rotura de la PA6 por la presencia del elastómero [23]. En la misma dirección, la presencia de EOR modificado con anhídrido maléico, EOR-MA, conduce hasta un marcado aumento del alargamiento. En mezclas

PA6/EPR-MA y PA6/SEBS-MA se ha descrito un aumento del alargamiento a la rotura desde un valor del 145% para la PA6 hasta valores del 230 y 190%, respectivamente, a la misma composición PA6/Elastómero 77,5/22,5 y han analizado la influencia de terceros componentes elastoméricos como EPDM-g-SAN o ABS [24]. Para mezclas del tipo PA6/EPR-MA también se ha descrito una reducción muy importante del alargamiento a la rotura en el caso de mezclas, desde un 93% para la PA6 hasta un 49% en la mezcla 80/20 con un contenido del 1,14% de anhídrido maléico en el elastómero, disminución que es tanto más importante cuanto menor es la concentración en elastómero funcionalizado. En las mezclas del tipo PA6/EOR/EOR-MA, las variaciones observadas en el alargamiento son muy grandes dependiendo del tipo de extrusora, orden de mezclado y proporción relativa de componentes elastoméricos, aunque puede indicarse que los mayores valores se obtienen a mayores concentraciones en anhídrido maléico enlazado [22].

En relación con el esfuerzo a la rotura, σ_b , este parámetro disminuye muy ligeramente por la presencia del elastómero SEBS no funcionalizado, respecto del valor encontrado en la PA6, Tabla 3. Cuando el elastómero presente en la mezcla con PA6 es una combinación de SEBS y SEBS-MA, la reducción del esfuerzo a la rotura es más importante, excepto para la muestra B9 que incorpora la mayor concentración de anhídrido maléico enlazado. En mezclas del tipo PA6/EPM se ha descrito una reducción progresiva del esfuerzo a la rotura en mezclas a medida que aumenta la concentración de elastómero en la mezcla, independientemente de si el elastómero está o no funcionalizado o si está constituido por una mezcla de elastómeros [25], habiéndose encontrado el mismo comportamiento en mezclas PA6/EOR [23]. Por el contrario, Wu et al. [20] han observado un ligero aumento en el esfuerzo en el punto de rotura de la PA6 en las mezclas de PA6 con SEBS sin funcionalizar y funcionalizado con anhídrido maléico.

3.3 Comportamiento en Impacto. La morfología de las mezclas poliméricas inmiscibles generada durante el proceso de mezclado depende de la composición, de las condiciones de proceso, tensión interfacial entre los componentes, interacciones específicas y de la relación de viscosidad de los componentes. La adición de compatibilizantes adecuados aumenta las interacciones que estabilizan la morfología, genera dispersiones finas y mejora las propiedades macroscópicas [10].

En un trabajo anterior [18] se ha estudiado la morfología obtenida por SEM de las mezclas descritas en este trabajo. Para mayor claridad indicaremos aquí que en el caso de la mezcla PA6/SEBS sin funcionalizar, se obtuvo un nivel de heterogeneidad muy grande, tanto

en forma como en tamaño, estando la fase elastomérica dispersa en forma de grandes dominios de forma muy irregular y con un nivel de dispersión muy pobre (véase la Figura 1).

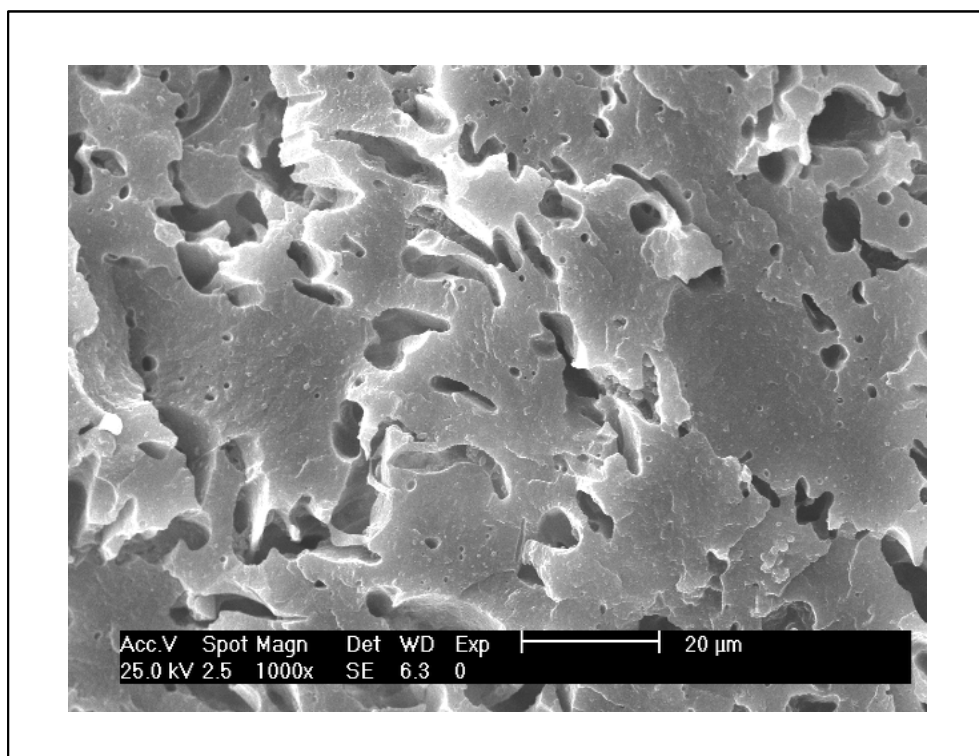


Figura 1. Microfotografía obtenida por SEM correspondiente a la mezcla B1.

Por el contrario, la existencia de anhídrido maléico en la mezcla, tanto en fase elastomérica del tipo SEBS-MA como a partir de la combinación SEBS/SEBS-MA, induce un mayor nivel de dispersión, con una morfología en forma de gotas del elastómero en la matriz de poliamida, lo que indica que el SEBS funcionalizado actúa realmente como un agente compatibilizante entre ambas fases, encontrándose siempre un tamaño de partícula inferior en el caso de las mezclas del tipo PA6/SEBS-MA, como puede verse, a modo de ejemplo, en el caso de las mezclas B2 y B9, Figura 2, con muy diferentes concentraciones de anhídrido maléico.

Esta evolución morfológica tan abrupta se basa en que los grupo maléico localizados en la fase elastomérica reaccionan con los grupos finales amino de la poliamida, dando lugar a copolímeros de injerto que controlan tanto la morfología de la mezcla como la fortaleza de la interfase entre las partículas del elastómero y la matriz. El resultado es la disminución del tamaño de partícula de la fase elastomérica debido, principalmente, a la reducción de su velocidad de coalescencia [12,14,26].

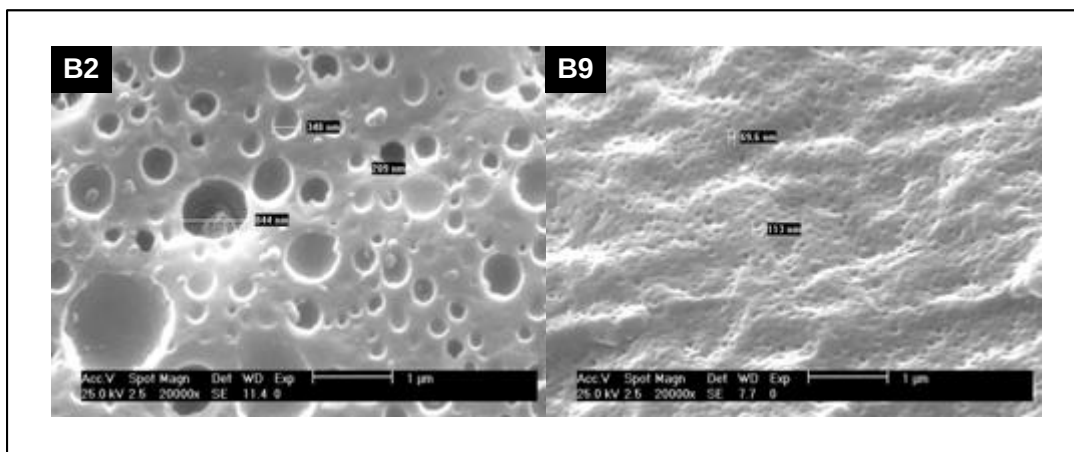


Figura 2. Microfotografías obtenidas por SEM correspondientes a las mezclas B2 y B9.

A partir del análisis de las imágenes obtenidas por SEM [18] se calcularon los diámetros promedio en número, peso a partir de las expresiones [5,27,28]:

$$d_n = \sum n_i d_i / \sum n_i \quad (1)$$

$$d_w = \sum n_i d_i^2 / \sum n_i d_i \quad (2)$$

donde n_i es el número de partículas de elastómero con el diámetro d_i . En la Figura 3 se representa la variación del diámetro promedio con el % de anhídrido maléico en la mezcla y, como puede verse, el diámetro de partícula de la fase elastomérica disminuye rápidamente, desde un valor de $0,6 \mu\text{m}$ para la mezcla B2 con un 0,05% de MA, hasta valores del orden de $0,1 \mu\text{m}$ a medida que aumenta el % de anhídrido maléico. La variación más significativa en el tamaño de los dominios de SEBS se produce en la región de las mezclas PA6/SEBS/SEBS-MA, B2-B6, hasta un 0,024% en anhídrido maléico, a partir del cual se mantiene prácticamente constante. Idéntico comportamiento ha sido descrito por otros autores [4,8,16,30,33], habiéndose demostrado que cuando se comparan al mismo contenido de anhídrido maléico en la fase elastomérica, las mezclas basadas solo en SEBS-g-MA tienen tamaño de partícula ligeramente más pequeño [34].

La variación de la polidispersidad en tamaño de partículas, d_w/d_n , con la concentración de anhídrido maléico en la mezcla también se muestra en la Figura 3, observándose que también existe una reducción paralela a la del tamaño a medida que el contenido en anhídrido maléico en la mezcla aumenta. Las mezclas basadas en SEBS-g-MA tienen una distribución de tamaño de partícula más estrecha que las mezclas basadas en SEBS/SEBS-MA.

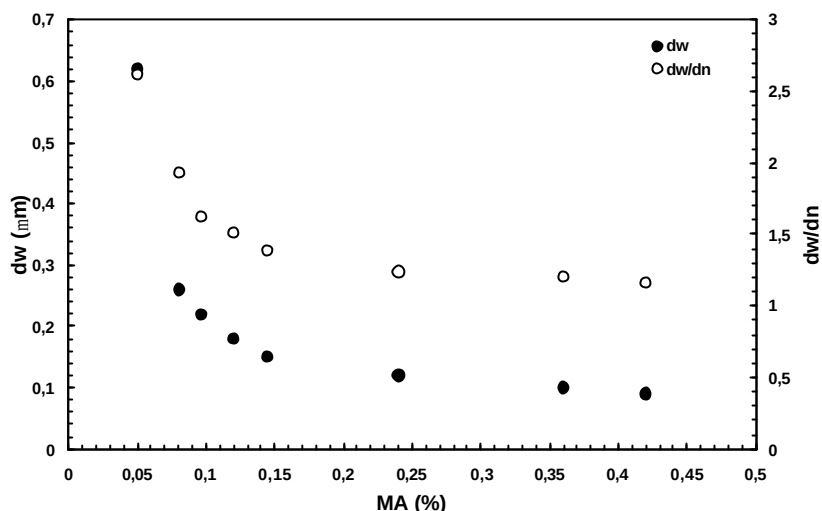


Figura 3. Variación del diámetro promedio d_w y de la distribución de tamaños, d_w/d_n con la concentración de MA en la mezcla.

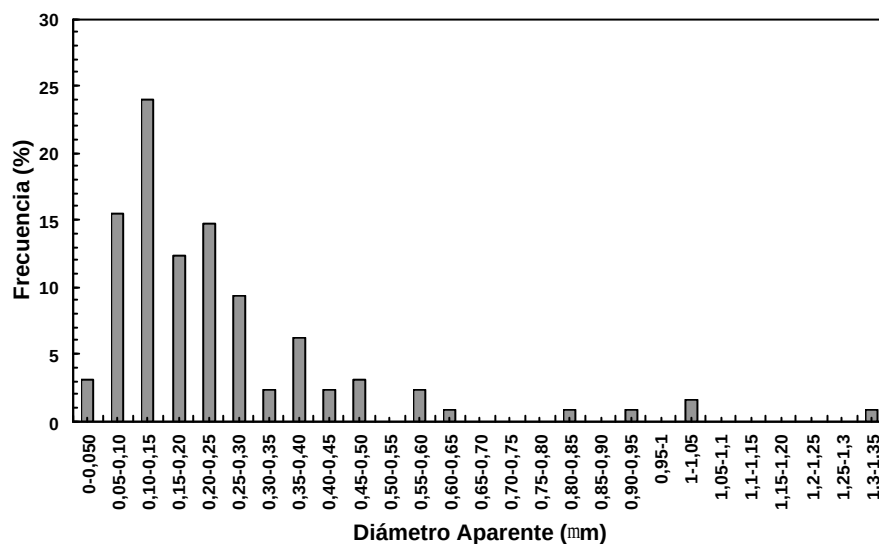


Figura 4. Distribución de tamaños aparentes en la mezcla B2.

En la Figura 4 se muestra, a modo de ejemplo, la curva de distribución obtenida a partir de los diámetros aparentes de partícula, correspondientes a la mezclas B2, con 0,050% de anhídrido maléico, donde la fase elastomérica ha sido incorporada a la poliamida en las formas SEBS/SEBS-MA. En esta mezcla, con una distribución ancha, la existencia de un pequeño número de grandes partículas, $d = 0,50-1,35 \mu\text{m}$, entre un elevado número de partículas pequeñas, $d < 0,50 \mu\text{m}$, hace que la distancia interpartículas promedio sea también mucho más pequeña. Por el contrario, en las mezclas B7-B9, la distribución es más estrecha y está claramente desplazada hacia un tamaño promedio más pequeño [9,35].

Los valores de Resistencia al impacto *Izod* y *Charpy* con y sin entalla, a 23 y -30°C, se detallan en la Tabla 4. El análisis del impacto *Izod* a 23°C, sobre muestras sin entallar, SE, muestra una considerable reducción de la resistencia en el caso de la mezcla B1, no compatibilizada, respecto de la poliamida neta, aunque la disminución observada es mucho menos acusada en el caso de las mezclas compatibilizadas, no observándose influencia ni de la forma de incorporación del elastómero ni de la concentración de anhídrido maléico enlazado, Tabla 4. A baja temperatura, -30°C, la resistencia al impacto *Izod* no se ve modificada por la presencia del SEBS sin funcionalizar y, al contrario de lo que ocurre a temperatura ambiente, la existencia de funcionalización provoca un aumento muy considerable de este parámetro, tanto en las muestras del tipo PA6/SEBS/SEBS-MA como PA6/SEBS-MA, no siendo observable influencia de la concentración de anhídrido maléico en la mezcla.

Tabla 4. Valores de Resistencia al impacto (kJ.m^{-2}), con, CE, y sin entalla, SE.

<i>Muestra</i>	<i>Izod CE</i> 23°C	<i>Izod CE</i> -30°C	<i>Charpy CE</i> 23°C	<i>Charpy CE</i> -30°C	<i>Izod SE,</i> 23°C	<i>Izod SE,</i> -30°C
PA6	6	5	7	2	251	53
B1	5	3	5	3	71	54
B2	79	10	86	12	171	84
B3	-	-	-	-	-	-
B4	59	11	71	10	165	228
B5	72	11	80	10	183	231
B6	71	9	82	9	163	150
B7	26	9	35	9	177	246
B8	39	9	45	9	169	87
B9	30	10	17	9	184	249

La poliamida 6 es un polímero del tipo II, es decir, tiene una energía de iniciación de grieta alta y una energía de propagación de grieta baja, por lo que su resistencia al impacto es muy sensible a la entalla. Se ha descrito que una mezcla PA6/SEBS 85/15 presenta una resistencia al impacto 2,5 veces superior a la de la PA6 neta, a pesar de la ausencia de la compatibilización. Puesto que en este caso no existen interacciones interfaciales significativas, se ha atribuido la ganancia de impacto a las partículas discretas de elastómero que dispersan la energía de fractura en la entalla y localmente propagan y dispersan el esfuerzo por diferentes direcciones. En mezclas del tipo PA6/SEBS/SEBS-MA, la mejora

descrita en la resistencia al impacto de la PA6 se ha correlacionado con la compatibilización interfacial del SEBS-MA tanto con la PA6 como con el SEBS no funcionalizado y/o la formación de la forma cristalina α en la poliamida [36].

Una mejora significativa de la resistencia al impacto puede ser obtenida solo si la mezcla presenta una concentración óptima de agente compatibilizante y, además, si este agente compatibilizante tiene un grado de modificación con MA adecuado para conseguir la mayor efectividad en la compatibilización [37].

En nuestro caso, la resistencia al impacto *Izod* con entalla a 23°C no se ve prácticamente modificada por la presencia del componente elastomérico sin funcionalizar. Sin embargo, la presencia de grupos MA en la fase elastomérica provoca un aumento considerable de este parámetro. Esto es debido a que los grupos funcionales MA reaccionan con los grupos finales amina de la poliamida, durante el proceso de mezcla en el fundido, dando lugar por un lado, a un superior nivel de dispersión del elastómero y, por otro, a una mayor adhesión entre las partículas del elastómero y la matriz de la poliamida. Consecuentemente, las partículas de elastómero actúan como concentradores de esfuerzo favoreciendo la disipación de la energía de impacto [11].

El aumento experimentado por la resistencia al impacto es muy significativo en el caso de las mezclas B2-B6, con inferior concentración de anhídrido maléico enlazado y donde la fase elastomérica está incorporada en la forma SEBS/SEBS-MA.

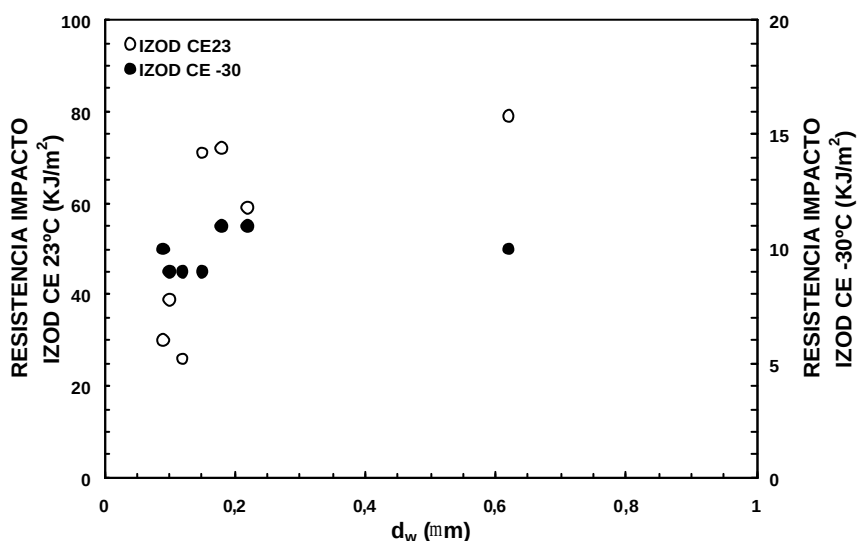


Figura 5. Variación de la Resistencia al impacto Izod, con entalla, a 23 y -30°C, con el diámetro promedio

Cuando se analiza la evolución de la resistencia al impacto con el tamaño de partícula, en las mezclas entalladas, Figura 5, puede verse que el mayor aumento tiene lugar en las mezclas con un diámetro promedio de $0,2\ \mu\text{m}$ ó superior, que corresponde a las mezclas donde la fase elastomérica se ha incorporado en la forma SEBS/SEBS-MA. Por el contrario, en el caso de las mezclas B7-B9, donde la funcionalización es incorporada exclusivamente en la forma de SEBS-MA y donde el diámetro promedio es del orden de $0,1\ \mu\text{m}$, el aumento experimentado por la resistencia al impacto respecto de la poliamida neta es muy inferior, prácticamente la mitad. El mismo comportamiento se ha encontrado en el análisis de la Resistencia al impacto Charpy a 23°C , Figura 6.

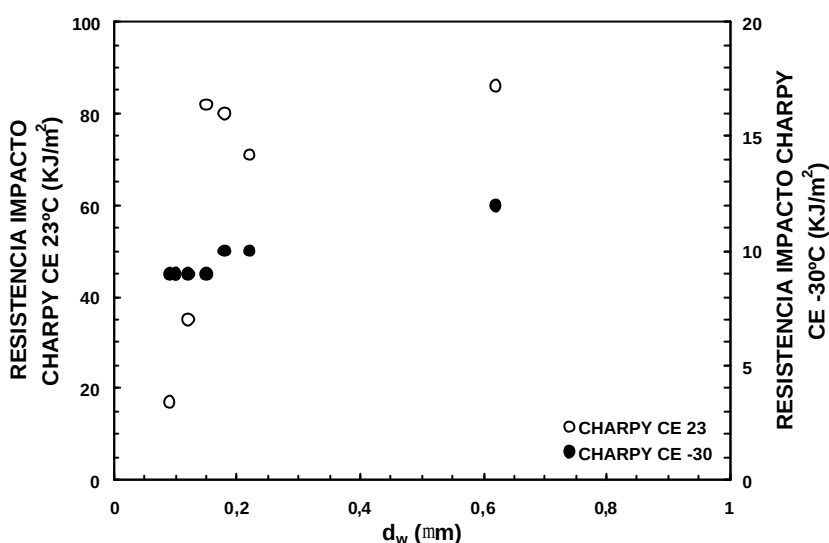


Figura 6. Variación de la Resistencia al impacto Charpy, con entalla, a 23 y -30°C , con el diámetro promedio.

Parece evidente que la tenacidad de la PA6 puede ser controlada mediante la combinación adecuada de SEBS y SEBS-MA. Esto es debido a que las partículas de SEBS son demasiado grandes para aumentar la tenacidad, mientras que las de SEBS-g-MA son demasiado pequeñas para optimizar el aumento de tenacidad [8,16]. El tamaño de partícula elastomérica es crítico a la hora de la mejora de la tenacidad de la poliamida. Los primeros estudios realizados sobre este tipo de sistemas mostraron que para obtener una alta tenacidad en la matriz de poliamida, el tamaño de partícula elastomérica debía ser inferior a $1\ \mu\text{m}$ [36]. Sin embargo, tamaños de partícula inferiores al valor límite de $0,2\ \mu\text{m}$ no parecen inducir un aumento de tenacidad [8]. El tamaño óptimo de los dominios discretos de la fase elastomérica varía de unos sistemas a otros [66] y también se ha propuesto que la distancia inter-partículas también es un factor que afecta a las propiedades finales de la mezcla [36].

El comportamiento de la resistencia al impacto a baja temperatura, -30°C , sobre las muestras entalladas, Figuras 5 y 6, es muy semejante al observado a 23°C , es decir, nula o mínima influencia del elastómero no funcionalizado y un aumento muy importante en el caso de las mezclas funcionalizadas con anhídrido maléico, aunque en este caso no se manifiesta tan claramente la influencia de la forma de incorporación del elastómero, de la concentración de anhídrido maléico enlazado o del tamaño de los dominios elastoméricos.

Por último, la influencia de la distribución de tamaños de las partículas elastoméricas sobre el comportamiento de impacto en probetas entalladas, a 23 y -30°C , se muestra en la Figura 7.

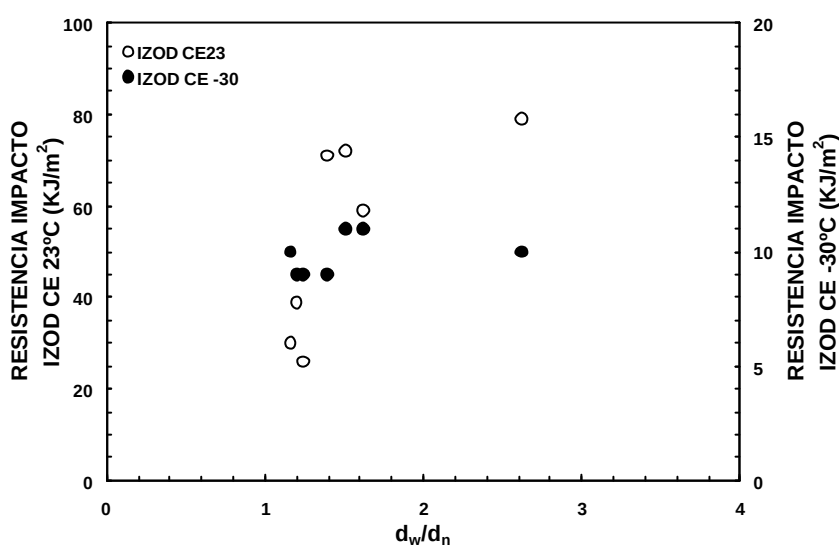


Figura 7. Variación de la Resistencia al impacto *Izod*, a 23 y -30°C , con la distribución de tamaños.

Como puede verse, a 23°C , el valor de la resistencia al impacto aumenta a medida que lo hace la distribución de tamaños y este incremento es muy sensible para las mezclas con las distribuciones más estrechas, $1 < d_w/d_n < 1,6$, y en las cuales la distancia promedio interpartícula es mayor al ser menor la coalescencia. A baja temperatura, -30°C , el aumento experimentado por la resistencia al impacto parece muy poco dependiente de la distribución de tamaños. Análogo comportamiento se ha encontrado en el análisis de impacto *Charpy*

CONCLUSIONES

La adición de copolímeros SEBS hidrogenados y funcionalizados con anhídrido maléico a la poliamida 6, a una composición fija PA6/Elastómero 80/20 en peso induce una disminución de la rigidez de la poliamida, lo que se manifiesta tanto en una reducción del

módulo como del esfuerzo máximo en flexión, que es sensible a la existencia de anhídrido maléico en el elastómero, pero que no es dependiente de su concentración en la mezcla.

El análisis del comportamiento de estas mezclas en tracción ha mostrado una reducción de los esfuerzos tanto en el punto de fluencia como a la rotura, que no son dependientes ni de la concentración de anhídrido maléico ni de la forma en la que adiciona el elastómero. Por el contrario, existe un aumento importante en el valor de los correspondientes alargamientos, tanto en fluencia como en rotura, que parecen ser más notables a las mayores concentraciones de anhídrido maléico, cuando el elastómero se incorpora en la forma SEBS-MA.

Los valores de resistencia al impacto de las mezclas funcionalizadas, a 23°C sin entalla, son sensiblemente inferiores, del orden del 70%, que el de la PA6. Por el contrario, es notable el aumento experimentado por este parámetro, del orden del 300-400%, a baja temperatura.

En muestras entalladas, la presencia del elastómero funcionalizado provoca un aumento notable sobre la resistencia al impacto a 23°C, respecto a la PA neta. Este aumento es especialmente sensible al tamaño de los dominios de la fase elastomérica, entre 0,2 y 0,6 μm , y a la distribución de tamaños, entre 1,2 y 1,6, lo cual es, a su vez, dependiente tanto de la forma de incorporación del elastómero funcionalizado, SEBS/SEBS-mA ó SEBS-MA, como de la concentración de anhídrido maléico en la mezcla.

Agradecimientos. Los autores desean agradecer al Laboratorio de Procesado de polímeros del Centro Tecnológico de Repsol YPF por su colaboración en la preparación de las mezclas y a M.A. López Galán, M. García, J. Guisández y D. Gómez por su apoyo en las técnicas experimentales. Asimismo, agradecen a la compañía PolyOne el suministro de la poliamida 6.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Utracki LA, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 1166 (1982)
- [2] Xanthos M, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 929 (1991)
- [3] Majundar B, Paul DR, “*Polymer Blends*”, Vol. 1, DR Paul y CB Bucknall Editores, John Wiley & Sons Inc., Nueva York 2000
- [4] Cimmino S, Coppola R, D’Orazio L, Greco R, Maglio M, Ragosta G, *Polymer* **27**, 1874 (1986)
- [5] Borggreve RJM, Gaymans RJ, Schuijjer J, Ingen Housz JF, *Polymer* **28**, 1489 (1987)
- [6] Gelles R, Modic M, Kirpatrick J, *SPE ANTEC Tech. Papers*, **46**, 513 (1988)

- [7] Wu CJ, Kuo JF, Chen CY, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1329 (1993)
- [8] Oshinski AJ, Keskkula H, Paul DR, *Polymer* **33**, 268 (1992)
- [9] Wu CJ, Kuo JF, Chen CY, Woo E, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1695 (1994)
- [10] Holsti-Miettinen RM, Seppälä JV, Ikkala OT, Reina IT, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 395 (1994)
- [11] Tjong SC, Xu SA, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 3231 (2001)
- [12] Oshinski AJ, Keskkula H, Paul DR, *Polymer* **37**, 4891 (1996)
- [13] Abbate M, Di Liello Y, Martuscelli E, Musto P, Ragsosta G, Scarinzi G, *Polymer* **33**, 2940 (1992)
- [14] B. Majundar, H. Keskkula, D. R. Paul, *Polymer* **35**, 1386 (1994)
- [15] K. Dijkstra, R. J. Gaymans, *Polymer* **35**, 332 (1994)
- [16] A. J. Oshinski, H. Keskkula, D. R. Paul, *Polymer* **33**, 284 (1992)
- [17] S. Thomas, G. Groeninckx, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1405 (1999)
- [18] Marco C, Gómez MA, Ellis G, Campoy I, Ruiz V, Fraga LM, *Rev. Iberoam. Polím.*, **8**(3), 163 (2007)
- [19] Ding Y, Xin Z, Gao Y, Xu X, Yin J, Cosra G, Falqui L, Valenti B, *Macromol. Mater. Eng.*, **288**(5), 446 (2003)
- [20] Wu CJ, Kuo JF, Chen CY, *Adv. Polym. Technol.*, **14**(2), 129 (1995)
- [21] Oshinski AJ, Keskkula H, Paul DR, *Polymer* **37**, 4909 (1996)
- [22] Huang JJ, Keskkula H, Paul DR, *Polymer* **47**, 639 (2006)
- [23] Premphet-Sirisinha K, Chalearmthitipa S, *Polym. Eng. Sci.*, **43**(2), 317 (2003)
- [24] Lu M, Keskkula H, Paul DR, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1175 (1995)
- [25] Cimmino S, D'Orazio L, Greco R, Maglio G, Malinconico M, Mancarella C, Martuscelli E, Palumbo R, Ragosta G, *Polym. Eng. Sci.*, **24**(1), 48 (1984)
- [26] Sundararaj U, Macosko CW, *Macromolecules* **28**, 2647 (1995)
- [27] Irani RR, Callis CF “*Particle Size: Measurement, Interpretation and Application*”, Willey, Nueva York, 1963
- [28] Davis BD, *Can. J. Chem. Eng.*, **69**, 619 (1991)
- [29] S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987)
- [30] Fayt R, Jerome R, Tcyssie R, *ACS Symp. Ser.*, **395**, 38 (1989)
- [31] Lambla M, Yu RX, Loret S, *ACS Symp. Ser.*, **385**, 67 (1989)
- [32] S. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 549 (1988)
- [33] Oshinski AJ, Keskkula H, Paul DR, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 623 (1996)
- [34] Kayano Y, Keskkula H, Paul DR, *Polymer* **38**, 1885 (1997)

- [35] Burgisi G, Paternoster M, Peduto N, Saraceno A, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 777 (1997)
- [36] Wu S, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 753 (1990)
- [37] Wu CJ, Kuo JF, Chen CY, Woo E, *Polym. Eng. Sci.*, **52**, 1695 (1994)