

CRISTALIZACIÓN Y MORFOLOGÍA 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

Enviado: Diciembre de 2006; Aceptado: Marzo 2007

RESUMEN

Se ha estudiado el comportamiento de cristalización dinámica de la poliamida 6 en sus mezclas 80/20% en peso con elastómeros SEBS no funcionalizado, PA6/SEBS, y funcionalizados con anhídrido maléico, MA, PA6/SEBS-MA, con una concentración de MA 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 nivel de heterogeneidad de la mezcla PA6/SEBS, determinado por microespectroscopia IR-ATR y microscopía electrónica de barrido es sensiblemente mayor que el obtenido en las mezclas PA6/SEBS/SEBS-MA y PA6/SEBS-MA. En presencia del elastómero funcionalizado, la morfología corresponde a una dispersión del elastómero en forma de gotas en la matriz de poliamida, cuya distribución y tamaño promedio es dependiente del tipo de SEBS y de la mezcla de SEBS/SEBS-MA. La presencia del SEBS modifica sustancialmente el comportamiento cristalino de la poliamida 6, favoreciendo la formación del polimorfo monoclinico y ejerciendo un efecto de nucleación cristalina que se traduce en un aumento de la temperatura de cristalización y una reducción del tamaño esferulítico, efectos cuya magnitud también son función del tipo y nivel de funcionalización del SEBS.

Palabras clave: Poliamida 6, SEBS, mezclas, funcionalización, cristalización, morfología

INTRODUCCIÓN

El aumento de la tenacidad de las poliamidas mediante su mezcla con materiales elastoméricos del tipo EPM, EPDM y SEBS ha sido objeto de un elevado interés científico y tecnológico [1-6]. Sin embargo, estas mezclas poliamida/elastómero son inmiscibles e incompatibles, debido a la gran diferencia en polaridad entre los componentes, por lo que se hace necesaria su compatibilización. La extrusión reactiva es una metodología que permite

compatibilizar mezclas entre polímeros inmiscibles mediante la generación in situ de agentes interfaciales a través de la reacción química entre los grupos funcionales de los componentes de la mezcla [7,8].

Esta compatibilización disminuye la tensión interfacial, por lo que las fases discontinuas pueden dispersarse uniformemente y aumentar, por lo tanto, la adhesión interfacial. Diferentes tipos de copolímeros que contienen grupos anhídrido han sido frecuentemente utilizados en la compatibilización de mezclas con poliamidas [9-18], con el objetivo fundamental de optimizar la morfología de mezcla y mejorar las propiedades mecánicas, especialmente las relacionadas con el comportamiento frente al impacto.

Sin embargo, en nuestro conocimiento, es escasa la información sobre el comportamiento del estado cristalino de la poliamida 6 en este tipo de mezclas compatibilizadas con SEBS-g-MA. Por ello, el principal objetivo de este trabajo es describir el comportamiento de cristalización y fusión, así como las morfologías cristalina y de mezcla en presencia de diferentes copolímeros SEBS, sin funcionalizar y funcionalizados con diferentes niveles de anhídrido maléico, bajo condiciones de cristalización dinámica.

PARTE EXPERIMENTAL

Los copolímeros SEBS fueron grados experimentales suministrados por Repsol-YPF y la poliamida PA6 es un grado de Polyone. Estos copolímeros presentan un 30% en peso en estireno, con un peso molecular promedio en peso entre 50.000 y 70.000. Todos ellos, excepto el SEBS1, fueron funcionalizados con anhídrido maleico mediante extrusión reactiva, en una extrusora de doble husillo y posteriormente purificados mediante extracción en acetona con el fin de eliminar compuestos de bajo peso molecular. El grado de funcionalización fue determinado por valoración química con una disolución estándar de KOH y de ClH en etanol. El nivel de injerto en MA, peso molecular y contenido en estireno se detallan en la Tabla 1.

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

Componentes	MA(%)
SEBS1	0
SEBS2	1,0
SEBS3	1,2
SEBS4	1,8
SEBS5	2,1

Previo a la preparación de las mezclas, todos los componentes fueron secados a 70°C durante 15 horas. Las mezclas PA6/SEBS fueron preparadas mediante alimentación conjunta en una extrusora de doble husillo Eurolab, a una velocidad de 150 rpm, 240°C y 40 s de tiempo de residencia, utilizando Irganox 1330 como agente antioxidante, a la concentración de 0,2% en peso, en todas las mezclas. Posteriormente se prepararon probetas mediante moldeo por inyección en una máquina Sandretto 6GV-50, en las condiciones de temperatura de fundido entre 230-245°C, 40 bar de presión y 75°C de temperatura de molde. Sus composiciones se detallan en la Tabla 2, donde se adjunta el porcentaje de MA enlazado en la mezcla. Las mezclas con SEBS2 fueron aditivadas con talco, con el fin de analizar su influencia sobre las propiedades mecánicas, como será publicado posteriormente.

Tabla 2. Composición de las mezclas PA6/SEBS y porcentaje de MA enlazado.

Muestra	PA6	SEBS1	SEBS2	SEBS3	SEBS4	SEBS5	% MA
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

El análisis de la estabilidad térmica se realizó en una termobalanza Mettler TA3000/TG50, a una velocidad de calentamiento de 20 grado.min⁻¹, en atmósferas de N₂ y O₂, con un caudal de gas de 150 mL.min⁻¹.

El estudio de homogeneidad de las mezclas por microespectroscopia IRFT se realizó utilizando un microscopio IR Perkin Elmer i-Series IMAGE, equipado con un objetivo Cassegrain 15x incorporando un cristal retráctil ATR de Ge de 100 µm de diámetro. Los espectros fueron registrados con una resolución espectral de 4 cm⁻¹, acumulando 50 espectros con el fin de obtener una relación señal/ruido razonable. El contacto óptimo se estableció previa calibración mediante la correlación de diferentes relaciones de intensidades de bandas IR frente a la intensidad de la banda asociada al grupo carbonilo en la poliamida, con el fin de

asegurar una reproducibilidad adecuada. La misma presión de contacto se utilizó en diez puntos de muestreo de cada mezcla

Los diagramas de difracción de rayos X a grandes ángulos fueron obtenidos a temperatura ambiente a partir de muestras en forma de probetas obtenidas por compresión, en el caso de los copolímeros SEBS y en forma de probetas de inyección, en el caso de las mezclas PA6/SEBS, utilizando un difractómetro Rigaku Geigerflex-D/max de ánodo rotatorio RU-200, en un intervalo angular de 2θ entre 2 y 35° y con una velocidad de barrido de 1 grado.min⁻¹, utilizando la radiación K α del cobre filtrada con Ni.

El análisis de las transiciones térmicas se ha realizado en un calorímetro Mettler TA 3000/DSC30, utilizando un ciclo de enfriamiento desde 150 hasta -150°C, a 10 grado.min⁻¹, en el caso de los elastómeros SEBS, para eliminar la historia térmica de la preparación de las granzas, y un posterior ciclo de calentamiento a la misma velocidad.

En el caso de las mezclas PA6/SEBS, se aplicó un primer ciclo térmico de residencia en el fundido a 260°C durante cinco minutos, con el fin de eliminar la historia térmica de la preparación de las mezclas, enfriando posteriormente a una velocidad de 10 grado.min⁻¹ hasta -150°C y un posterior calentamiento hasta 260°C, a la misma velocidad. Los niveles de cristalinidad de la PA6 fueron determinados utilizando un valor de 230 J.g⁻¹, como entalpía del polimorfo α de la poliamida [19].

El análisis de la morfología cristalina de las mezclas PA6/SEBS se realizó en un microscopio de luz polarizada Reichert Zetopan Pol con cámara de temperatura Mettler FP-80HT. Las microfotografías fueron obtenidas a temperatura ambiente, utilizando una cámara Nikon FX35A, sobre películas de 20 μ m preparadas entre porta y cubre de microscopía, después de aplicar un ciclo térmico semejante al descrito en el análisis de transiciones térmicas por DSC, considerando 30°C como temperatura final de la etapa de enfriamiento. Los estudios de dispersión de luz a bajos ángulos, SALS, se realizaron en un equipo similar al descrito por Stein [20], registrándose los correspondientes diagramas Hv a temperatura ambiente sobre las mismas películas descritas anteriormente, con una cámara SONY DCR-TRV18E.

El análisis morfológico de las mezclas PA6/SEBS fue realizado por Microscopía electrónica de barrido, SEM, en un microscopio Phillips XL30 ESEM 20KV, sobre probetas de inyección fracturadas criogénicamente, tratadas con xileno a temperatura ambiente durante 96 horas, y posterior metalización con Au/Pd en una capa de 3-4 nm de espesor. El recuento

de partículas fue realizado mediante análisis de imagen utilizando el programa Leica Quantimet 500, sobre un campo mínimo de 250-300 partículas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 3 se detallan los valores de T_i y T_{10} , temperaturas inicial de descomposición y correspondiente al 10% de pérdida de peso, respectivamente, de los diferentes componentes elastoméricos y mezclas PA6/SEBS analizados en este trabajo.

Tabla 3. Valores de temperatura inicial de degradación, T_i , y las correspondientes al 10% de pérdida de peso.

Muestra	Atmosfera inerte		Atmósfera oxidativa	
	T_i (°C)	T_{10} (°C)	T_i (°C)	T_{10} (°C)
SEBS1	350	402	236	266
SEBS3	345	404	227	290
SEBS2	345	409	212	265
SEBS5	342	414	208	291
SEBS4	343	413	212	297
B1	343	401	301	372
B2	341	403	294	374
B3	342	402	292	376
B4	342	404	300	370
B5	332	404	281	375
B6	341	403	288	376
B7	342	400	290	373
B8	342	403	295	372
B9	340	405	293	373
PA6	360	403	300	378

Como puede verse, en atmósfera oxidante la estabilidad de los diferentes SEBS es muy crítica. Sin embargo, la presencia de la poliamida en la mezcla y la aditivación con el agente antioxidante Irganox 1330 estabiliza térmicamente al componente elastomérico, como se deduce de los valores de T_i y T_{10} asociados a la descomposición de las mezclas. Los valores de T_i obtenidos en atmósfera de nitrógeno, en el caso de las mezclas PA6/SEBS, permiten asegurar su estabilidad térmica en los diferentes ciclos de calentamiento y enfriamiento utilizados en el análisis de sus transiciones térmicas.

El análisis del nivel de heterogeneidad en las mezclas PA6/SEBS se realizó directamente sobre las probetas inyectadas, utilizando microespectroscopia IR-ATR. En la normalización de los espectros fue difícil elegir una banda independiente, debido al alto nivel de solapamiento entre los espectros de PA y SEBS. En el caso de los copolímeros SEBS, la

banda más característica se observa a 697 cm^{-1} , asociada al anillo aromático del estireno. En el caso de la PA6 se ha elegido la banda a 1170 cm^{-1} correspondiente a un modo de deformación metilénica.

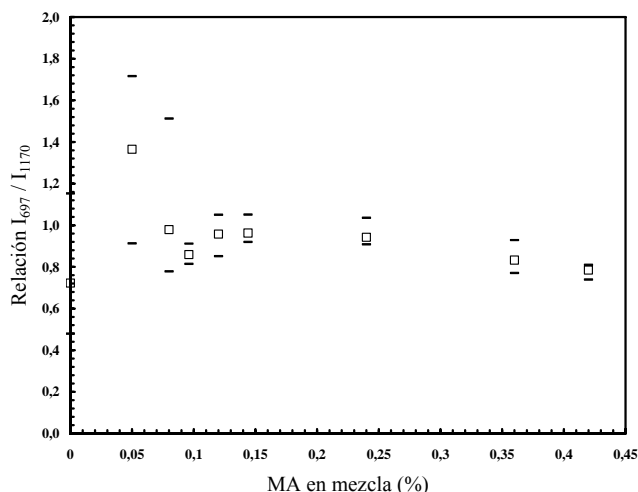


Figura 1. Variación de la relación de intensidades de bandas I_{697}/I_{1170} , cm^{-1} , con la concentración de MA enlazado en las mezclas PA6/SEBS.

Un análisis del nivel de heterogeneidad en las mezclas PA6/SEBS fue realizado sobre las muestras inyectadas utilizando microespectroscopia ATR-IR. Para la normalización de los espectros fue difícil seleccionar una banda espectroscópica independiente, debido al elevado nivel de solapamiento entre los espectros de la PA6 y del SEBS. Por ello, se utilizó una simple relación de bandas asociadas al anillo aromático del estireno a 697 cm^{-1} y al modo de deformación del metileno, a 1070 cm^{-1} , característico de la PA6.

La relación de intensidades I_{697}/I_{1170} , tomadas en diez puntos diferentes de las muestras, junto con los intervalos máximo y mínimo encontrados, en función de la concentración de MA injertado se muestra en la Figura 1. Como puede verse, parece existir una constancia en la concentración de la mezclas PA6/SEBS, siendo, de nuevo, las mezclas B1 (0,0% MA), B2 (0,05% MA) y B3 (0,08%) las que presentan unos intervalos de medida muy superiores a los del resto de las mezclas. Además, la desviación estándar asociada a la relación I_{697}/I_{1170} puede ser considerada como una medida de la homogeneidad de la mezcla. Así, en la Figura 2 se representa la variación de la desviación estandar con la concentración de MA injertado y, de nuevo, los resultados muestran que la mezcla B1 es la más heterogénea de la serie analizada, seguida de las mezclas B2 y B3, con los más bajos niveles de funcionalización. El resto de las mezclas muestran los niveles de homogeneidad más altos y

prácticamente semejantes, en correspondencia con las variaciones morfológicas observadas en las mezclas, como se comentará más adelante.

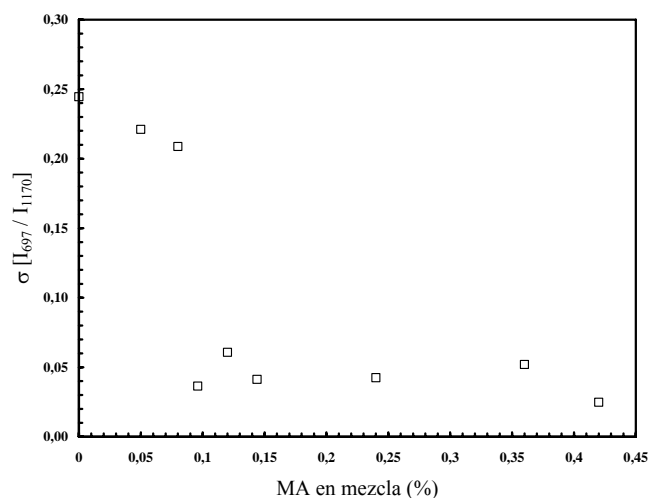


Figura 2. Variación de la desviación estándar obtenida en la determinación de la relación de intensidades de bandas I_{697} / I_{1170} , cm^{-1} , con la concentración de MA enlazado en las mezclas PA6/SEBS.

En la Figura 3 pueden verse los termogramas correspondientes a los ciclos de enfriamiento de los copolímeros SEBS desde 150 hasta -150°C , a $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Se observa una primera transición exotérmica con un máximo localizado en los alrededores de 0°C , que no corresponde a humedad, y que podría estar asociado a la cristalización de pequeños segmentos olefinicos, aunque no se detecte nivel de cristalinidad por WAXS, seguida de la transición vítrea asociada a los bloques butadiénicos en la región de -60°C . En la Tabla 4, se detallan los valores correspondientes.

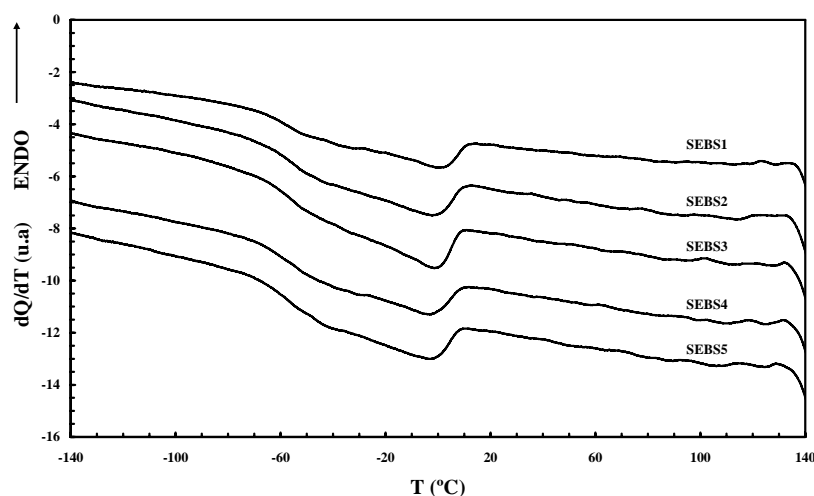


Figura 3. Termogramas DSC correspondientes al ciclo de enfriamiento de los elastómeros SEBS, a la velocidad de $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabla 4. Parámetros térmicos asociados al proceso de enfriamiento de elastómeros SEBS.

Muestra	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J.g ⁻¹)
SEBS1	-60,5	0,3	10,9
SEBS2	-58,5	-2,3	10,4
SEBS3	-58,4	-1,4	11,0
SEBS4	-57,2	-2,8	8,6
SEBS5	-56,7	-2,8	8,4

En el ciclo de calentamiento subsiguiente, se sigue observando la transición vítrea en la región de baja temperatura, -50/-60°C, seguida de una endoterma muy extendida y de muy baja entalpía que podría corresponder a la fusión de los cristalitos generados en el proceso de enfriamiento, Figura 4. En la Tabla 5 se detallan los valores correspondientes.

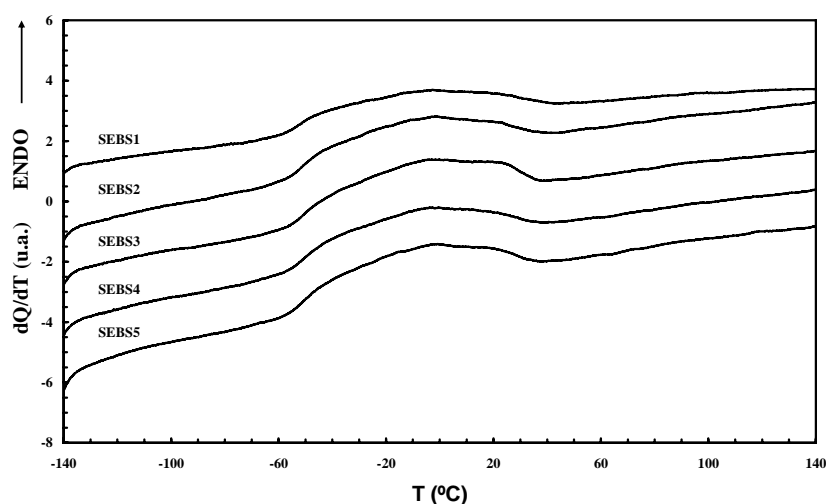


Figura 4. Termogramas DSC correspondientes al ciclo de calentamiento de los elastómeros SEBS, a la velocidad de 10 grado.min⁻¹.

TABLA 5. Parámetros térmicos asociados al proceso de calentamiento de elastómeros SEBS.

Muestra	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J.g ⁻¹)
SEBS1	-59,7	-2,7	11,7
SEBS2	-53,0	-1,5	11,3
SEBS3	-51,4	-4,3	11,7
SEBS4	-52,4	-3,8	10,1
SEBS5	-51,8	-2,4	10,1

Como se ha indicado en la parte experimental, en el caso de las mezclas de PA6 con los copolímeros SEBS se aplicó un primer ciclo térmico de residencia en el fundido a 260°C durante cinco minutos, con el fin de eliminar la historia térmica de la preparación de las mezclas, enfriando posteriormente a una velocidad de 10 grado.min⁻¹ (véase la Figura 5),

observándose un proceso exotérmico, relativamente agudo, asociado a la cristalización de la poliamida 6.

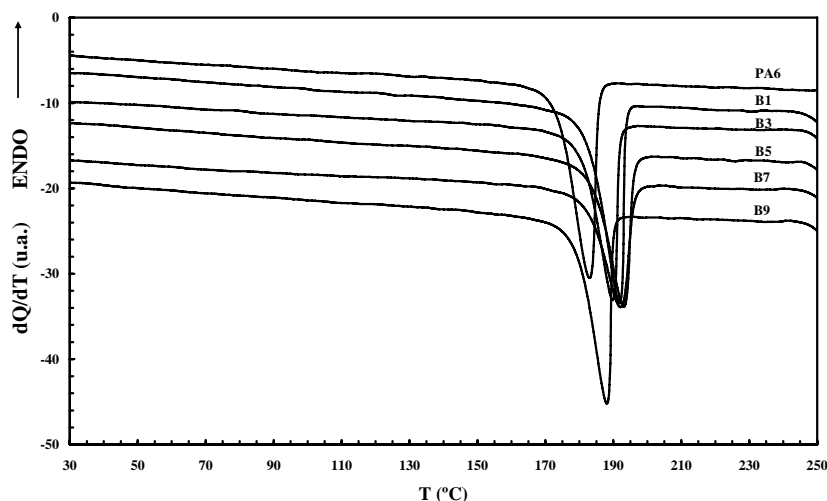


Figura 5. Termogramas DSC correspondientes al ciclo de enfriamiento de las mezclas PA6/SEBS, a la velocidad de 10 grado.min⁻¹.

En todas las mezclas se manifestó un aumento de la temperatura de cristalización respecto de la poliamida neta, Tabla 6, aunque este efecto nucleante es menos importante en el caso de las mezclas B2, B3, B8 y B9. También hay que apuntar que en la mayoría de los casos, el nivel de cristalinidad asociado a la poliamida presente en las mezclas es solo ligeramente superior al desarrollado en la poliamida neta, como se deduce de los valores de entalpía de cristalización, normalizados respecto al porcentaje en peso de la PA6 en la mezcla, obtenidos.

Tabla 6. Parámetros de cristalización y fusión en PA6 y en las mezclas PA6/SEBS.

Muestra	T _c (°C)	ΔH _c (J.g ⁻¹)	T _m (°C)	ΔH _m (J.g ⁻¹)
B1	191,8	64,5	221,3	64,5
B2	189,9	59,9	221,4	60,8
B3	189,8	60,6	221,0	60,9
B4	191,1	65,4	222,0	58,3
B5	193,1	64,3	220,6	61,3
B6	191,7	62,1	219,4	60,7
B7	192,2	68,4	220,7	62,2
B8	189,3	65,3	221,1	61,3
B9	188,1	68,4	219,4	64,7
PA6	182,5	61,7	221,2	67,5

Wu et al. [21] han descrito que tanto en el caso de las mezclas binarias PA6/SEBS como ternarias PA6/SEBS/SEBS-g-MA, la compatibilización afecta al nivel de cristalinidad

de la poliamida. Por el contrario, *Oshinski et al.* [22], han encontrado que mientras que en el caso de las mezclas PA6/SEBS no hay variación de la cristalinidad, en las mezclas PA6/SEBS/SEBS-g-MA se produce una reducción del nivel de cristalinidad, que asocian con una reducción de la velocidad de cristalización de la PA6 en dichas mezclas.

Es necesario indicar, en este punto, que es la primera vez, en nuestro conocimiento, que se describe este efecto nucleante en la cristalización de la poliamida 6 por la presencia del copolímero SEBS. En principio, se pueden apuntar diferentes posibles factores que puedan influir sobre los valores de temperatura de cristalización obtenidos. Por un lado, los que tienden a aumentar la temperatura de cristalización, como los efectos nucleantes debidos al talco y a los dominios rígidos de poliestireno en el copolímero y, por otro, a la reacción entre los grupo MA de los SEBS funcionalizados con los grupos amina terminales y amida de cadena de la poliamida 6, el cual, por el contrario, induciría una reducción en la capacidad de cristalización de la poliamida debido a la disminución de la movilidad segmental y al impedimento al empaquetamiento de las cadenas de la poliamida [23,24].

En el caso de la muestra B1, como se comentará más adelante, el copolímero SEBS sin funcionalizar está muy pobremente disperso en dominios muy grandes y de forma irregular en la matriz de poliamida y podría esperarse que la intraasociación de los segmentos rígidos de PS del copolímero pudieran ejercer esta actividad nucleante sobre la poliamida 6 [25]. En el caso de la muestra B7, donde la mezcla es con un SEBS que contiene talco, el efecto nucleante que en principio debería ser mayor podría estar compensado por la existencia de funcionalización. En el mismo sentido, en las muestras B4-B6, donde la fase elastomérica es, a su vez, una mezcla de SEBS funcionalizado y no funcionalizado, el efecto nucleante podría estar compensado como en el caso de la muestra B7. Por último, en el caso de las muestras B2, B3, B8 Y B9 , donde el aumento experimentado por la temperatura de cristalización respecto de la poliamida 6 neta es del orden de 5-7°C, la reducción del efecto nucleante respecto de las otras muestras puede atribuirse a la ausencia de talco. En conclusión, la compensación de efectos tales como el nivel de dispersión, la reacción de compatibilización reactiva entre el SEBS funcionalizado y la poliamida 6, la intraasociación de los dominios de PS en el elastómero y la presencia de talco, dan como resultado el fenómeno de nucleación cristalina del elastómero sobre la poliamida 6.

Petrov et al. [26] han encontrado que en copolímeros de bloque PA6-PB, solo cristalizan las cadenas de poliamida, permaneciendo los segmentos de polibutadieno en la fase amorfa, detectándose una disminución de la cristalinidad con el aumento de la

concentración de PB en el copolímero, por lo que los autores concluyen que los microdominios de PB inhiben la cristalización regular de los segmentos de PA6.

En la misma dirección, *Ding et al.* [27] describen que en la compatibilización de poliamida 6 con copolímero etileno-propileno funcionalizado con isocianato, EPM-g-TAI, el análisis por DSC muestra que tanto en las mezclas PA6/EPM como en las mezclas PA6/EPM-g-TAI, se observa una sola exoterma de cristalización de la PA6, que se desplaza muy ligeramente hacia menor temperatura con la composición de la mezcla. La entalpía de cristalización es mucho menor en las mezclas PA6/EPM-g-TAI en relación a las PA6/EPM de la misma composición. Además, a medida que la concentración de EPM-g-TAI aumenta, la cristalización de la poliamida se reduce severamente. Según los autores, este hecho puede estar relacionado con la formación in situ del copolímero injertado entre los dos polímeros, poliolefina y poliamida, el cual se localiza en la interfase, que actúa como un compatibilizante polimérico capaz de retardar la velocidad de cristalización de la fase dispersa [28,29].

Filippi et al. [30] han encontrado en mezclas PA6/SEBS-g-MA, que tanto la temperatura de cristalización como el nivel de cristalinidad disminuyen ligeramente cuando la concentración de SEBS-g-MA aumenta hasta un 40% en peso, mientras que en las mezclas donde la poliamida es la fase dispersa, el fenómeno de la cristalización fraccionada se hace dominante [31], lo que es justificado por un cambio de mecanismo desde nucleación heterogénea hasta homogénea, causado por la fuerte reducción del tamaño de partícula de la poliamida lo que hace que el número de dominios supere al de núcleos heterogéneos.

Premphet-Sirisinha et al. [32] han analizado el comportamiento de cristalización de mezclas de poliamida 6 con un copolímero de etileno-octeno con y sin funcionalización con MA, PA6/EOR y PA6/EOR-MA, respectivamente, habiendo encontrado que en las mezclas sin funcionalización, la presencia del copolímero no afecta al comportamiento de cristalización de la poliamida, mientras que la incorporación del EOR-MA provoca una reducción en la temperatura de cristalización.

En el caso de los componentes elastoméricos se han obtenido diagramas de difracción que presentan un halo amorfo, excepto en el caso del elastómero SEBS3, donde se observa la presencia de las tres reflexiones asociadas a talco, Figura 6. Por el contrario, el análisis por difracción de rayos X de las mezclas, obtenidos a temperatura ambiente sobre planchas preparadas por compresión y enfriadas a velocidades no muy alejadas a las de las granzas, muestra un comportamiento diferente de la poliamida en las mezclas y neta. Así, en la Figura 7 puede verse como el difractograma de la PA6 neta muestra fundamentalmente la reflexión a

$2\theta = 21^\circ$, asociada al polimorfo pseudohexagonal γ^* , mientras que los difractogramas de las mezclas presentan dos reflexiones a $2\theta = 20$ y 23° , asociadas al polimorfo monoclinico α , junto con una reflexión a $2\theta = 21^\circ$.

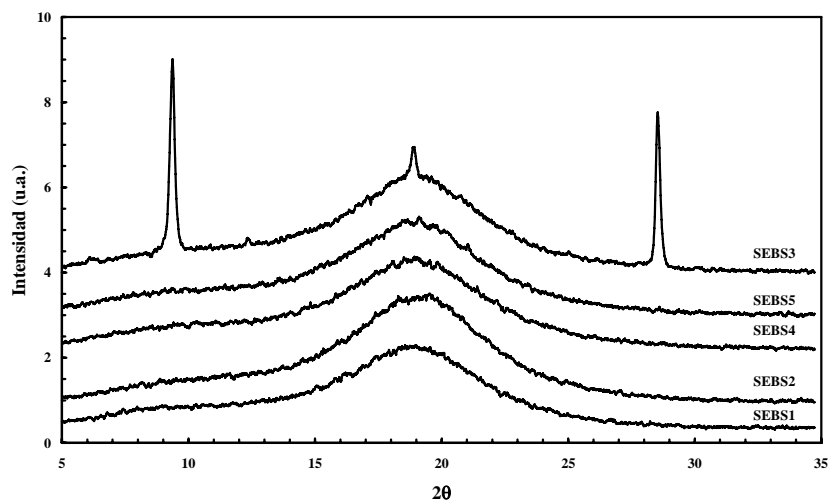


Figura 6. Diagramas de difracción de rayos X a ángulos altos de los elastómeros SEBS, obtenidos a temperatura ambiente.

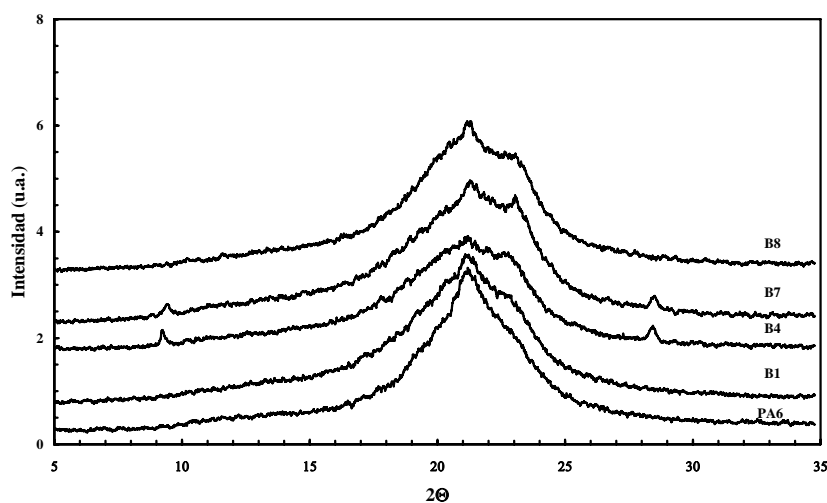


Figura 7. Diagramas de difracción de rayos X a ángulos altos de las mezclas PA6/SEBS, obtenidos a temperatura ambiente.

La estructura cristalina de la PA6 ha sido bien investigada, habiéndose confirmado que la forma α es más estable que la forma γ^* [33,34]. De los resultados obtenidos puede establecerse que la presencia del SEBS favorece la formación del polimorfo monoclinico en el caso de las mezclas con SEBS con superior nivel de funcionalización.

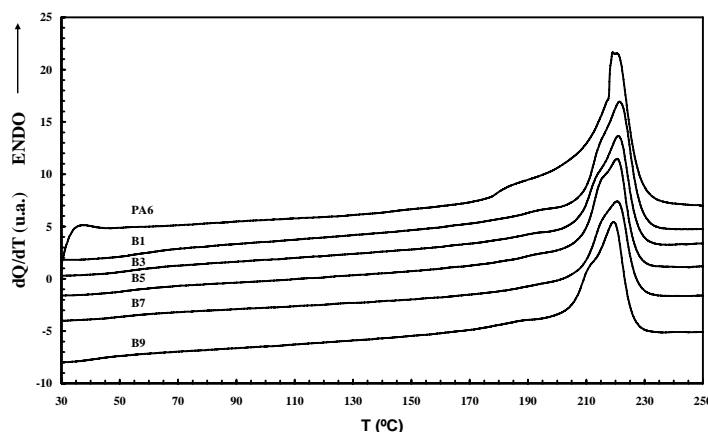


Figura 8. Termogramas DSC correspondientes al ciclo de calentamiento, a $10 \text{ grado.min}^{-1}$, de PA6 y mezclas PA6/SEBS, después de enfriamiento desde el fundido a $10 \text{ grado.min}^{-1}$.

Resultados anteriores descritos en la literatura muestran que en el caso de las mezclas PA6/SEBS no funcionalizado solo está presente el polimorfo γ de la poliamida 6, mientras que, como en nuestro caso, en las mezclas PA6/SEBS-g-MA, ambos polimorfos cristalinos α y γ^* están presentes [21,35]. En el caso de los copolímeros de bloque PA6-PB se ha descrito la presencia de ambos polimorfos en el transcurso de la cristalización [26].

En el calentamiento a $10 \text{ grado.min}^{-1}$, siguiente a la cristalización, se ha observado, en todos los casos, la variación endotérmica del calor específico en la región de 50°C , asociada a la transición vítrea de la poliamida, seguida a mayor temperatura de otra región endotérmica muy asimétrica donde es posible diferenciar la existencia de un máximo principal entre $219\text{--}222^\circ\text{C}$, asociado a la fusión de los cristales α , monoclinicos, con un hombro a $211\text{--}216^\circ\text{C}$, asociado a la fusión de los cristales γ^* , pseudo hexagonales [36-38]. En la Tabla 6 se detallan los valores de la temperatura de fusión y de las entalpías asociadas.

Es muy importante resaltar que cuando estas mezclas se enfrían en condiciones drásticas, por ejemplo mediante inmersión en nitrógeno líquido, se manifiestan cambios importantes en su comportamiento. En la Figura 9 se muestran los termogramas de calentamiento, a $10 \text{ grado.min}^{-1}$, después del enfriamiento citado, correspondientes a algunas de las mezclas.

Claramente se manifiesta, en comparación con la Figura 8, la existencia de una exoterma de cristalización en la región de $64\text{--}68^\circ\text{C}$, inmediatamente después de la transición vítrea y que corresponde a la “cristalización fría” de la poliamida. El área de esta exoterma es relativamente intensa en la PA6 y claramente visible, aunque más pequeña, en las mezclas B1, B8 y B9, donde se manifiesta el efecto nucleante del elastómero. Por el contrario, en las

mezclas B4-B7 el área de cristalización es muy pequeña, lo que es debido al efecto nucleante del talco presente, que es capaz de inducir casi completamente la cristalización de la poliamida durante el proceso de enfriamiento. Los valores de la entalpía de esta exoterma, así como el resto de los parámetros se detallan en la Tabla 7, para algunas de las mezclas analizadas.

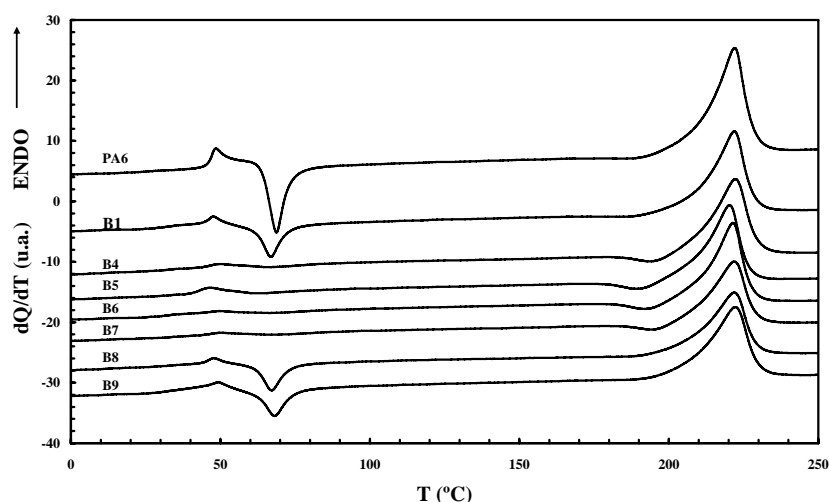


Figura 9. Termogramas DSC correspondientes al ciclo de calentamiento, a 10 grado.min⁻¹, de PA6 y mezclas PA6/SEBS, después de enfriamiento desde el fundido en nitrógeno líquido.

Tabla 7. Parámetros térmicos asociados al proceso de calentamiento de las mezclas PA6/SEBS después de enfriamiento desde el fundido en nitrógeno líquido.

Muestra	T _c °C	ΔH _c J.g ⁻¹	T _m °C	ΔH _m J.g ⁻¹	% Cris fundido	ΔH _r = ΔH _m - ΔH _c	% Cris residual
B1	66,5	17,6	221,9	54,4	28,9	36,8	19,6
B4	67,4	6,2	222,3	52,9	28,1	46,7	24,8
B5	64,8	6,8	220,3	55,6	29,6	48,8	26,0
B6	64,8	6,0	220,0	56,3	30,0	50,3	26,8
B7	67,7	6,3	221,6	54,0	28,9	47,7	25,4
B8	67,4	16,4	221,7	53,5	28,5	37,1	19,7
B9	64,1	17,1	220,4	55,7	29,6	38,6	20,5
PA6	65,5	36,0	220,4	68,9	29,3	32,9	14,0

Aunque no se puede considerar estrictamente correcto, puesto que se obvian las posibles transformaciones polimórficas que pueden tener lugar en la poliamida durante el calentamiento, cuando se sustraen los valores entálpicos de la “exoterma fría”, ΔH_c, que representan a los cristales desarrollados en el calentamiento, de los correspondientes a las respectivas endotermas de fusión, ΔH_m, es posible tener una aproximación de la cristalinidad desarrollada durante el proceso de enfriamiento rápido en nitrógeno líquido, que

denominaremos cristalinidad residual, y que debe corresponder a la presente en las muestras antes del proceso de calentamiento. Bajo estas consideraciones, es realmente notoria la gran influencia del elastómero sobre la cristalización de la poliamida, como es el caso de las mezclas B1, B8 y B9, y más espectacular, puesto que se complementan las contribuciones del elastómero y del talco, en el caso de las mezclas B4-B7.

Por otro lado, en la Figura 10 se muestran conjuntamente la microfotografías, obtenidas, a temperatura ambiente, por microscopía de luz polarizada, junto con el diagrama de dispersión SALS, de la PA6 y de algunas de las mezclas, cristalizadas desde el fundido a 260 hasta 30°C a una velocidad de 10 grado.min⁻¹.

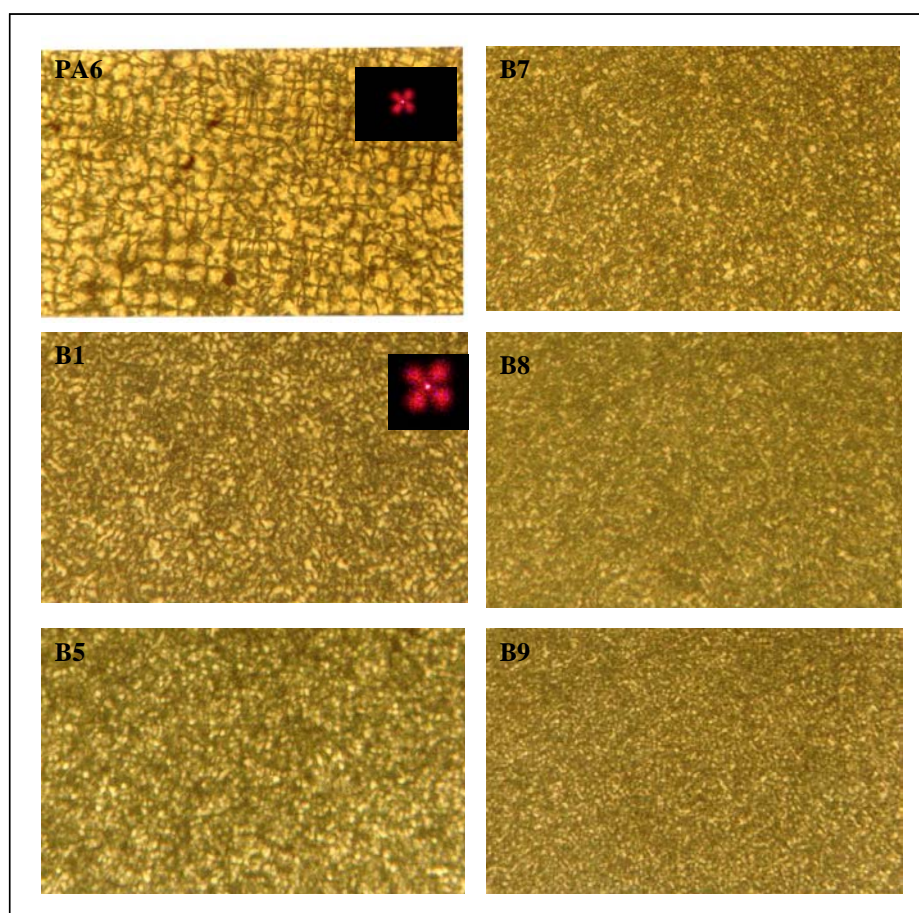


Figura 10. Microfotografías con luz polarizada y diagramas de dispersión a bajos ángulos, obtenidos a temperatura ambiente sobre filmes de PA6 y sus mezclas con SEBS, después de cristalización a 10 grado.min⁻¹.

La superestructura cristalina de la PA6 es típicamente esferulítica, con una dispersión heterogénea en tamaños que corresponden a un diámetro entre 25 y 40 μm . La presencia del elastómero reduce sensiblemente las dimensiones de las morfologías obtenidas, hasta diámetros de 2-6 μm , de forma que es muy difícil su determinación mediante microscopía de

luz polarizada. Por ello, su identificación se realizó mediante la obtención de los diagramas de dispersión de luz a bajos ángulos Hv, obteniéndose dispersiones del tipo de “trebol de cuatro hojas”, característicos de estructuras esferulíticas con un alto grado de organización [39-41]. Este efecto es más pronunciado en las mezclas B8 y B9, donde están presentes los elastómeros con los mayores niveles de funcionalización.

Por último, en la Figura 11 se muestran las microfotografías obtenidas por SEM, correspondientes a la mezcla B1. Como puede verse, los nichos vacíos que corresponden a la fase dispersa de SEBS, es decir, a las partículas de SEBS extraídas mediante el tratamiento con xileno, muestran una gran heterogeneidad en forma y tamaño, siendo relevante el aspecto de profundidad que presentan dichos nichos, lo que parece indicar que la morfología de la fase dispersa corresponde a estructuras en vetas o filones, con niveles de dispersión en la poliamida muy pobres. Como ya se indicó anteriormente en el análisis de heterogeneidad por IR-ATR de estas mezclas, la mezcla M1 presentaba un grado de dispersión del SEBS en la poliamida muy deficiente, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por SEM.

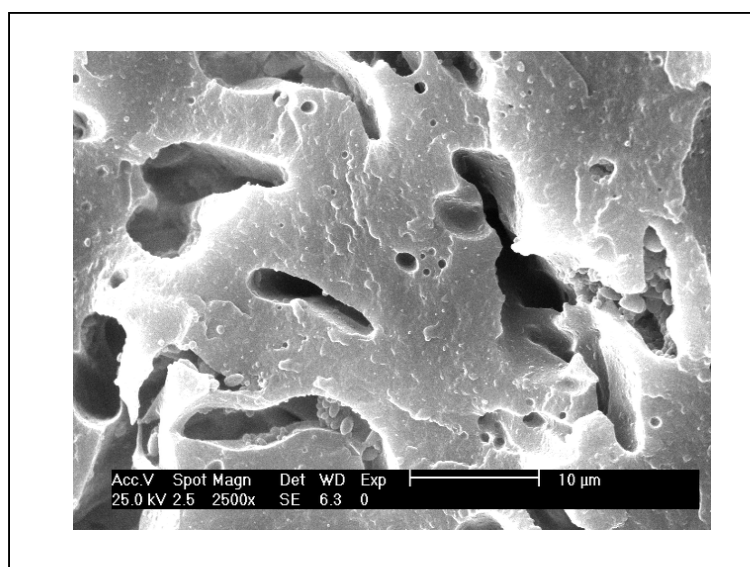


Figura 11. Microfotografía obtenida por microscopia electrónica de barrido de la mezcla B1.

Por el contrario, la existencia de funcionalización en el SEBS, modifica sustancialmente este comportamiento, observándose para todas las mezclas restantes una dispersión en forma de gotas, cuyo tamaño y distribución es función de la concentración de MA enlazado. En la Figura 12 se muestran conjuntamente y a la misma escala las microfotografías SEM de algunas mezclas funcionalizadas.

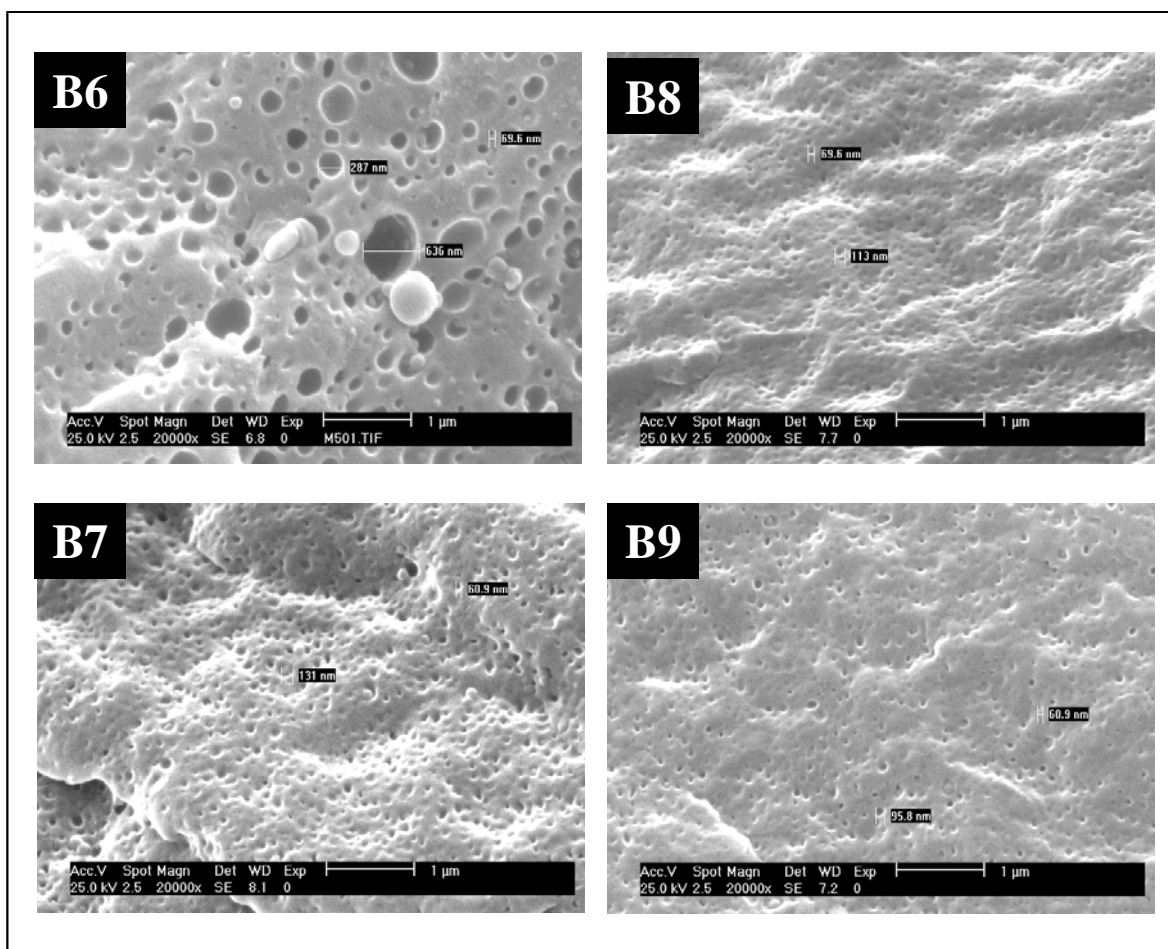


Figura 12. Microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de algunas mezclas PA6/SEBS.

CONCLUSIONES

Las mezclas de PA6 con elastómeros SEBS no funcionalizados son más heterogéneas, como se demuestra por microespectroscopia ATR-IR y SEM, que las mezclas de PA6 con elastómeros funcionalizados del tipo SEBS-g-MA, las cuales muestran una morfología de fina dispersión en forma de gotas, cuyo tamaño y distribución depende fundamentalmente del nivel de MA injertado.

Por otro lado, la presencia del elastómero SEBS modifica el comportamiento de cristalización de la Poliamida 6, favoreciendo la formación del polimorfo monoclinico a expensas del polimorfo pseudo hexagonal y ejerciendo un efecto nucleante que conduce a un aumento en las correspondientes temperaturas de cristalización y a una reducción del tamaño esferulítico, favorecido por la presencia de talco y compensado por la existencia de funcionalización.

Agradecimientos. Los autores desean agradecer al Laboratorio de procesamiento 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 y D. Gómez, del ICTP, por su apoyo en las técnicas experimentales. Asimismo, agradecen a la compañía PolyOne el suministro de la poliamida 6.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Cimmino, L. D'Orazio, R. Greco, G. Maglio, M. Malinconico, C. Mancarella, E. Martuscelli, R. Palumbo, G. Ragosta, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 48 (1984)
- [2] E. Martuscelli, F. Riva, C. Sellitti, C. Silvestre, *Polymer*, **26**, 270 (1985)
- [3] S. Thomas, G. Groeninckx, *Polymer*, **40**, 5799 (1999)
- [4] R. Greco, M. Malinconico, E. Martuscelli, G. Ragosta, G. Scarinzi, *Polymer*, **28**, 1185 (1987)
- [5] R.J.M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Schuijjer, J.F. Ingen Housz, *Polymer*, **28**, 1185 (1987)
- [6] S. Thomas, G. Groeninckx, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1405 (1999)
- [7] M. Santos "Reactive Extrusion", Oxford University Press, Oxford, 1992
- [8] D.R. Paul, S. Newman "Polymer Blends", Vol. 1, Academic Press, New York, 2000
- [9] N.G. Gaylord, M. Metha, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **20**, 481 (1982)
- [10] S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987)
- [11] R.J.M. Borggreve, R.J. Gaymans, *Polymer*, **30**, 63 (1989)
- [12] A.J. Oshinski, H. Keskkula, D.R. Paul, *Polymer*, **37**, 4891 (1996)
- [13] M. Van Duin, M. Aussems, R.J.M. Borggreve, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **36**, 179 (1998)
- [14] G. Burgisi, M. Paternoster, N. Peduto, A. Saraceno, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 777 (1997)
- [15] J.J. Huang, H. Keskkula, D.R. Paul, *Polymer*, **47**, 639 (2006)
- [16] L. Corte, F. Beaume, L. Leibler, *Polymer*, **46**, 2748 (2005)
- [17] Y. Kayano, H. Keskkula, D.R. Paul, *Polymer*, **39**, 2835 (1998)
- [18] R.M. Holsti-Miettinen, J.V. Sépala, O.T. Ikkala, I.T. Reima, *Polym. Eng. Sci.*, **34**(5), 395 (1994)
- [19] B. Wunderlich "Macromolecular Physics, Academic Press, London, 1980
- [20] R.S. Stein "Newer Methods of Polymer Characterization", K. Be (Editor), Wiley-Interscience, Nueva York, 1964.
- [21] C.J. Wu, J.F. Kuo, C.Y. Chen, E. Woo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1695 (1994)
- [22] A.J. Oshinski, H. Keskkula, D.R. Paul, *Polymer*, **33**(2), 268 (1992)
- [23] C. Marco, G. Ellis, M.A. Gómez, J.M.G. Fatou, J.M. Arribas, I. Campoy, A. Fontecha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2665 (1997)

- [24] S.N. Sathe, S. Devi, G.S. Rao, K.V. Rao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 97 (1996)
- [25] S.B. Chun, C.D. Han, *Macromolecules*, **32**, 4030 (1999)
- [26] P. Petrov, K. Jankova, R. Mateva, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 711 (2003)
- [27] Y. Ding, Z. Xin, Y. Gao, X. Xu, J. Yin, G. Costa, L. Falqui, B. Valenti, *Macromol. Mater. Eng.*, **288**(5), 446 (2003)
- [28] H.S. Moon, B.K. Ryoo, J.K. Park., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **32**, 1427 (1994)
- [29] E. Passaglia, M. Aglietto, G. Ruggeri, F. Picchioni, *Polym. Adv. Technol.*, **9**, 273 (1998)
- [30] S. Filippi, H. Yordanov, L. Minkova, G. Polacco, M. Talarico, *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 512 (2004)
- [31] M. Psarski, M. Pracella, A. Galeski, *Polymer*, **41**, 4923 (2000)
- [32] K. Premphet-Sirsinha, S. Chalearmthitipa, *Polym. Eng. Sci.*, **43**(2), 317 (2003)
- [33] A. Galeski, A.S. Argon, R.E. Cohen, *Makromol. Chem.*, **188**, 1195(1987)
- [34] P. Bernardo, C. Alemán, J. Puiggali, *Eur. Polym. J.*, **35**, 835 (1999)
- [35] C.J. Wu, J. F. Kuo, C.Y. Chen, *Polym. Eng. Sci.*, **33**(20), 1329 (1993)
- [36] I. Campoy, M.A. Gómez, C. Marco, *Polymer*, **39**(25), 6279 (1998)
- [37] M. Kyotani, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B11**, 509 (1975)
- [38] A. Fichera, V. Malta, C. Marega, R. Zanetti, *Makromol. Chem.*, **189**, 1561 (1988)
- [39] C. Picot, G. Weill, H. Benoit, *J. Polym. Sci. Part. C*, **16**, 3973 (1968)
- [40] T. Pakula, M. Kryszewski, Z. Soukup, *Eur. Polym. J.*, **12**, 41 (1976)
- [41] S. Go, L. Mandelkern, R. Prud'Homme, R. Stein, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1485 (1974)