

## ESTUDIO DE MEZCLAS TERNARIAS DE POLIAMIDA-6 CON POLIETILENOS

CARMEN ROSALES, ROSESTELA PERERA, MIREYA MATOS, YELITZA BRITO, BEATRIZ CARDOZO

Grupo de Polímeros II. Departamento de Mecánica, Universidad Simón Bolívar,  
Valle de Sartenejas. Apdo. Postal 89000. Baruta. Caracas. Venezuela.  
rperera@usb.ve

Recibido: diciembre de 2006

Recibido en forma final revisado: octubre de 2007

### RESUMEN

En este trabajo se estudió la compatibilidad en mezclas de Poliamida-6 (PA) y diferentes polietilenos: polietileno de alta densidad (PEAD), polietileno de baja densidad (PEBD) y polietileno lineal de baja densidad (PELBD). Se utilizó un copolímero estireno-etileno/butileno-estireno funcionalizado con dietil maleato como agente compatibilizante (SEBS-f-DEM). La caracterización de las mezclas se llevó a cabo utilizando las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y la determinación de las propiedades de impacto Izod con entalla. Los ensayos de extracción selectiva realizados permitieron inferir la probable existencia de interacciones entre los grupos de la PA y del SEBS-f-DEM. Por medio de DSC se evidenció el fenómeno de cristalización fraccionada de la PA sólo en las mezclas compatibilizadas cuya fase dispersa es la PA. En general, se obtuvo un mejoramiento de las propiedades de impacto de la PA en las mezclas reactivas en las que se utilizó PELBD como matriz. Mediante el análisis por SEM de las superficies de fractura de las mezclas, se pudo evidenciar que la incorporación del SEBS-f-DEM como agente compatibilizante produce una disminución significativa en el tamaño de partículas de la fase dispersa.

*Palabras clave:* Poliamida, Polietileno, Mezclas reactivas, Extrusión reactiva, Funcionalización.

### STUDY OF TERNARY BLENDS OF POLYAMIDE-6 WITH POLYETHYLENES

#### ABSTRACT

In this work, the compatibility in blends of Polyamide 6 (PA) and three different Polyethylenes, High-Density (HDPE), Low-Density (LDPE) and Linear Low-Density (LLDPE) polyethylenes, was studied. A copolymer of styrene/ethylene-butylene/styrene functionalized with diethyl maleate (SEBS-g-DEM) was used as compatibilizing agent. The characterization of the blends was carried out using Differential Scanning Calorimetry (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and through notched-Izod impact tests. Results from selective extraction tests displayed that interactions between PA and SEBS-g-DEM groups are likely present. Through DSC results, the fractionated crystallization phenomenon of the PA was unfolded, only in those blends where the PA was the dispersed phase. In general, an enhancement in the impact resistance of those reactive blends where LLDPE was used as the matrix was obtained. SEM analyses of the fractured surfaces of the blends showed that the incorporation of SEBS-g-DEM as compatibilizing agent produced a significant decrease in the particle size of the dispersed phase.

*Keywords:* Polyamide, Polyethylene, Reactive blends, Reactive extrusion, Functionalization.

#### INTRODUCCIÓN

El mezclado de polímeros permite obtener materiales con buenas propiedades físicas y procesabilidad con un amplio rango de aplicaciones en el mercado. Sin embargo, una de

las principales desventajas de las mezclas de polímeros es la inmiscibilidad de la mayoría de los sistemas, debido a la naturaleza macromolecular de los componentes y a la baja interacción existente entre las fases.

Se ha encontrado que la adición de ciertas especies poliméricas, generalmente copolímeros en bloque o en injerto, resuelven en gran parte las desventajas anteriormente citadas que aparecen como resultado de la actividad interfacial. A estos compuestos se les denomina «agentes compatibilizantes». Tales compuestos poseen segmentos capaces de promover interacciones moleculares, como por ejemplo, puentes de hidrógeno, enlaces covalentes, interacciones dipolo-dipolo, interacciones iónicas y/o reacciones químicas entre los componentes de la mezcla a lo largo de la interfase (Akkapeddi, 2001). Mezclas de polietilenos con poliamida 6 como matriz y copolímeros funcionalizados con anhídrido maleico han sido ampliamente estudiadas con la finalidad de aumentar la resistencia al impacto Izod con entalla de la poliamida (Thomas y Groeninckx, 1999; Yu *et al.* 1998). Sin embargo, el uso de dietil maleato (DEM) como agente compatibilizante en este tipo de mezclas ha sido menos reportado (Sánchez *et al.* 2001).

En el presente trabajo se estudiaron diferentes mezclas de poliamida 6 y tres tipos de polietileno como fase dispersa (PEAD, PEBD y PELBD) en diferentes proporciones y se empleó como agente compatibilizante un estireno-etileno-butileno-estireno funcionalizado con DEM. Estas mezclas fueron caracterizadas utilizando técnicas como DSC, FTIR, SEM y mediante la determinación de las propiedades de impacto Izod con entalla.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiales

Los polímeros estudiados en el presente trabajo fueron una Poliamida 6 (PA) Sniamid® ADS 50, grado extrusión; un polietileno de baja densidad (PEBD) Lagotene® FB-3003 de Polímeros del Lago C.A., grado extrusión; un polietileno lineal de baja densidad (PELBD) de comonomero 1-buteno SCLAIR® 11D1 de Dupont, grado extrusión de películas; un polietileno de alta densidad (PEAD) Altaven® 6100M de Plásticos del Lago C.A., grado extrusión de tuberías y un copolímero tribloque (estireno-etileno-butileno-estireno) (SEBS) Kraton® G1652 lineal con una relación estireno/caucho de 29/71 de Shell Chemical Company. Se utilizó también una mezcla de Irganox B1171 e Irganox 1098 suministrados por CIBA; como estabilizantes térmicos, dietil maleato (DEM), suministrado por Sigma Chemical Co.; como agente funcionalizante y peróxido de dicumilo (PDC) de Aldrich Chemical como iniciador de las reacciones de funcionalización. En la tabla 1 se presentan las especificaciones de los materiales utilizados.

**Tabla 1.** Especificaciones técnicas de los polímeros utilizados.

Polímero	Nombre Comercial	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	MFI* (g/10 min)
PA	ADS 50	1,14	1,95 ± 0,02
PEBD	FB-3003	0,9210-0,9230	0,20 ± 0,01
PEAD	6100M	0,953	0,10 ± 0,01
PELBD	Sclair 11D1	0,919	0,52 ± 0,01

\* Determinados según la norma ASTM D-1238

### Funcionalización del SEBS

El SEBS fue funcionalizado con Dietil Maleato (DEM) mediante extrusión reactiva, empleando como iniciador el peróxido de dicumilo. La funcionalización se llevó a cabo en una extrusora doble tornillo corrotante marca Berstorff, modelo ECS-2E25, bajo las condiciones de procesamiento mostradas en la tabla 2. Seguidamente, el material funcionalizado fue lavado con acetona técnica.

**Tabla 2.** Condiciones utilizadas en la funcionalización del SEBS y en la preparación de las mezclas.

Condición	Funcionalización	Mezclado
Perfil de	238-227-238-	130-225-235-
Temperatura (°C) *	238-238	218-216
Temperatura del fundido (°C)	244	232
Temperatura del anillo (°C)	225	-
Presión (psi)	1000	750
Frecuencia de rotación de los tornillos (rpm)	50	110

\* Desde la zona de alimentación hasta la zona de dosificación

### Preparación de las mezclas

Las mezclas ternarias de PA/PE/SEBS-f-DEM y las mezclas binarias PA/PE con cada uno de los polietilenos (PEs) se prepararon en una extrusora doble tornillo corrotante marca Werner & Pfleiderer modelo ZSK-30, según las condiciones de mezclado mostradas en la tabla 2. La cantidad de agente compatibilizante (SEBS-f-DEM) empleado permaneció constante para todas las mezclas (5 % del peso total de la mezcla). Se utilizaron dos estabilizantes para evitar la posible degradación de la Poliamida (PA) durante el proceso de mezclado. Estos estabilizantes fueron el Irganox B-1171 y el Irganox 1098, agregados en proporciones de 0,5 % y 0,25 % en peso, respectivamente, en base a la cantidad total de la PA presente en cada mezcla. Es importante mencionar que

se empleó tanto atmósfera de nitrógeno como desgasificación para prevenir la acumulación de humedad en la tolva y la extrusora. El extrudado fue enfriado en agua a temperatura ambiente y luego fue granulado. Además, la PA fue secada en un horno de vacío a 80°C por 16 horas, para evitar la hidrólisis por efecto de la humedad durante la extrusión. Las composiciones de las mezclas realizadas se presentan en la tabla 3.

**Tabla 3.** Composición de las mezclas PA/PE/SEBS-f-DEM.

Mezcla	Composición (% en peso)
PA/PEBD/SEBS-f-DEM	80/20/5, 65/35/5, 50/50/5, 35/65/5, 20/80/5, 20/80/0
PA/PELBD/SEBS-f-DEM	80/20/5, 65/35/5, 35/65/5, 20/80/5, 20/80/0
PA/PEAD/SEBS-f-DEM	80/20/5, 65/35/5, 50/50/5, 35/65/5, 20/80/5, 20/80/0

### Caracterización

Cada mezcla en estudio fue sometida a un ensayo de caracterización por Espectroscopía Infrarroja. Se obtuvieron los espectros infrarrojos de cada una de las mezclas empleando un espectrómetro infrarrojo de Transformadas de Fourier (FTIR) marca Nicolet modelo Magna 750 resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y señal promedio de 32 barridos. Las muestras se prepararon en forma de pastillas con las mezclas pulverizadas y KBr en polvo. Se prepararon dos muestras por cada mezcla, que fueron expuestas a un intervalo desde 4000 cm<sup>-1</sup> hasta 400 cm<sup>-1</sup> de número de onda. Además, se realizaron espectros infrarrojos del SEBS-f-DEM para determinar su grado de funcionalización. Para eliminar las diferencias por efecto del espesor de la película, se dividió la absorbancia de la banda característica del grupo carbonilo del copolímero funcionalizado a 1740 cm<sup>-1</sup> entre la de la banda a 1601 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a los dobles enlaces entre carbonos de los grupos aromáticos característica del SEBS, la cual, al permanecer invariable, permite determinar la cantidad de grupos carbonilos injertados en la estructura del SEBS. Para determinar la relación entre la absorbancia de los grupos carbonilos y el número de unidades del DEM injertadas, se utilizó una curva de calibración obtenida por Rosales *et al.* 1998.

Para verificar la posible formación de un copolímero en la interfase de las mezclas en estudio, se realizó un experimento de extracción selectiva (Anttila *et al.*, 1999), el cual consistió en disolver muestras de 200 mg cada una de las mezclas y de los homopolímeros estudiados, en 10 ml de ácido fórmico. En aquellas mezclas en las que se observó una zona blanquecina entre el ácido y la zona insoluble se les realizó posteriormente una extracción selectiva para evaluar las posibles interacciones presentes entre los homopolímeros.

Para ello, se realizó la extracción de la poliamida soluble en ácido fórmico. Una vez separada la poliamida, se procedió a la separación del polietileno remanente colocando la muestra bajo agitación y temperatura en xileno por aproximadamente 5 horas. Finalmente, para asegurar una completa separación, se realizó una extracción soxhlet de la muestra en xileno por 5 horas. Para verificar la obtención de algún copolímero, se procedió a realizar un análisis por Espectroscopía Infrarroja de Transformadas de Fourier (FTIR) al material insoluble en ambos solventes.

Se realizó la reometría dinámica a cada uno de los polímeros en estudio, en un equipo marca Rheometrics a 230°C para la PA, el SEBS y el SEBS-f-DEM y 200°C para los polietilenos, y a diferentes frecuencias de oscilación. También se realizó un estudio morfológico a las mezclas mediante el empleo de un Microscopio Electrónico de Barrido marca Philips, modelo 505. Las muestras fueron obtenidas a partir de pequeños trozos de láminas moldeadas por compresión. Esas muestras fueron sumergidas en nitrógeno líquido durante aproximadamente 10 minutos e inmediatamente fracturadas perpendicularmente al área transversal, con el fin de obtener una fractura frágil.

Empleando una prensa hidráulica y placas de acero recubiertas de teflón, se procedió a moldear láminas de espesor aproximado a 6 milímetros. Los ensayos de resistencia al impacto Izod con entalla de las mezclas y los homopolímeros fueron realizados siguiendo el procedimiento recomendado en la norma ASTM D-256. Las probetas utilizadas tanto de PA como de las mezclas fueron secadas previamente en un horno de vacío a una temperatura de 80°C por 16 horas. Se determinaron las energías de impacto de las muestras mediante el uso de un impactómetro marca Zwick utilizando un péndulo de 1J para la PA y las mezclas 80/20/5, otro de 2J para las mezclas 20/80/5 y 20/80/0, y otro de 4J para los polietilenos puros.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización del agente compatibilizante

Con el fin de verificar la presencia del grupo éster proveniente del DEM injertado en el SEBS, se realizó una caracterización del material funcionalizado mediante la Técnica de Espectroscopía Infrarroja (FTIR). En la figura 1 se presentan los espectros infrarrojos del SEBS y del SEBS-f-DEM. Se observa una banda a 1740 cm<sup>-1</sup> en el espectro del SEBS funcionalizado asociada principalmente a estiramientos del grupo carbonilo (C=O) proveniente del grupo éster del Dietil Maleato (DEM), que está injertado en la estructura química del SEBS, mientras que la débil señal observada para el SEBS sin funcionalizar se atribuye a los

grupos carbonilos generados por la degradación del material durante el proceso de extrusión y a los sobretonos aromáticos propios del estireno (Nakanishi, 1970). A partir de los espectros infrarrojos se obtuvieron relaciones de absorbancia. Estas relaciones fueron realizadas entre la banda ubicada a  $1740\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los carbonilos y la banda a  $1601\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los dobles enlaces entre carbonos de los grupos aromáticos característica del SEBS. El grado de funcionalización del SEBS funcionalizado fue obtenido a partir de una curva de calibración reportada por Rosales *et al.* 1998, encontrada para SEBS funcionalizados con diferentes proporciones de DEM. En la tabla 4 se presentan las relaciones de absorbancia ( $A_{1740}/A_{1601}$ ) para el SEBS puro y funcionalizado y el grado de funcionalización del SEBS-f-DEM. El bajo valor obtenido está asociado a la alta viscosidad del SEBS y a la migración del DEM en la extrusión reactiva (Rosales *et al.* 1998).

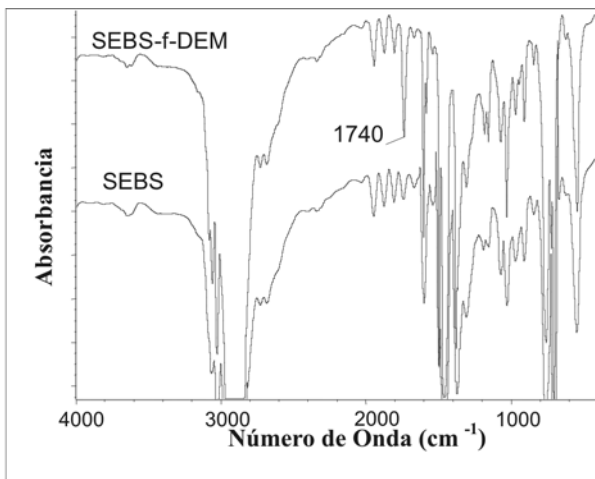


Figura 1. Espectros infrarrojos del SEBS y del SEBS-f-DEM.

Tabla 4. Relaciones de absorbancia (RA), grados de funcionalización (GF), viscosidad dinámica ( $\eta^*$ ) y módulo de almacenamiento ( $G'$ ) a 1 rad/s y 230°C, del SEBS, SEBS-f-DEM y de la PA.

Polímero	PA	SEBS	SEBS-f-DEM
RA ( $A_{1740}/A_{1601}$ )	-	$0,13 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,02$
GF(% en peso)	-	-	0,42
$\eta^*$ (Pa.s)	1.315	10.792	7.191
$G'$ (Pa)	696	8.612	5.541

### Propiedades reológicas de los componentes de las mezclas

En las figuras 2 y 3 se presentan las curvas de viscosidad de corte dinámica en función de la frecuencia de oscilación y módulo de almacenamiento ( $G'$ ) en función del módulo de pérdidas ( $G''$ ) para los componentes de las mezclas. Las curvas de viscosidad en función de la velocidad de corte reflejan el carácter pseudoplástico de estos materiales. Por

otra parte, las curvas del módulo de almacenamiento en función del módulo de pérdidas son independientes del peso molecular promedio en peso y de la temperatura para homopolímeros y mezclas miscibles de polímeros. Las características reológicas obtenidas de los polietilenos están asociadas a su estructura molecular (peso molecular promedio en peso, distribución de pesos moleculares y la presencia de ramificaciones largas en el caso del PELBD). En la figura 2 se observa una menor variación de la viscosidad con la frecuencia de oscilación para el PELBD, debido a su estrecha distribución de pesos moleculares. Además, este material presenta un menor módulo elástico ( $G'$ ) por la carencia de ramificaciones largas y por su estrecha distribución de pesos moleculares en comparación a la del PEBD (Fetters *et al.* 1994).

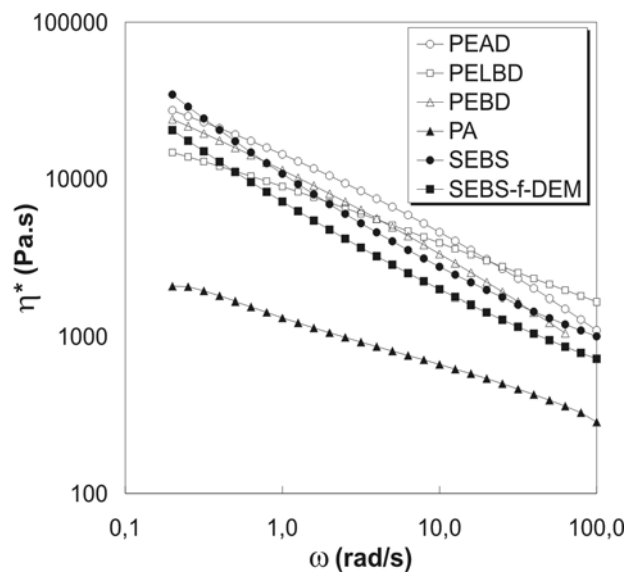


Figura 2. Viscosidad dinámica ( $\eta^*$ ) en función de la frecuencia de oscilación ( $\omega$ ) de la PA, el SEBS y el SEBS-f-DEM a 230°C, y de los polietilenos a 200°C.

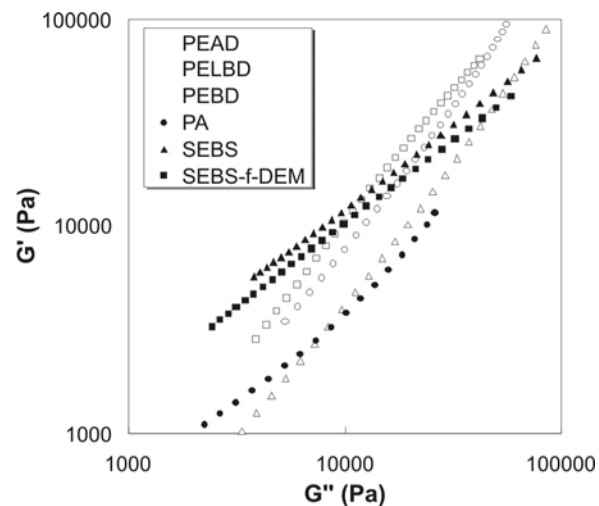


Figura 3. Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) en función del módulo de pérdidas ( $G''$ ) de la PA, del SEBS y del SEBS-f-DEM a 230°C, y de los polietilenos a 200°C.



Por otra parte, en el SEBS funcionalizado (SEBS-f-DEM) se obtiene una menor viscosidad dinámica y un menor módulo de almacenamiento (figuras 2 y 3). Las diferencias observadas entre el SEBS y el material funcionalizado son un indicativo de reacciones secundarias de escisiones de cadena en el proceso de extrusión reactiva. Estas reacciones secundarias producen una reducción en la viscosidad y le confieren al material menor rigidez en el fundido, es decir, menor módulo de almacenamiento a las temperaturas de procesamiento (Rosales *et al.* 1998). De todos los componentes de las mezclas, la PA es la que posee la menor viscosidad de corte y módulo de almacenamiento a altas frecuencias de oscilación.

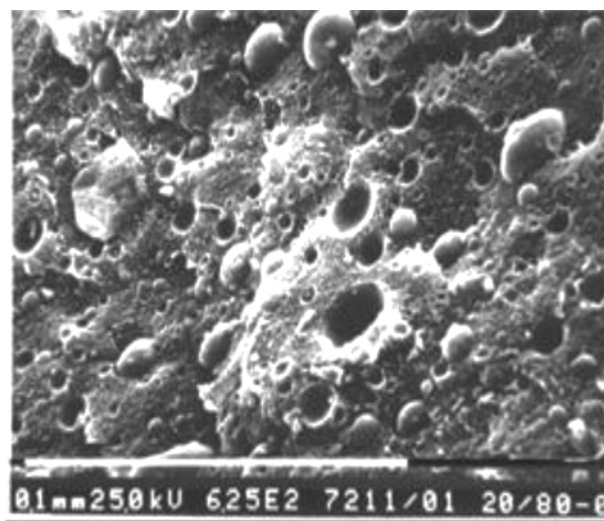
### Morfología de las mezclas

En el mezclado en extrusoras, el tamaño de las partículas de la fase dispersa está influenciado por los flujos de corte que tienden a romper las partículas, los flujos elongacionales que las deforman antes de romperlas y el efecto de aglomeración de las mismas (coalescencia) que se favorece por la inmiscibilidad de las mezclas y por la cantidad de partículas dispersas (Wu, 1987 y Akkapeddi, 2001). En la preparación de mezclas reactivas, además del grado de funcionalización hay que tomar en cuenta las viscosidades y la elasticidad en fundido de los componentes a la velocidad de deformación del proceso de mezclado y la migración del agente compatibilizante a la superficie de la fase dispersa (efecto emulsificante) que se favorece en matrices de baja viscosidad (Thomas y Groeninckx, 1999). Todos estos factores afectan la morfología de las mezclas.

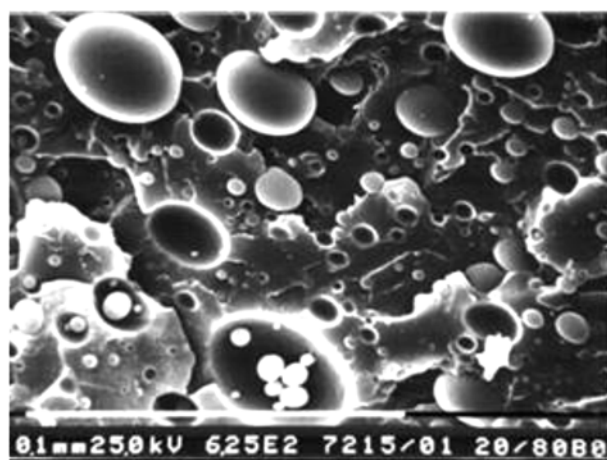
En las figuras 4 a 7 se muestran las micrográficas de las mezclas. La diferencia esencial entre las mezclas binarias y ternarias estudiadas es el menor número de huecos que se observan en las mezclas compatibilizadas con SEBS-f-DEM. También es apreciable la reducción en el tamaño de las partículas en estas mezclas compatibilizadas. En las mezclas no reactivas de composición 20/80 (sin agente compatibilizante, figuras 4a y 4b), el menor tamaño de partículas se obtiene para la mezcla con PEAD como matriz. Se hubiese esperado el menor tamaño de partículas en las mezclas no reactivas realizadas con el PELBD como matriz, debido a su mayor viscosidad a la velocidad de deformación del proceso de mezclado (alrededor de  $100 \text{ s}^{-1}$ ). Sin embargo, hay que tomar además en cuenta el menor módulo elástico del fundido del PELBD, que reduce la probabilidad de deformación de las partículas de PA dispersadas en él. Por esta razón, se obtienen mayores tamaños de partículas en las mezclas con PELBD. En cuanto al PEBD, aunque éste posee menor viscosidad de corte, su mayor módulo de almacenamiento (mayor rigidez en el fundido, es decir mayor elasticidad) comparado con el del PEAD y el del PELBD se contrapone al efecto viscoso y por ende permite la obtención

de tamaños de partículas similares a los de las mezclas realizadas con PEBD y PELBD como matrices (Vanoene, 1972 y Meijer y Janssen, 1994).

En cuanto a las mezclas reactivas de composición 20/80/5 cuya fase dispersa es la PA (figuras 5a y 5b), además de los parámetros reológicos hay que tomar en cuenta la reducción de la tensión interfacial que se produce por el efecto del agente compatibilizante y la migración de éste hacia la superficie de la fase dispersa (efecto emulsificante). En el proceso de mezclado hay dos efectos reológicos contrapuestos, por lo que no se observan diferencias apreciables en el tamaño de partículas de las tres mezclas (figuras 5a, 5b y 6a). Es de hacer notar que en la mezcla reactiva cuya fase continua es el PELBD y la fase dispersa PA6/SEBS-f-DEM (figura 6a) se observa adhesión entre las fases (puntos de conexión) y además, hay cierta aglomeración de las partículas más pequeñas y una separación muy clara en la interfase de los componentes.

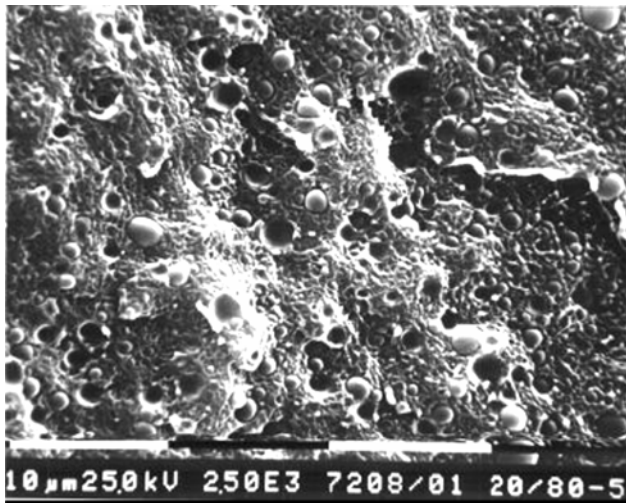


(a)

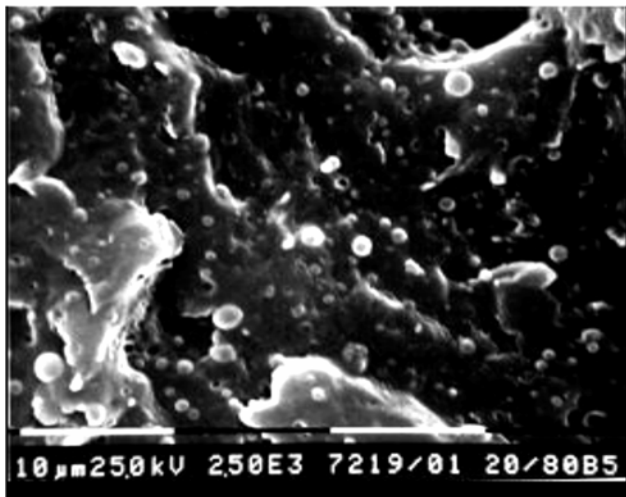


(b)

**Figura 4.** Micrográficas de las mezclas no reactivas de composición 20/80; (a): PA/PEAD y (b): PA/PEBD.



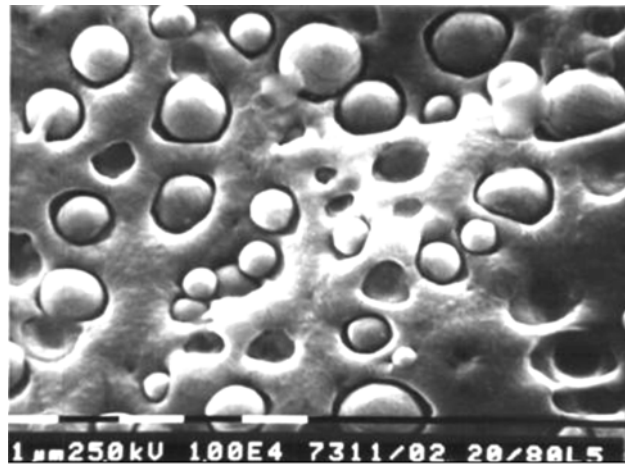
(a)



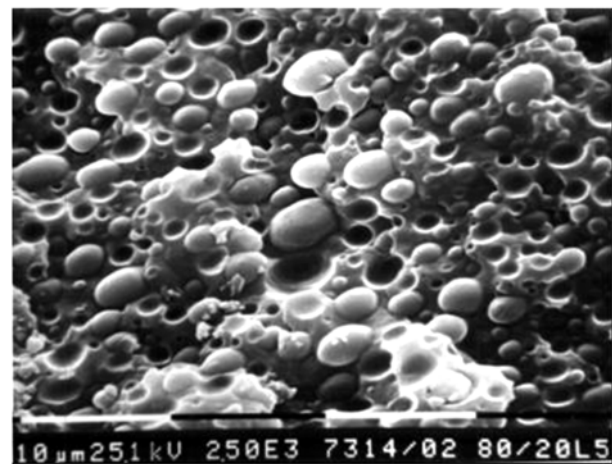
(b)

**Figura 5.** Micrografías de las mezclas reactivas de composición 20/80/5; (a): PA/PEAD/SEBS-f-DEM y (b): PA/PEBD/SEBS-f-DEM.

Las micrografías de las mezclas reactivas de composición 80/20/5 cuya matriz es la PA se muestran en las figuras 6b, 7a y 7b. Para estas mezclas, el menor tamaño de partículas se observa en la que tiene PELBD como fase dispersa, debido a su menor módulo de almacenamiento en comparación a los otros polietilenos (figura 3). En el proceso de mezclado la probabilidad de rompimiento de las partículas es mayor cuando su elasticidad en el fundido es menor (Vanoene, 1972). Por otra parte, el tamaño de las partículas de las fases dispersas es mayor en las mezclas reactivas cuya matriz es la poliamida (figuras 6b, 7a y 7b) debido a la menor viscosidad y elasticidad en el fundido de la PA y por ende, a los menores esfuerzos elongacionales y de corte a que se someten las partículas de cada polietileno en el proceso de mezclado.



(a)



(b)

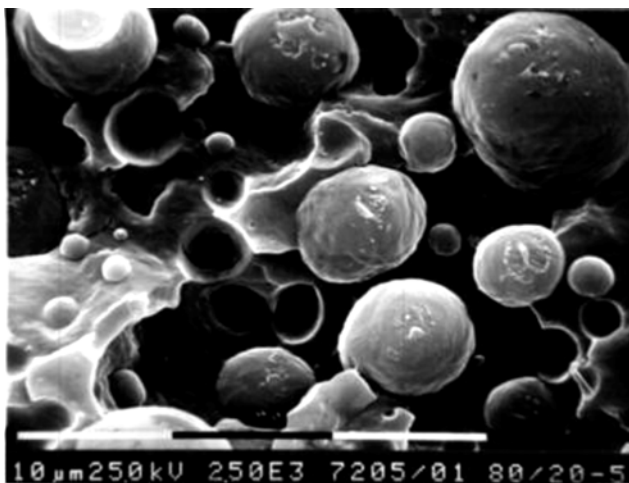
**Figura 6.** Micrografías de las mezclas reactivas; (a): PA/PELBD/SEBS-f-DEM, 20/80/5 y (b): PA/PELBD/SEBS-f-DEM, 80/20/5.

### Caracterización de las mezclas mediante FTIR y extracción selectiva

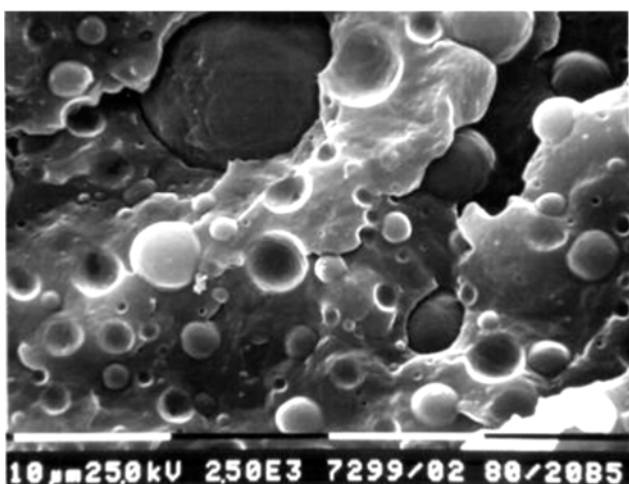
En el estudio de las mezclas mediante la técnica de FTIR se observaron diferencias entre los espectros de las mezclas y el espectro de la poliamida 6. Entre estos cambios se encuentra el desplazamiento de la banda asociada a los carbonilos libres hacia menores frecuencias, así como la disminución de la intensidad de la misma banda y un aumento de la banda asociada a los carbonilos enlazados. Sin embargo, estas variaciones espectrales no son indicativas de una posible interacción de la PA6 y el agente compatibilizante, ya que las diferencias antes mencionadas también se observan en las mezclas no reactivas. Para verificar la naturaleza de las interacciones entre la PA y el DEM injertado en el SEBS, se realizó un ensayo de solubilidad de las mezclas en ácido fórmico. Esta prueba se realizó a todas las mezclas, a los homopolímeros y al agente



compatibilizante. La PA se disolvió completamente en ácido fórmico, ya que este polímero es soluble en el solvente. Los polietilenos y el SEBS-f-DEM permanecieron en estado sólido, comprobando así su insolubilidad en el ácido.



(a)



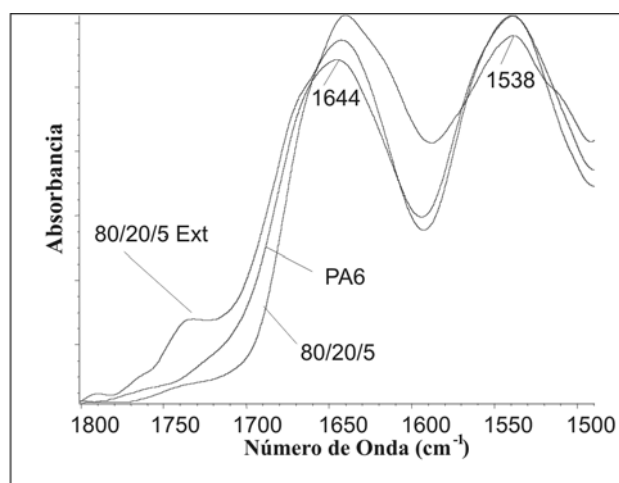
(b)

**Figura 7.** Micrograffas de las mezclas reactivas de composición 80/20/5; (a): PA/PEAD/SEBS-f-DEM y (b): PA/PEBD/SEBS-f-DEM.

Entre las observaciones realizadas se tiene que las mezclas ternarias PA6/PE/SEBS-f-DEM de composición 20/80, tanto reactivas como no reactivas, presentan partículas insolubles blancas flotando en la superficie de una solución incolora, mientras que las mezclas PA/PE/SEBS-f-DEM de composición 80/20/5 mostraron una turbidez ubicada en la interfase entre la solución incolora y las partículas blancas insolubles, luego de una inmersión por aproximadamente 24 horas. La aparición, incremento y persistencia de turbidez, que representa una suspensión coloidal de partículas, se produce debido a la posible existencia de copolímeros de injerto que actúan como agentes interfaciales (Anttila *et al.* 1999; Yu *et al.* 1998 y Scaffaro *et al.* 2003).

Debido a la dificultad para caracterizar la fase turbia intermedia encontrada en la disolución de las mezclas reactivas con ácido fórmico, se procedió a realizar una extracción selectiva de la fracción de poliamida 6 que no reaccionó con el grupo éster injertado en el SEBS y de la fracción olefínica. Para ello, las mezclas PA/PE/SEBS-f-DEM de composición 80/20/5 fueron colocadas en ácido fórmico por 48 horas con el fin de eliminar la fase de PA, y posteriormente colocadas en xileno a 230°C por 10 horas, para eliminar la fracción de PE y los restos de SEBS-f-DEM presentes en la muestra. Por medio de esta extracción selectiva se pretendió verificar la presencia de copolímero de injerto, formado durante el mezclado, producto de las probables interacciones entre los grupos N-H de la PA y los grupos éster del SEBS-f-DEM. El material obtenido luego de la extracción selectiva fue caracterizado por Espectroscopía Infrarroja (FTIR). Debido a que no se apreciaron cambios significativos en las bandas ubicadas en la región entre 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ , el estudio espectroscópico se realizó en la región comprendida entre 1500-1800  $\text{cm}^{-1}$ .

En la figura 8 se muestra el espectro infrarrojo de la mezcla PA/PEAD/SEBS-f-DEM antes y después de la extracción, así como el espectro correspondiente a la PA en la región comprendida entre 1500-1800  $\text{cm}^{-1}$ . En esta figura se observa la presencia de un hombro o lomo ubicado entre 1710  $\text{cm}^{-1}$  y 1750  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro, luego de la extracción, a diferencia de los espectros de la PA y de la mezcla, antes de la extracción. Esta diferencia podría ser indicio de la existencia de interacciones entre los grupos N-H de la PA y el carbonilo del DEM presente en el SEBS funcionalizado, lo cual traería como consecuencia la formación de un copolímero de injerto. En los espectros de las mezclas, antes de la extracción, no aparece el hombro ubicado entre 1710  $\text{cm}^{-1}$  y 1750  $\text{cm}^{-1}$ , debido probablemente a un efecto de solapamiento por parte de la banda ubicada a 1645  $\text{cm}^{-1}$ . Es de hacer notar que se encontraron resultados similares en las mezclas con PEBD y PELBD después de la extracción (no se muestran las figuras).



**Figura 8.** Espectros infrarrojos en la región entre 1500-1800  $\text{cm}^{-1}$  de la PA, del material resultante de la extracción con ácido fórmico y xileno y de la mezcla sin extracción PA/PEAD/SEBS-f-DEM de composición 80/20/5.

En resumen, mediante el ensayo de extracción selectiva se infiere la formación de un copolímero de injerto PA-SEBS-f-DEM, el cual actúa como agente interfacial en las mezclas PA/PE/SEBS-f-DEM de composición 80/20/5 para todos los polietilenos utilizados. Realizando una extracción selectiva en estas mezclas para clarificar la naturaleza de las interacciones se puede inferir la formación de copolímeros de injerto, debido a la presencia de una banda que podría estar asociada al grupo succinimida. Sin embargo, se cree que este copolímero se forme en bajas proporciones, debido a que la banda asociada a este grupo sólo se observó en la deconvolución de los espectros de las mezclas luego de la extracción. Además, no se pueden descartar interacciones de amidación que puedan ocurrir entre el grupo éster que forma parte del agente funcionalizante y el grupo terminal amino. Estas pruebas sólo se realizaron a las mezclas mayoritarias en PA debido a la mayor proporción de grupos N-H<sub>2</sub>.

### Propiedades térmicas de las mezclas

En las tablas 5 y 6 se presentan las propiedades térmicas de los materiales puros y de sus mezclas. Tanto los termogramas de fusión como los de cristalización de las mezclas presentaron los picos correspondientes a las fases presentes de PA y al tipo de polietileno utilizado (PEAD, PELBD y PEBD). Estos resultados parecen indicar que, independientemente de la composición de la mezcla, los polímeros son inmiscibles en estado fundido, ya que los picos de fusión de cada componente aparecen de manera definida e independiente, a temperaturas muy cercanas a las de los polímeros puros, dentro del rango del error experimental de los ensayos.

**Tabla 5.** Temperaturas de fusión (Tf pico) y de cristalización (Tc pico) de los componentes de las mezclas PA/PE/SEBS-f-DEM de diferentes composiciones, medidas en el segundo calentamiento.

Mezcla	PEAD			PEBD		PELBD	
	Tf pico ± 1 (K)	Tf pico ± 1 (K)	Tc pico ± 1 (K)	Tf pico ± 1 (K)	Tc pico ± 1 (K)	Tf pico ± 1 (K)	Tc pico ± 1 (K)
0/100/0	-	404	387 y 394	385	375	394	383
20/80/0	492	404	390 y 394	383	375	395	384
20/80/5	492	404	392	383	375	395	385
35/65/5	492	403	393	384	375	395	385
50/50/5	493	403	393	384	375	-	-
65/35/5	489	403	394	383	374	394	384
80/20/5	490	402	394	382	375	394	385
100/0/0	492	-	-	-	-	-	-

**Tabla 6.** Temperaturas de cristalización pico (Tc pico) y entalpías de cristalización ( $\Delta H_c$ ) de la fase PA en las mezclas PA/PE/SEBS-f-DEM de composiciones diferentes.

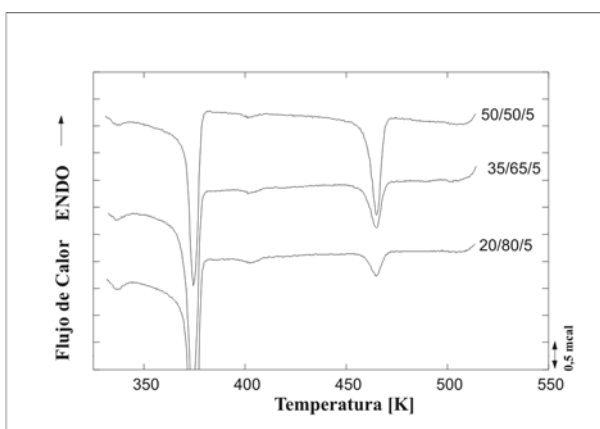
Mezcla	PA/PEAD/ SEBS-f-DEM		PA/PEBD/ SEBS-f- DEM		PA/PELBD/ SEBS-f- DEM	
	Tc pico ± 1 (K)	$\Delta H_c$ ± 6 (J/g)	Tc pico ± 1 (K)	$\Delta H_c$ ± 6 (J/g)	Tc pico ± 1 (K)	$\Delta H_c$ ± 6 (J/g)
20/80/0	466	44	467	46	466	55
20/80/5	464	30	465 y 400 *	43	467 y 400*	39
35/65/5	464	36	465 y 400 *	36	465 y 400*	44
50/50/5	466	46	465 y 400 *	44	-	-
65/35/5	466	49	466	55	465	48
80/20/5	466	49	466	53	464	58
100/0/0	465	51	465	51	465	51

\* Estas mezclas presentaron el fenómeno de cristalización fraccionada. Los valores de entalpía de cristalización fueron normalizados respecto a su composición.

Por otra parte, en los termogramas de calentamiento de las mezclas se presentaron variaciones en la endoterma de fusión asociada a la PA, como consecuencia de una posible reducción de las estructuras cristalinas inestables « $\gamma$ » al adicionar el SEBS-f-DEM. Estas diferencias podrían ser atribuidas a interacciones entre el agente compatibilizante y los homopolímeros (Anttila *et al.* 1999). Sin embargo, no se observaron cambios apreciables en las entalpías de fusión y cristalización de las mezclas con PA como fase mayoritaria. Resultados similares han sido obtenidos en otros estudios con diferentes tipos de polietilenos como fase dispersa (Yao *et al.* 2000; Halldén *et al.* 2001; Minkova *et al.* 2002; Jiang *et al.* 2003; Scaffaro *et al.* 2003).

En la figura 9 se presentan los termogramas de enfriamiento de las mezclas reactivas PA/PEBD/SEBS-f-DEM cuya fase dispersa es la PA (composiciones 20/80/5, 35/65/5 y 50/50/5, respectivamente). En estas figuras pareciera notarse la presencia de un tercer pico de cristalización alrededor de 133°C (400 K). Este comportamiento también se observó en las mezclas con PELBD de composición 20/80/5 y 35/65/5, es decir, las mezclas donde la PA es la fase minoritaria, y es reportado por Frensch *et al.*, 1989, como cristalización fraccionada en la poliamida. Este fenómeno no se observó en las mezclas no reactivas ni en las mezclas reactivas con PEAD como fase mayoritaria.





**Figura 9.** Termogramas de enfriamiento de las mezclas reactivas PA/PEBD/SEBS-f-DEM cuya fase dispersa es la PA.

La cristalización fraccionada está relacionada con la capacidad de un material de cristalizar a diferentes temperaturas, especialmente a menores temperaturas con relación a su temperatura de cristalización estándar. Esta capacidad está ligada a las características del proceso de nucleación, es decir, dependiendo de la activación de los núcleos presentes en la muestra. Cuando el material se encuentra disperso en muchas partículas pequeñas del orden de las micras, el número de heterogeneidades puede ser menor que el número de partículas de material, por lo que la nucleación en estos microdominios no ocurrirá de la manera heterogénea dominante en el polímero en masa, requiriéndose de mayores sobreenfriamientos para que otras heterogeneidades se activen o que el propio polímero forme núcleos (nucleación homogénea). En las mezclas PA6/PEBD/SEBS-f-DEM y PA6/PELBD/SEBS-f-DEM que presentan cristalización fraccionada, la PA está dispersa en un gran número de gotas muy pequeñas, por lo que no en todas existirán heterogeneidades que permitan que la nucleación ocurra heterogéneamente. Por lo tanto, se requerirá de sobreenfriamientos mayores y la nucleación tenderá a ocurrir preferencialmente de forma homogénea. Según este razonamiento se esperaría que aquellas gotas que sí presentan heterogeneidades (que son por lo general restos de catalizador remanente del proceso de polimerización), actúen como núcleos y que parte del material cristalice a altas temperaturas, mientras que la otra parte del material, donde las gotas no presentan heterogeneidades, cristalice a temperaturas menores, lo cual parece estar ocurriendo en las mezclas en las cuales la PA es la fase dispersa.

La cristalización no se ve afectada por el mezclado cuando la PA es el componente mayoritario en la mezcla, pero cuando es el componente minoritario cambia su conducta cristalina, apareciendo en el enfriamiento dos exotermas claramente identificables. La exoterma a mayor temperatura (192°C

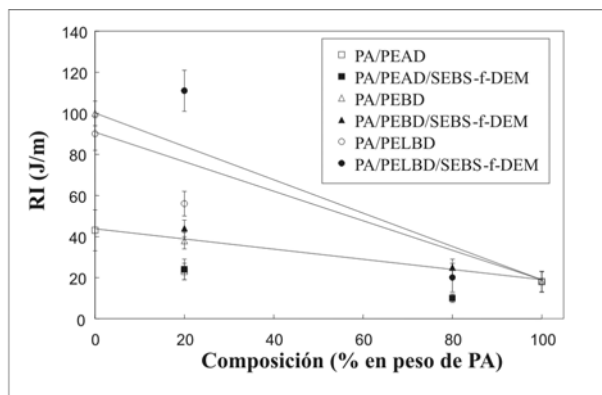
aproximadamente) corresponde a la temperatura usual de cristalización de la poliamida 6, mientras que la exoterma a menor temperatura (alrededor de 117°C K y 142°C) corresponde a la formación de cristales por efecto de la activación de algún segundo tipo de heterogeneidad que define la cristalización fraccionada. Este planteamiento se corrobora con los resultados obtenidos en el estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM), donde el tamaño de partículas de la PA6 presente en las mezclas PA6/PE/SEBS-f-DEM de composición 20/80/5 es mucho menor y presenta una mejor dispersión en comparación con las mezclas 80/20/5. Moon *et al.* 1991, al estudiar mezclas de PP con PA6 compatibilizadas con PP-f-MAH, encontraron que la adición del agente compatibilizante reduce la temperatura y reduce también, de manera significativa, la exoterma de cristalización de la fase minoritaria de PA6. Estas observaciones sugieren que el compatibilizante, bajo interacciones específicas con la PA6, provoca cambios en la cinética de cristalización de la fase dispersa, es decir, el compatibilizante interfiere en la estructura cristalina de la PA6 y por tanto decrece la velocidad de cristalización. En el presente estudio se evidencia la existencia de cambios en la cinética de cristalización de las mezclas donde la PA6 es la fase dispersa y se emplea SEBS-f-DEM como agente compatibilizante, cambios que pueden ser atribuidos al efecto que el compatibilizante ejerce sobre la PA6.

En los termogramas de enfriamiento de las mezclas PA6/PEAD de composición 20/80 con y sin agente compatibilizante se observó una diferencia significativa en el pico de cristalización correspondiente al PEAD, ya que la mezcla sin compatibilizante presentó dos picos en la exoterma similares a los que se observaron en el PEAD puro, mientras que la mezcla con compatibilizante presenta un solo pico de cristalización bien definido (tabla 5). Al revisar las temperaturas correspondientes a cada uno de los picos, se tiene que el primer pico se encuentra a 117°C y el segundo a 121°C en las mezclas 20/80/0; mientras que el pico de la mezcla con compatibilizante se ubica a 119°C. Esto sugiere que ambas fracciones cristalinas sufren un mezclado o reordenamiento que podría atribuirse a la presencia del SEBS-f-DEM. Sin embargo, no se puede asegurar que este cambio en la cristalización del PEAD sea debido al compatibilizante, pues no se ha descartado que este cambio podría también ocurrir en las mezclas PEAD/SEBS y/o en las mezclas PA6/PEAD/SEBS.

### Estudio de las propiedades de impacto Izod con entalla

La poliamida 6 es un polímero que exhibe un comportamiento frágil y el polietileno, por su parte, es un polímero dúctil. En la figura 10 se presentan los valores de resistencia al impacto Izod con entalla obtenidos para los homopolímeros y las

mezclas PA/PE/SEBS-f-DEM. En esta figura se observa que el PEAD posee menor resistencia al impacto que el PELBD y éste a su vez menor al PEBD. Este hecho es consecuencia de la cristalinidad de estos materiales. Los cristales poliméricos actúan como enlaces o entrecruzamientos y producen una reducción en la resistencia al impacto Izod con entalla. En general, las mezclas cuya matriz es polietileno poseen mayor resistencia al impacto, que aquellas en donde constituye la fase dispersa, debido al comportamiento dúctil que caracteriza a estas poliolefinas.



**Figura 10.** Resistencia al Impacto Izod con entalla (RI) en función de la composición de las diferentes mezclas.

Los valores de la resistencia al impacto Izod con entalla de las mezclas, cuya fase mayoritaria es la PA, están por debajo de una ley aditiva de mezclas. La disminución en la resistencia al impacto observada en estas mezclas podría ser causada por la poca adhesión entre la matriz y la fase dispersa de las mezclas, por lo que las partículas que forman la fase dispersa actuarían como concentradores de esfuerzos que facilitarían la formación y propagación de la grieta en la matriz frágil de la PA. En el mezclado reactivo, aunque se obtuvo evidencia de interacciones entre los componentes de las mezclas por la extracción selectiva y FTIR, no se obtuvo el tamaño promedio óptimo de partículas para alcanzar altos valores en esta propiedad en aquellas mezclas con PA como fase mayoritaria. Este tamaño óptimo de partículas es de  $0,3 \mu\text{m}$  para mezclas de poliamida 6 con cauchos y menor para mezclas con polietilenos (Akkapeddi, 2001; Aróstegui *et al.* 2001).

Por otra parte, el valor de resistencia al impacto para la mezcla PA/PELBD/SEBS-f-DEM de composición 20/80/5 está por encima de la ley aditiva de mezclas. Esta mayor resistencia se debe a su morfología y ésta, a su vez, es consecuencia de las diferencias en contracciones térmicas de los diferentes materiales empleados. En las otras mezclas con PA como fase dispersa, tanto reactivas como no reactivas, los valores se encuentran por debajo. La diferencia esencial entre las mezclas con los diferentes tipos de polietilenos es la

morfología de las mismas, aunque el tamaño de las partículas de PA es similar en las tres mezclas, como se dijo con anterioridad. En las mezclas con el PELBD como fase mayoritaria (figura 6a) se observa una gran separación entre las partículas de PA y la matriz (PELBD), lo que podría disminuir la propagación de la grieta en los ensayos de impacto. Kim *et al.* 1998 desarrollaron un modelo del proceso de la deformación micromecánica, para explicar la alta ductilidad encontrada en mezclas de PP/PA/SEBS-f-AM con PA como fase dispersa. En este modelo se presenta, en primer lugar, una dilatación de las partículas debido a la concentración de esfuerzos. En el caso de partículas dilatadas de PA y/o aglomeradas (figura 6a), los esfuerzos triaxiales en un ensayo de impacto producen huecos en la interfase entre fase dispersa y matriz que se propagan y producen bandas de cizallamiento con el consiguiente aumento de la resistencia al impacto Izod con entalla.

## CONCLUSIONES

Mediante el análisis por SEM de las superficies de fractura de las mezclas, se pudo evidenciar que la incorporación del SEBS-f-DEM como agente compatibilizante produce una disminución significativa en el tamaño de partículas de la fase dispersa. Los ensayos de extracción selectiva realizados permitieron inferir la probable existencia de interacciones entre los grupos de la PA y del SEBS-f-DEM y que el probable copolímero de injerto PA-SEBS-f-DEM actúa como agente interfacial en las mezclas PA/PE/SEBS-f-DEM de composición 80/20/5 para todos los polietilenos utilizados.

Mediante la técnica de DSC se verificó la incompatibilidad de los homopolímeros empleados, puesto que todas las mezclas presentan las endotermas de fusión asociadas a la poliamida 6 y a los polietilenos. Además, se evidenció el fenómeno de cristalización fraccionada de la PA sólo en las mezclas compatibilizadas cuya fase dispersa es la PA. Las mezclas PA6/PEAD presentan dos picos en la exoterma de cristalización asociadas al PEAD al igual que el PEAD puro, mientras que las mezclas PA6/PEAD/SEBS-f-DEM presentan un solo pico.

En general, se obtuvo un mejoramiento de las propiedades de impacto de la PA en las mezclas reactivas en las que se utilizó PELBD como matriz. Sin embargo, los valores de la resistencia al impacto Izod con entalla de las mezclas cuya fase mayoritaria es la PA están por debajo de una ley aditiva de mezclas. Aunque se obtuvo evidencia de interacciones entre los componentes de las mezclas por la extracción selectiva y FTIR, no se obtuvo el tamaño promedio óptimo de partículas para alcanzar altos valores en esta propiedad.

## REFERENCIAS

- AKKAPEDDI, K. (2001). Rubber toughening of polyamides by reactive blending. *Reactive Polymer Blending*. Eds. Baker W., Scott C., Hu G.-H., Hanser Munich. p. 208.
- ANTTILA, U., HAKALA, K., HELAJA, T., LÖFGREN, B. AND SÉPALA, J. (1999). Compatibilization of polyethylene/polyamide 6 blends with functionalized polyethylenes prepared with metallocene catalyst. *J. Poly. Sci., Part A: Polym. Chem.* 37; pp. 3099-3107.
- ARÓSTEGUI, A., GAZTELUMENDI, M. AND NAZÁBAL, J. (2001). Toughened poly(butylenes terephthalate) by blending with a metallocenic poly(ethylene-octene) copolymer. *Polymer* 42; pp. 9565-9574.
- FETTERS, L. J., LOHSE, D. J., RICHTER, D., WITTEN, T. A. AND ZIRKEL, A. (1994). Connection between polymer molecular weight, density, chain dimensions, and melt viscoelastic properties. *Macromolecules* 27 (17); pp. 4639-4647.
- FRENSCH, H., HARNISCHFEGER, P. AND JUNGNIICKEL, B. (1989). Fractionated crystallization in incompatible polymer blends en Multiphase polymers: blends and ionomers. Eds. L. A. Utraki y R. A. Weiss, American Chemical Society. pp. 101.
- HALLDÉN, A., DERISS, M. J. AND WESSLÉN, B. (2001). Morphology of LDPE/PA-6 blends compatibilized with poly(ethylene-graft-ethylene oxide). *Polymer* 42; pp. 8743-8751.
- JIANG, C., FILIPPI, S. AND MAGAGNINI, P. (2003). Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. II: maleic anhydride grafted polyethylenes. *Polymer* 44; pp. 2411-2422.
- KIM, G. M., MICHLER, G. H., RÖSCH, J. AND MÜLHAUPT, R. (1998). Micromechanical deformation processes in toughened PP/PA/SEBS-g-MA blends prepared by reactive processing. *Acta Polymer.* pp. 49; 88-95.
- MAGAGNINI, P. (2003). Reactive compatibilization of PA6/LDPE blends with an ethylene-acrylic acid copolymer and a low mass bis-oxazoline. *Polymer.* 44; pp. 6951-6957.
- MEIJER H. & J. JANSSEN, (1994). Mixing of immiscible liquids en Mixing and compounding of polymers. Eds. Manas I. y Tadmor Z. Hanser Publications. Munich. p. 85.
- MINKOVA, L., YORDANO, H. R. AND FILIPPI, S. (2002). Characterization of blends of LDPE and PA6 with functionalized polyethylenes. *Polymer* 43; pp. 6195-6204.
- MOON, H., RYOO, B. AND PARK, J. (1991). Concurrent crystallization in polypropylene/nylon-6 blends using maleic anhydride grafted polypropylene as a compatibilizing agent. *J. Poly. Sci., Part A: Polym. Phys.* 32; pp. 1427-1434.
- NAKANISHI, K. (1970). Infrared absorption spectroscopy-practical. Holden-Day eds. p. 14.
- ROSALES, C., PERERA, R., ROJAS, H., MEJÍA, K., SÁNCHEZ, A. (1998). Viscoelastic and morphological study of polyamide-6/polyethylene/SEBS-g-DEM ternary blends. *J. Macrom. Sci., Pure Appl. Chem.* A35 (7 & 8); pp. 1187-1205.
- SÁNCHEZ, A., ROSALES, C., LAREDO, E., MÜLLER, A. J. AND PRACELLA, M. (2001). Compatibility studies in binary blends of PA6 and ULDPE-graft-DEM. *Macromol. Chem. Phys.* 202; pp. 461-2478.
- SCAFFARO, R., LA MANTIA, F., CANFORA, L., POLACCO, G. AND FILIPPI, S. (2003). Reactive compatibilization of PA6/LDPE blends with an ethylene-acrylic acid copolymer and a low molar mass bis-oxazoline. *Polymer* 44; pp. 6951-6957.
- THOMAS, S., GROENINCKX, G. (1999). Reactive compatibilization of heterogeneous ethylene propylene rubber (EPM)/nylon 6 blends by the addition of compatibiliser precursor EPM-g-MA. *Polymer* 40; pp. 5799-5819.
- VANOENE, H. (1972). Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow. *J. Colloid and Interface Sci.* 40 (30); pp. 448-467.
- WU, S. (1987). Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: interfacial and rheological effects. *Polym. Eng. Sci.* 27; pp. 335-341.
- YAO Z., Z. YIN, G. SUN, C. LIU, J. TONG AND L. REN. (2000). Morphology, thermal behavior, and mechanical properties of PA6/UHMWPE blends with HDPE-g-MAH as a compatibilizing agent. *J. Appl. Polym. Sci.* 75; pp. 232-238.
- YU Z. Z., Y. C. OU. AND G. H. HU. (1998). Influence of interfacial adhesion on toughening of polyethylene-octene elastomer/nylon 6 blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 69; pp. 1711-1718.