



Evaluación del efecto de la adición del modificador de impacto MI80 en las propiedades mecánicas y térmicas de una poliamida 6 obtenida a partir del monómero caprolactama en la empresa POLYTECH S.A.S

Juan Camilo Hernández Cardona

Informe de práctica para optar por el título de Ingeniero de Materiales

Asesores

Juan Marcelo Rojas Arango, Doctor en Ingeniería Metalúrgica y de Materiales

Jairo Alberto Palacio Roldán, Magíster en Ingeniería

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Ingeniería de Materiales

Medellín

2023

Cita	Hernández Cardona [1]
Referencia	[1] J.C. Hernández Cardona, “Evaluación del efecto de la adición del modificador de impacto MI80 en las propiedades mecánicas y térmicas de una poliamida 6 obtenida a partir del monómero caprolactama en la empresa POLYTECH S.A.S”, Trabajo de grado profesional, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2023.
Estilo IEEE (2020)	



Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes

Decano: Julio César Saldarriaga Molina

Jefe departamento: Francisco Javier Herrera Builes

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Dedicatoria

Este proyecto está dedicado a mis padres Iván y Edilma quienes me han acompañado y apoyado en este largo camino y que siempre tenían una voz de aliento y apoyo, a mis hermanos Alex y Felipe que reforzaron tal labor y crearon un grupo capaz de superar cualquier adversidad, a mi novia Alba Luz por estar siempre ahí presente en cualquier condición, a mis amigos de carrera los cuales batallaron siempre junto a mí y a todas esas personas que me ayudaron a superarme con el paso de los años en mi vida universitaria, mil gracias.

Agradecimientos

Un agradecimiento especial a mi amigo José Daniel Vélez y su madre Sol, quienes acompañaron de manera incondicional el desarrollo del proyecto, a mis asesores de POLYTECH S.A.S Guillermo Higuita y Jairo Palacio por brindarme su experiencia y conocimiento sin individualismo, a mi profesor Juan Marcelo Rojas quien me asesoró todo el tiempo y aportó al éxito de esta investigación, a mis amigas Daniela Gómez, Angie Pérez, Christian Gañán por siempre creer en mí y darme mucho ánimo a no perder de vista mi objetivo, a la empresa POLYTECH y su directora Luz Eugenia Higuita, por permitirme surgir dentro de su compañía y hacer carrera en la industria y destinar recursos y tiempo para el desarrollo de mi proyecto, a la profesora Carmiña Gartner por colocarme a total disposición su laboratorio y conocimiento de manera desinteresada y natural, a Dios por darme fortaleza y resiliencia y a mí por nunca desistir de alcanzar esta meta.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	11
ABSTRACT	12
I. INTRODUCCIÓN	13
II. OBJETIVOS	14
A. Objetivo general	14
B. Objetivos específicos	14
III. MARCO TEÓRICO	14
IV. METODOLOGÍA	18
IV.I Revisión bibliográfica	18
IV.II Síntesis del Cast Nylon 6 y Cast Nylon 6 con modificador	18
IV.III Elaboración de probetas para diferentes ensayos	20
IV.III.I Probetas de Impacto	21
IV.III.II Probetas de Tracción	22
IV.III.III Probetas de Compresión	22
IV.IV Caracterización y ensayos mecánicos	23
IV.IV.I Difracción de rayos X (DRX)	23
IV.IV.II Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)	23
IV.IV.III Ensayo de impacto CHARPY	23
IV.IV.IV Ensayos de compresión y tracción	24
V. RESULTADOS	26
V.I Difracción de rayos X (DRX)	26
V.II Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)	28
Análisis termogravimétrico (TGA)	28
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	30

V.III Ensayo de impacto CHARPY	33
V.IV Ensayos de compresión y tracción	34
V.IV.I Ensayo de compresión	34
V.IV.II Ensayo de tracción	38
VI. ANÁLISIS DE RESULTADOS	43
VI.I Difracción de rayos X (DRX)	43
VI.II Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)	44
VI.III Ensayo de impacto CHARPY	46
VI.IV Ensayos de compresión y tracción	49
VI.IV.I Ensayo de compresión	50
VI.IV.II Ensayo de tracción	51
VII. CONCLUSIONES	54
REFERENCIAS	56
ANEXOS	58

LISTA DE TABLAS

TABLA I ETAPAS DE DEGRADACIÓN	30
TABLA II RESUMEN CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	32
TABLA III RESULTADOS RESISTENCIA AL IMPACTO	33
TABLA IV RESUMEN PROPIEDADES MECÁNICAS EN COMPRESIÓN	35
TABLA V RESUMEN PROPIEDADES MECÁNICAS EN TENSIÓN	39
TABLA VI CRISTALINIDAD EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE MI80	46
TABLA VII RESUMEN IMÁGENES SUPERFICIE DE FRACTURA	47

LISTA DE FIGURAS

- Fig. 1. Estructura química del monómero de caprolactama
- Fig. 2. Formación del anión. [12]
- Fig. 3. Reacción de iniciación de la poliamida. [15]
- Fig. 4. Representación esquemática del proceso CAST *.
- Fig. 5. Láminas terminadas posterior al proceso de polimerización.
- Fig. 6. Máquina control numérico con montaje de placa mediante succión de vacío.
- Fig. 7. Fresado CNC de las probetas de CAST NYLON 6.
- Fig. 8. Plano y probetas según norma ASTM D6110-18.
- Fig. 9. Probetas de tracción según norma ASTM D638-22
- Fig. 10. Probetas de compresión según norma ASTM D695-15.
- Fig. 11. Máquina de impacto CHARPY
- Fig. 12. Montaje realizado para ensayos de tracción.
- Fig. 13. Montaje para ensayo de compresión.
- Fig. 14. Difractograma de rayos X del PA 6 CAST POLYTECH S.A.S
- Fig. 15. Difractograma de rayos X del PA6 CAST con diferentes porcentajes de MI80
- Fig. 16. Termograma CAST NYLON 6 sin MI80 de POLYTECH S.A.S, velocidad de calentamiento 10°C/min
- Fig. 17. Termograma del MI80 líquido de POLYTECH S.A.S, velocidad de calentamiento 10°C/min
- Fig. 18. Termograma CAST NYLON 6 - MI80 20 % de POLYTECH S.A.S, velocidad de calentamiento 10°C/min
- Fig. 19. Calorimetría diferencial de barrido de CAST NYLON 6 de POLYTECH S.A.S, primer calentamiento y enfriamiento de la muestra, velocidad de calentamiento 10°C/min.
- Fig. 20. Calorimetría diferencial de barrido del MI80 polimerizado de POLYTECH S.A.S, primer calentamiento y enfriamiento de la muestra, velocidad de calentamiento 10°C/min.
- Fig. 21. Calorimetría diferencial de barrido del CAST NYLON 6 – MI80 20% de POLYTECH S.A.S, primer calentamiento y enfriamiento de la muestra, velocidad de calentamiento 10°C/min.
- Fig. 22. Relación entre el contenido de MI80 y la resistencia al impacto en J/m
- Fig. 23. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas sin contenido de MI80.
- Fig. 24. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas con 5 % de contenido de MI80.

Fig. 25. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas con 10 % de contenido de MI80.

Fig. 26. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas con 15 % de contenido de MI80.

Fig. 27. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas con 20 % de contenido de MI80.

Fig. 28. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas con 25 % de contenido de MI80.

Fig. 29. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas sin contenido de MI80.

Fig. 30. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas con 5 % de contenido de MI80.

Fig. 31. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas con 10 % de contenido de MI80.

Fig. 32. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas con 15 % de contenido de MI80.

Fig. 33. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas con 20 % de contenido de MI80.

Fig. 34. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas con 25 % de contenido de MI80.

Fig. 35. Estructura de la PA6 α .

Fig. 36. Estereoscopio STEMI 508

Fig. 37. Superficie de fractura de las probetas sometidas a impacto CHARPY

Fig. 38. Resumen ensayo de compresión de probetas de CAST NYLON 6 con diferentes porcentajes de MI80.

Fig. 39. Resumen ensayo de tracción de probetas de CAST NYLON 6 con diferentes porcentajes de MI80.

Fig. 40. Relación de los módulos elásticos en función del contenido de MI80 A. Módulo de tracción B. Módulo de compresión.

Fig. 41. Relación de la resistencia a la rotura, compresión, tracción y límite elástico en función del contenido de MI80 A. Relación de tracción B. Relación de compresión.

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

CNC	Computer numeric control
MI80	Modificador de impacto
WC	Carburo de Tungsteno
HSS	Acero rápido
DRX	Difracción de rayos X
TGA	Análisis termogravimétrico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
T _f	Temperatura de fusión
T _c	Temperatura de cristalización
T _g	Temperatura de transición vítrea
PA	Poliamida
min	Minutos
mm	Milímetros
m	Metros
SEM	Microscopía electrónica de barrido
FTIR	Infrarrojo acoplado con transformada de Fourier

RESUMEN

El interés por los plásticos de ingeniería ha aumentado en los últimos años, empleándose en un gran número de industrias con una amplia variedad de aplicaciones; sin embargo, estos poseen deficiencias tales como sus bajos puntos de fusión, baja resistencia a la temperatura y al impacto en algunos polímeros semicristalinos, entre otras. Por esto es importante ahondar en mejorar algunas de estas propiedades para obtener mayor rendimiento en su aplicación en sitio, con este trabajo se pretendía desarrollar una PA6 aditivada, mediante la realización de una reacción de copolimerización con un comonomero que actúa como modificador de impacto. Para esto se realizó una reacción de polimerización aniónica dentro de las instalaciones de la empresa POLYTECH S.A.S. entre un monómero de caprolactama y un comonomero de naturaleza elastomérica denominado MI80. Mediante DRX se pudo corroborar que la fase cristalina α es la que predomina en el material, también se pudo confirmar que la adición del MI80 no alteró la estructura cristalina. Mediante los ensayos térmicos TGA y DSC se evidenció una polimerización en bloque con la adición del MI80 y una mayor estabilidad térmica de la PA6 en función de la incorporación del MI80. Finalmente, los ensayos mecánicos respaldaron la hipótesis de una disminución en los módulos de compresión y tensión y un aumento en la resistencia al impacto asociado a la naturaleza elastomérica del modificador; siendo el polímero CAST NYLON 6 – MI80 20 % el que mejor comportamiento presentó con una resistencia al impacto de 16,86J/m.

Palabras clave: PA6, estructura cristalina, modificador de impacto, resistencia al impacto, plásticos de ingeniería, cast nylon 6, polimerización en bloque.

ABSTRACT

The interest in engineering plastics has increased in recent years, being used in many industries with a wide variety of applications; however, they have deficiencies such as low melting points, low temperature, and impact resistance in some semicrystalline polymers, among others. For this reason, it is important to improve some of these properties to obtain better performance in their on-site application. The aim of this work was to develop an additivated PA6 by performing a copolymerization reaction with a comonomer that acts as an impact modifier. For this purpose, an anionic polymerization reaction was carried out within the facilities of the company POLYTECH S.A.S. between a caprolactam monomer and a comonomer of elastomeric nature called MI80. By means of XRD it was possible to corroborate that the α crystalline phase is the one that predominates in the material; it was also possible to confirm that the addition of MI80 did not alter the crystalline structure. By means of TGA and DSC thermal tests, a block polymerization was evidenced with the addition of MI80 and a higher thermal stability of PA6 as a function of the addition of MI80. Finally, the mechanical tests supported the hypothesis of a decrease in the compressive and tensile modulus and an increase in the impact strength associated with the elastomeric nature of the modifier; the CAST NYLON 6 - 20%MI80 polymer showed the best performance with an impact strength of 16.86J/m.

Keywords: PA6, crystalline structure, impact modifier, impact resistance, engineering plastics, cast nylon 6, block polymerization.

I. INTRODUCCIÓN

El Nylon 6 o poliamida 6, es un termoplástico presente en los plásticos de ingeniería, éstos se destacan por tener buenas características mecánicas, excelente maquinabilidad, buena estabilidad dimensional, buena resistencia química y al desgaste; esto los faculta de estar presentes en varias aplicaciones, donde podemos destacar la industria automotriz, alimenticia, empaques y minería, entre otros [1]. El Nylon 6 presenta altas propiedades mecánicas, baja viscosidad y alta procesabilidad lo cual lo hace atractivo para aplicaciones técnicas como las ya mencionadas; el hecho de ser empleado en éstas se atribuye a la combinación de propiedades térmicas y mecánicas del material, sin embargo, su alta dureza y rigidez le impide su uso en piezas que requieran una mayor resistencia al impacto o mayor ductilidad. Es por esto por lo que se vienen desarrollando diversas investigaciones centradas en la reducción de la fragilidad del material [2], entre los que se destaca la incorporación de una fase elastomérica en la cadena polimérica, llevándose a cabo mediante una reacción que da lugar a la formación de un copolímero en bloque [3]

El Nylon 6 y los copolímeros que contienen segmentos de éste presentan una elevada absorción de humedad. Esto es debido a la presencia de grupos amida a lo largo de la cadena polimérica, capaces de formar puentes de hidrógeno, lo que conlleva a productos altamente higroscópicos. Por otro lado, el efecto de la humedad sobre estos materiales está ligado principalmente con: la estabilidad dimensional y las propiedades térmicas y mecánicas [4]. Para tratar de disminuir este problema, algunas compañías hacen uso de comonómeros capaces de modificar las estructuras moleculares del polímero base, estos tienen el objetivo de generar mayor ramificación influenciando en la cantidad de zonas amorfas, lo que se relaciona con el grado de cristalinidad del polímero final.

Sin embargo, la inclusión de un comonómero en el polímero va a reflejarse en una disminución de la dureza, una reducción del coeficiente de expansión térmico y un aumento de la resistencia a la cedencia [5]. En este trabajo en conjunto con la empresa POLYTECH se desea desarrollar un Cast Nylon 6 con diferentes contenidos de modificador de impacto MI80, este es un prepolímero con un peso molecular entre 2000 y 5000 g/mol, el cual copolimeriza en bloque; esto con el objetivo de evaluar sus propiedades mecánicas y térmicas frente a un Cast Nylon 6 sin

modificador propio de la línea de comercialización de la empresa, mediante técnicas de caracterización químicas y térmicas.

II. OBJETIVOS

A. *Objetivo general*

Evaluar el efecto de la adición del modificador de impacto MI80 en las propiedades mecánicas y térmicas de una poliamida 6 (Cast Nylon 6), obtenida a partir del monómero caprolactama por el proceso de Cast.

B. *Objetivos específicos*

- Establecer diferentes formulaciones de Cast Nylon 6 obtenidas a partir de caprolactama adicionando diferentes porcentajes en masa del modificador de impacto MI80.
- Determinar el comportamiento de las formulaciones desarrolladas frente a esfuerzos de tracción, compresión e impacto, apoyados en las normas ASTM D638, D695 y D6110 respectivamente.
- Validar el cambio en las propiedades evaluadas respecto a las probetas sin contenido de MI80.

III. MARCO TEÓRICO

Las poliamidas son un grupo importante de polímeros sintéticos nitrogenados [1]. Son polímeros lineales semicristalinos que pertenecen al grupo de los polímeros termoplásticos y se caracterizan por su alta dureza y estrecho punto de fusión [6]. Los primeros estudios de estos materiales comenzaron con el trabajo de Carothers [7], quien, en 1935, sintetizó la primera poliamida a partir de la reacción de condensación entre hexametildiamina (1,6-hexanodiamina) y ácido adípico (ácido hexanodioico), a la que se denominó del tipo "6,6". Dicho polímero se desarrolló para la fabricación de fibra textil y se inició su comercialización hasta el año de 1938 con la marca de

"Nylon", nombre que se convirtió con el paso de los años en la palabra genérica para designar a todas las poliamidas alifáticas sintéticas.

La identificación de estos polímeros se realiza escribiendo la palabra Nylon seguida de uno o dos números dependiendo del número de átomos de carbono de los monómeros de los cuales provienen. Los más importantes desde el punto de vista comercial son: Nylon 6; Nylon 6,6; Nylon 11; Nylon 12; Nylon 6,9 y Nylon 6,12 [8][9].

Las buenas propiedades mecánicas de las poliamidas se deben principalmente a la presencia de grupos polares amida en las cadenas poliméricas, los cuales ocasionan una fuerte atracción intermolecular entre ellas [4][3]. Los grupos polares en las poliamidas alifáticas están dispuestos de forma muy regular a lo largo de la cadena polimérica, por lo que estos materiales son altamente cristalinos. Por otra parte, los segmentos alifáticos son un factor de flexibilidad en las zonas amorfas, y la combinación de zonas cristalinas con una elevada energía cohesiva y alta atracción intermolecular con zonas amorfas flexibles, es la responsable de la tenacidad que presentan los Nylon por encima de su temperatura de transición vítrea [10].

De manera general se puede afirmar que el Nylon es un polímero con gran resistencia a agentes químicos como lubricantes, fluidos hidráulicos, anticongelantes, combustibles, aceites, entre otros [11]. Suelen ser atacados por ácidos fuertes y algunas soluciones salinas de metales pesados, su principal desventaja en variadas aplicaciones es su alta absorción de humedad, la cual afecta el material propiamente, generando cambios en sus propiedades, además de sufrir cambios dimensionales en piezas o partes terminadas lo cual conlleva a posibles fallas súbitas o inesperadas, producto de su incremento en masa y tamaño por efectos de la ganancia de agua [12].

Debido a sus excelentes propiedades, las poliamidas han ganado gran posicionamiento y se podría aseverar que se han vuelto indispensables en muchas ramas de la ingeniería, encontrando gran uso en la rama mecánica y sus semejantes. Típicamente podemos encontrar elementos en Nylon que incluyen bujes, piñones, soportes, paletas, tornillos y un sinnúmero de piezas que hacen parte otras industrias que también abarca la mecánica [3] [13].

La síntesis del Nylon 6 es producto de la polimerización de la caprolactama (ver figura 1), existen varias rutas de obtención, entre las cuales se encuentran la condensación, catiónica, hidrolítica y

aniónica [8]. Los métodos comercialmente más empleados son la hidrolítica en proceso continuo y la aniónica en procesos discontinuos o por baches [9].

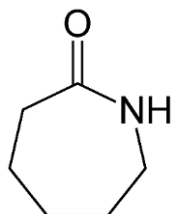


Fig. 1. Estructura química del monómero de caprolactama

Para efectos de nuestro estudio la polimerización aniónica es la que rige el proceso de la empresa POLYTECH S.A.S. En la polimerización aniónica el primer paso es la formación de un anión de lactama e hidrogeno figura 2; esto se da gracias a la reacción de un anillo de caprolactama con una base fuerte; seguido de esto, el anión de lactama reacciona con otro monómero mediante la transferencia de una amida por apertura de anillo formando un anión de imida el cual reacciona con un protón de la caprolactama produciendo N(e-aminocaproil) caprolactama y un nuevo anión de lactama. Posterior a esto la polimerización se da por un ataque nucleofílico del anión de lactama sobre el grupo carbonilo de la imida, el cual se acopla en la cadena de crecimiento figura 3; este proceso se repite dando lugar al polímero final [14].

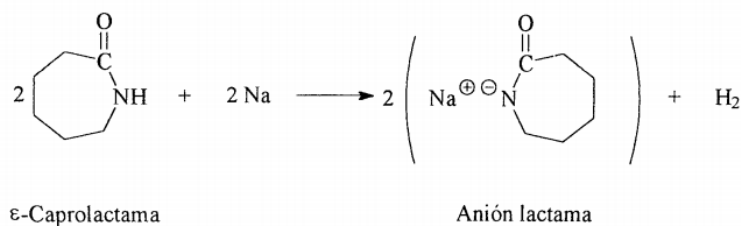


Fig. 2. Formación del anión. [12]



Fig. 3. Reacción de iniciación de la poliamida. [15]

La polimerización aniónica, también es atractiva a nivel industrial por generar altos pesos moleculares y un control estructural de la molécula, además las temperaturas a las que ocurre la reacción [140° - 160°C], [8][16] no son tan elevadas respecto a las otras rutas de polimerización, lo que lo hace un proceso relativamente económico y a su vez rápido, pues la reacción suele darse en unos 4 a 5 minutos.

Generalmente, por medio de la unión de diferentes monómeros, es posible obtener polímeros con propiedades específicas, es decir propiedades que son el resultado de tal unión, a estos polímeros se les suele llamar copolímeros.

El proceso de copolimerización se clasifica según la orientación y linealidad de las unidades repetitivas dentro de la cadena polimérica. Se pueden presentar 4 escenarios que son: al azar, alternados, en bloque o injertados [10].

En algunas investigaciones se ha empleado el polibutadieno de bajo peso molecular para ser añadido como modificador de impacto con un porcentaje máximo del 30 %, dándose una copolimerización en bloque, teniendo zonas rígidas en las cadenas de la poliamida y zonas blandas o elásticas en los bloques de polibutadieno [17].

Otros modificadores de impacto usualmente empleados en fortalecer la resistencia de la poliamida 6 son el polioxipileno, copolímeros de etileno propileno, copolímeros en bloque de polieter/poliamida 6. [18]

IV. METODOLOGÍA

IV.I Revisión bibliográfica

Se realizó una constante búsqueda de literatura referente al tema durante todo este tiempo, obteniendo nuevos y amplios conceptos acerca del desarrollo del material, propiedades blandas y aplicaciones actuales de mayor consideración y uso.

IV.II Síntesis del Cast Nylon 6 y Cast Nylon 6 con modificador

En el proceso de Cast Nylon propio de la empresa POLYTECH S.A.S; se dispuso la materia prima en 2 tanques con los cuales se cuenta en la planta de síntesis (ver figura 4), en el tanque A se tiene el monómero fundido y posteriormente se adiciona el catalizador. El tanque B se carga con monómero y un iniciador. Ambos tanques fueron calentados a una temperatura superior a los 100°C. Una vez alcanzadas las condiciones establecidas para la reacción, se mezcla el contenido de ambos tanques en moldes precalentados y geoméricamente definidos, donde se da el proceso de polimerización aniónica y cristalización; se llevó un control de tiempo de la reacción para así poder garantizar que el proceso sea exitoso, este tiempo suele no ser superior a los 30 minutos, luego de lo anterior se tiene un tiempo de residencia entre 1 a 4 horas para efectos de recocido del material obtenido y finalmente el material se desmoldeó y se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Para el caso del Cast Nylon 6 con modificador de impacto MI80, en ambos tanques se incorporó el correspondiente porcentaje de modificador y se siguió la misma metodología.

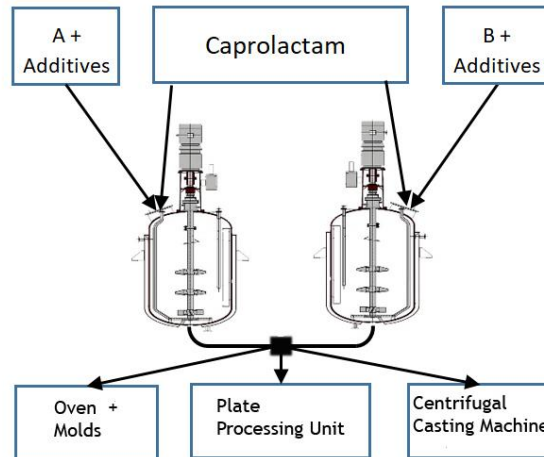


Fig. 4. Representación esquemática del proceso CAST *.

*imagen de referencia tomada de la página de la empresa POLIKIM Dis.Tic. A.S. 11/11/2022

La adición del modificador de impacto se hizo en porcentaje en masa, hasta un 25 % con respecto a la masa total, realizando una variación cada 5 %; teniendo así un arreglo de probetas de 0, 5,10,15,20 y 25 % respectivamente.

Para lo anterior se hicieron láminas cuadradas de 304.8mm y un espesor 13mm (ver figura 5), las cuales posteriormente fueron mecanizadas en los centros de mecanizado.



Fig. 5. Láminas terminadas posterior al proceso de polimerización.

Nota: Luego del desmoldeo las láminas se envuelven en papel aluminio y cinta stretch para evitar la absorción de humedad dada la alta higroscopía de la PA6.

IV.III Elaboración de probetas para diferentes ensayos

Para la obtención de estas probetas el material de partida fue una lámina de un formato de 304,8x304,8x20mm de espesor, sintetizada en el área de CAST, los diseños fueron realizados en el software SOLIDWORKS 2019 versión estándar propiedad de la empresa POLYTECH S.A.S y apoyados en la geometría descrita por cada norma ASTM respectivamente. Se realizaron 6 probetas por cada uno de los porcentajes de MI80 empleado y para cada ensayo llevado a cabo, 5 para fallar según reza cada norma y 1 para la puesta a punto del equipo de ensayo.

El corte y mecanizado de éstas fue mediante el uso de un router CNC (computer numerical control), de 4 ejes de la marca americana THERMWOOD CORPORATION, empleando fresas planas de 2 cortes en carburo de tungsteno (WC) de diámetro 10mm para definir los contornos geométricos, el espesor de cada lámina se obtuvo por medio de una fresa porta insertos tipo PACK de diámetro 76,2mm de dos insertos en WC de geometría rómbica, las placas se sujetaron mediante presión de vacío a la mesa del router, posterior a este conformado se hicieron procesos de pulido manual de rebabas y eliminación de aristas vivas.



Fig. 6. Máquina control numérico con montaje de placa mediante succión de vacío.

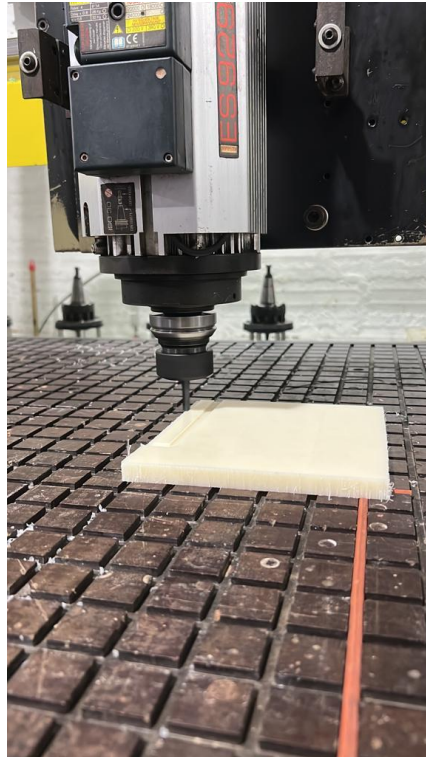


Fig. 7. Fresado CNC de las probetas de CAST NYLON 6.

IV.III.I Probetas de Impacto

Esta probeta se configuró geoméricamente de acuerdo con la norma ASTM D6110-18, tal como se ve en la figura 8, la entalla se realizó con una fresa angular de 45° entre filos y un radio de 0,5mm en la punta.

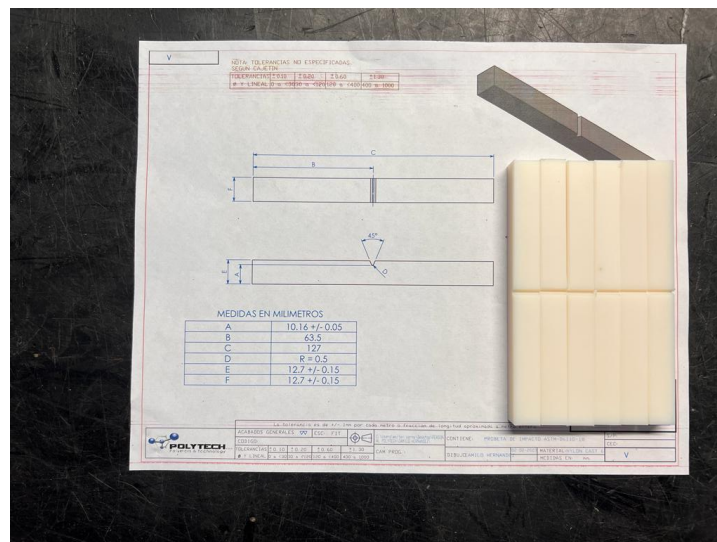


Fig. 8. Plano y probetas según norma ASTM D6110-18.

IV.III.II Probetas de Tracción

Esta probeta se configuró geoméricamente de acuerdo con la norma ASTM D638-22, tal como se ve en la figura 9, esta se hizo con acabado superficial liso homogéneo, es decir no hay cambio hacia la zona de las mordazas.

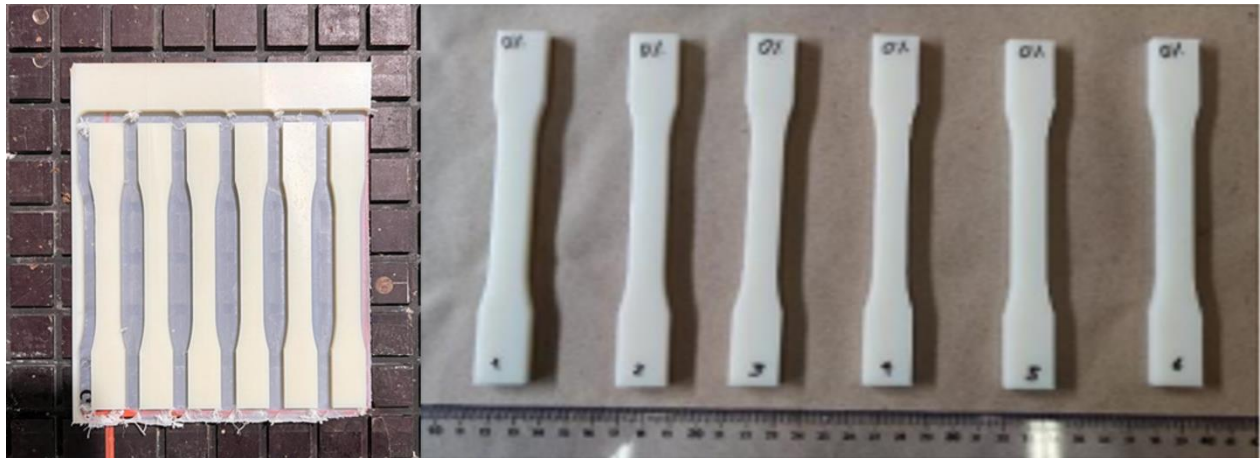


Fig. 9. Probetas de tracción según norma ASTM D638-22

IV.III.III Probetas de Compresión

Esta probeta se configuró geoméricamente de acuerdo con la norma ASTM D695-15, tal como se ve en la figura 10, a diferencia de las anteriores estas se realizaron empleando un torno convencional de la marca MASHTROUY con capacidad de volteo de 1000mm y una bancada de 2500mm, se empleó buril de HSS (acero rápido) y el montaje fue convencional entre copa y punto, inicialmente se cortaron listones cuadrados de 17x17x300mm en una sierra sin fin y posterior a esto se llevaron al torno para su configuración cilíndrica según la norma mencionada y las cantidades fueron las mismas descritas al comienzo de este sección.

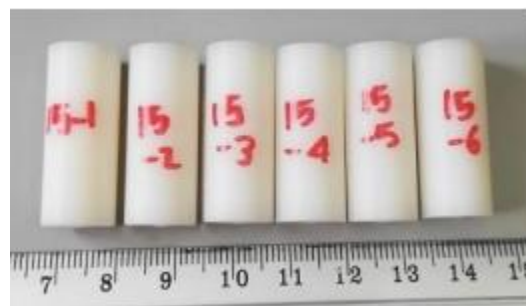


Fig. 10. Probetas de compresión según norma ASTM D695-15.

IV.IV Caracterización y ensayos mecánicos

IV.IV.I Difracción de rayos X (DRX)

Las muestras necesarias para este ensayo se tomaron de los sobrantes del mecanizado de las probetas de los ensayos mecánicos, garantizando la mayor planicidad posible y el menor espesor, que en este caso fue de 0,5mm.

Las fases cristalinas de las probetas de Nylon fueron determinadas en un difractor PANalytical, con un barrido de 2θ entre $5-80^\circ$, utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$, un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y se midió durante 6 segundos en cada paso.

IV.IV.II Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para la realización de estos ensayos se tomaron secciones de la lámina principal con dimensiones alrededor de 1cm^2 aproximadamente. Estos ensayos se realizaron en el laboratorio de materiales de la universidad EAFIT como se describe a continuación:

En el ensayo TGA se realizó un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 600°C con una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmosfera de nitrógeno, la masa de cada muestra fue de 20 ± 1 mg. El equipo empleado fue un analizador termogravimétrico Q500 de la marca TA instruments.

Para los ensayos DSC se pesaron muestras con una masa de 10 ± 1 mg con una balanza analítica, cada muestra se colocó en una bandeja de aluminio la cual presenta un sello hermético y a su vez posee un agujero pequeño en la tapa para permitir la salida de algunos gases durante la ejecución del ensayo. Estos ensayos se llevaron a cabo en el calorímetro diferencial de barrido (DSC) con referencia Q200 de TA instruments. Se comenzó equilibrando la temperatura a 0°C , posteriormente se hizo un calentamiento desde 0°C hasta 260°C con una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, seguido de esto se hizo un enfriamiento desde la temperatura alcanzada hasta 0°C con las mismas condiciones de velocidad, este proceso se repitió una vez para tener dos ciclos de calentamiento.

IV.IV.III Ensayo de impacto CHARPY

Este ensayo se llevó a cabo en el laboratorio de polímeros de la Universidad de Antioquia, las probetas se fallaron según la norma ASTM D6110, el equipo usado fue una máquina para ensayos Charpy de la marca CEAST y un martillo de 25J, la temperatura del salón era de 25°C y una

humedad relativa de 62,5 %, las probetas se fallaron con humedad de entrega propia del proceso CAST.



Fig. 11. Máquina de impacto CHARPY

IV.IV.IV Ensayos de compresión y tracción

Estos ensayos se llevaron a cabo en el laboratorio de polímeros de la Universidad de Antioquia apoyados en las normas ASTM D638 y D695, para el ensayo de tracción utilizó una máquina universal de doble columna de marca SHIMADZU AGX 50kn con capacidad de carga máxima de 5 toneladas. La velocidad de desplazamiento de mordazas utilizada fue de 20 milímetros por minuto llevando las probetas hasta su rotura. En la figura 12 se ilustra el montaje utilizado para los ensayos de tensión.

Debido a la geometría de la probeta se hace necesario tener en cuenta un factor geométrico de corrección para el procesamiento de los datos y el cálculo de las propiedades mecánicas. A continuación, se describe el procedimiento a seguir para la determinación de dicho factor geométrico:

Se tomó una de las probetas a analizar y se realizó un ensayo de tensión controlando el desplazamiento de las mordazas cada 5mm a una velocidad de 5mm/min y para cada uno de los desplazamientos controlados en la zona de calibración se hizo un seguimiento en la deformación correspondiente. A partir de una regresión de los datos obtenidos se obtuvo un factor geométrico de corrección de 0,5.



Fig. 12. Montaje realizado para ensayos de tracción.

En el caso de compresión se empleó una máquina universal de doble columna de marca SHIMADZU AGX 50kn con capacidad de carga de 5 toneladas. La velocidad de desplazamiento de mordazas utilizada fue de 5 milímetros por minuto llevando las probetas hasta una deformación del 2 %. En la Figura 13 se ilustra el montaje utilizado para los ensayos de compresión.



Fig. 13. Montaje para ensayo de compresión.

V. RESULTADOS

A continuación, se muestran los resultados de las diferentes pruebas que se llevaron a cabo en este estudio.

V.I Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 14 se muestra el difractograma del CAST NYLON 6 sin ningún otro elemento adicionado y en la figura 15 se observan el difractograma obtenido para el material de estudio en sus diferentes porcentajes.

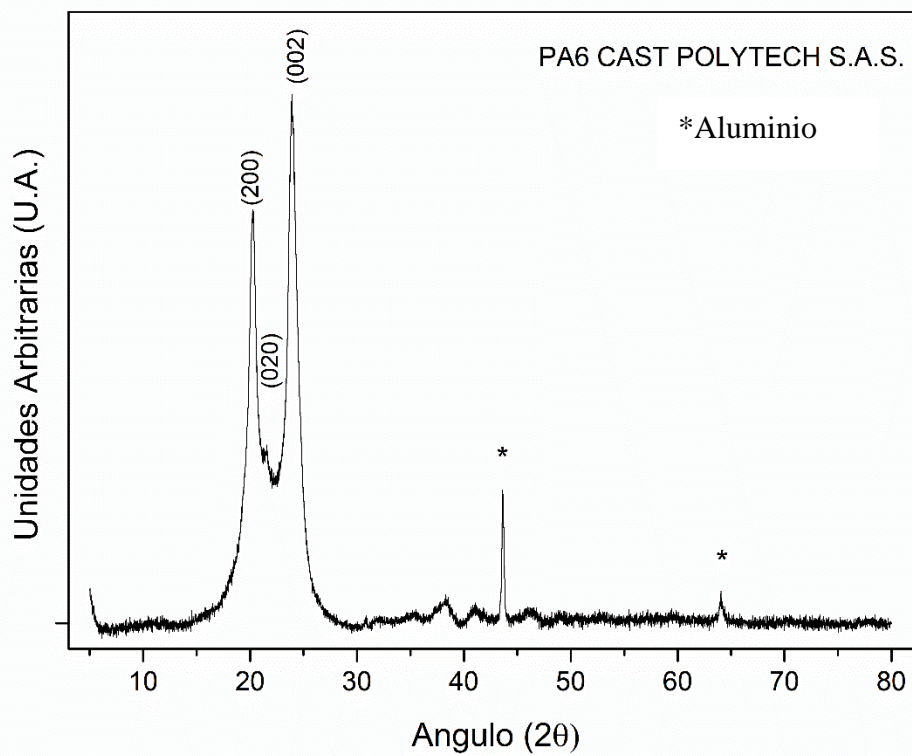


Fig. 14. Difractograma de rayos X del PA 6 CAST POLYTECH S.A.S

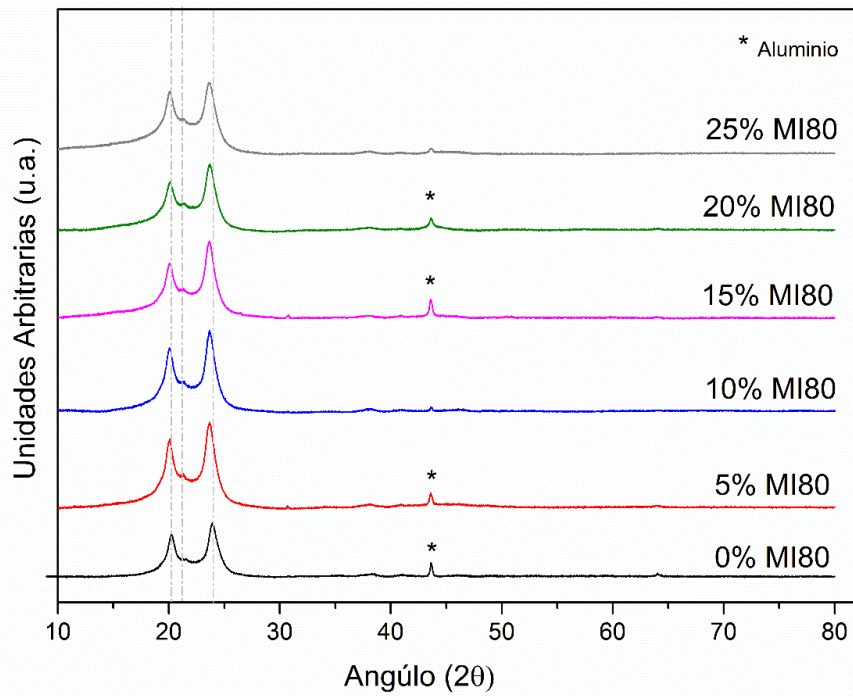


Fig. 15. Difractograma de rayos X del PA6 CAST con diferentes porcentajes de MI80

V.II Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Análisis termogravimétrico (TGA)

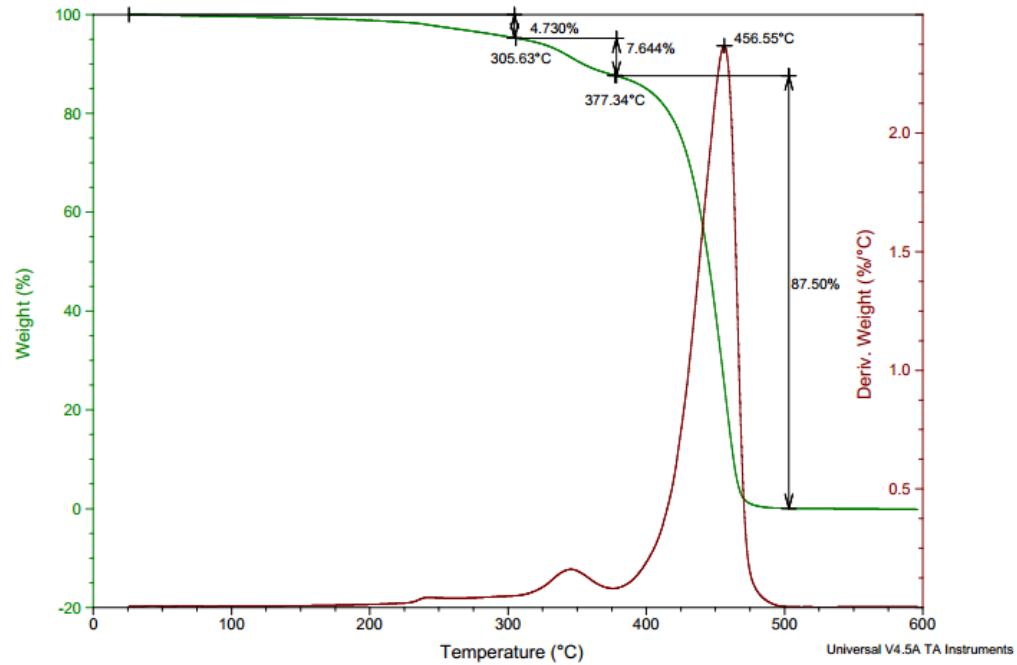


Fig. 16. Termograma CAST NYLON 6 sin MI80 de POLYTECH S.A.S, velocidad de calentamiento 10°C/min

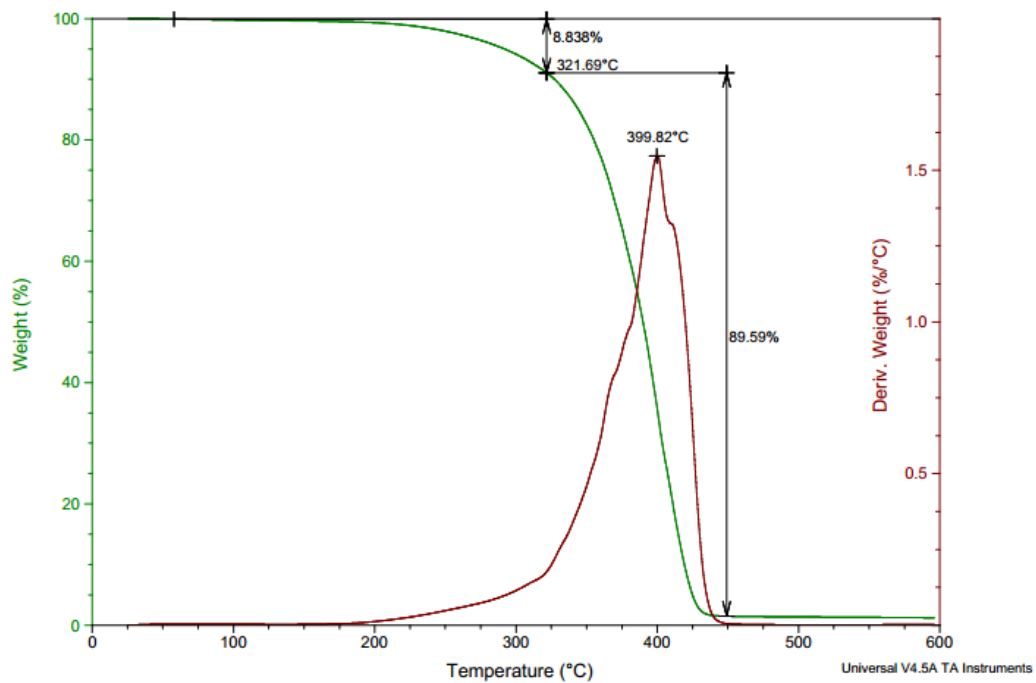


Fig. 17. Termograma del MI80 líquido de POLYTECH S.A.S, velocidad de calentamiento 10°C/min

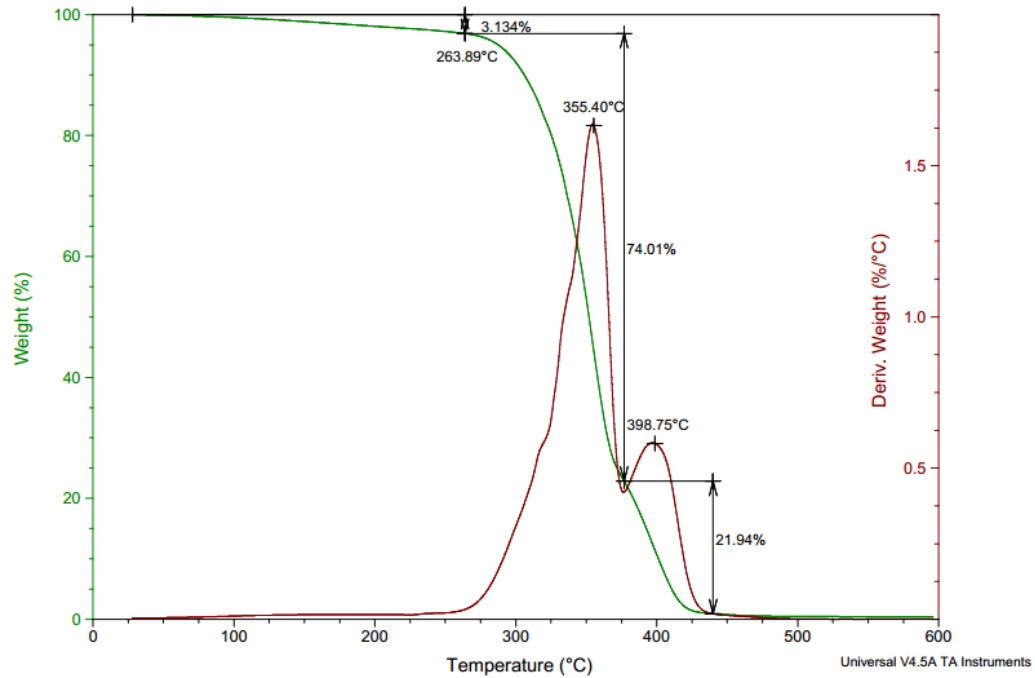


Fig. 18. Termograma CAST NYLON 6 - MI80 20 % de POLYTECH S.A.S, velocidad de calentamiento 10°C/min

En la tabla I se presentan las etapas de degradación del material, estas fueron tomadas del ensayo térmico llevado a cabo a las muestras con diferentes porcentajes de modificador de impacto MI80.

TABLA I ETAPAS DE DEGRADACIÓN

REFERENCIA	%MI80	ETAPAS DE DEGRADACIÓN		
		1	2	3
CAST NYLON 6 - MI80 0%	0	25°C - 306°C	306°C - 377°C	377°C - 500°C
		4,70 %	7,60 %	87,50 %
CAST NYLON 6 - MI80 5%	5	25°C - 263°C	263°C - 390°C	390°C - 480°C
		2,80 %	68,26 %	28,90 %
CAST NYLON 6 - MI80 10%	10	25°C - 268°C	268°C - 387°C	387°C - 480°C
		3,10 %	34,80 %	60,9
CAST NYLON 6 - MI80 15%	15	25°C - 262°C	262°C - 384°C	384°C - 475°C
		3,3 %	45,67 %	52,70 %
CAST NYLON 6 - MI80 20%	20	25°C - 263°C	263°C - 375°C	375°C - 442°C
		3,10 %	74 %	21,94 %
CAST NYLON 6 - MI80 25%	25	25°C - 251°C	251°C - 361°C	361°C - 428°C
		3,30 %	70,68 %	24,95 %

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la tabla II se presentan los parámetros principales extraídos del ensayo térmico llevado a cabo a las muestras con diferentes porcentajes de modificador de impacto MI80.

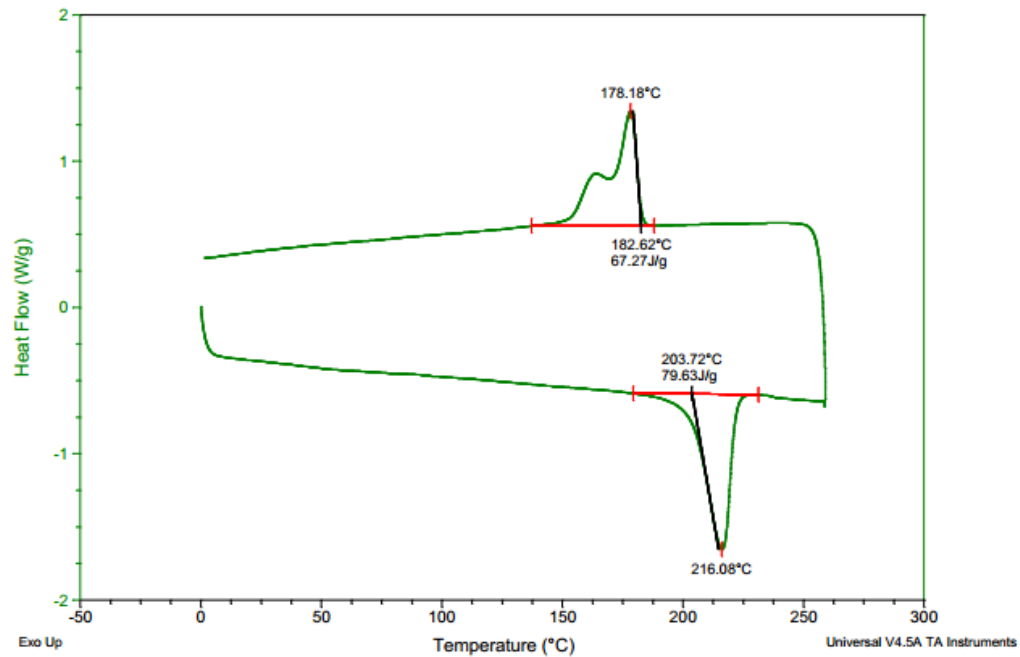


Fig. 19. Calorimetría diferencial de barrido de CAST NYLON 6 de POLYTECH S.A.S, primer calentamiento y enfriamiento de la muestra, velocidad de calentamiento 10°C/min.

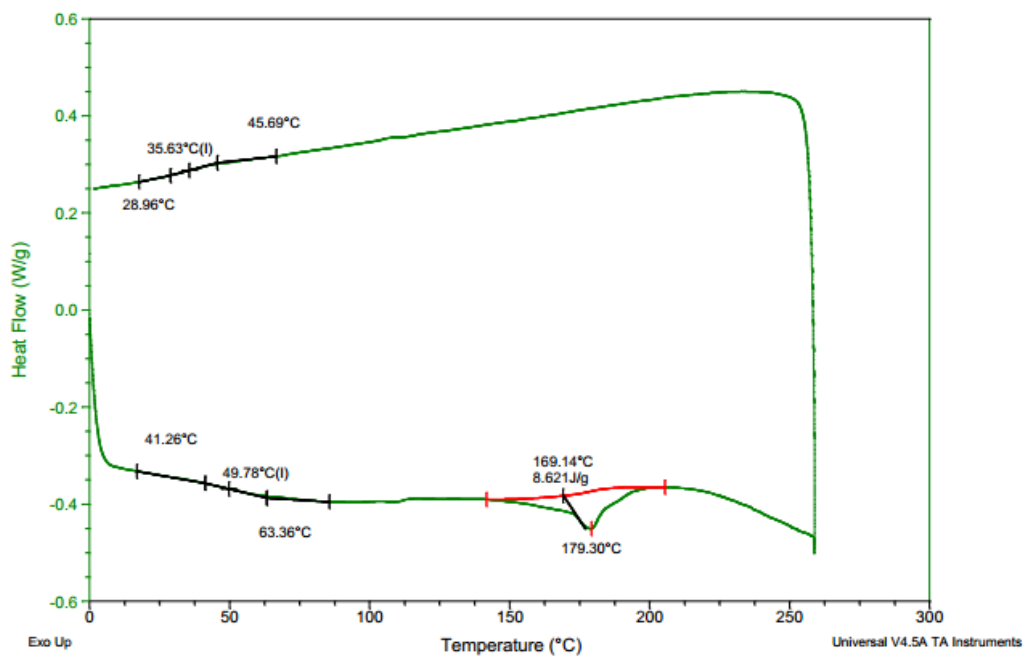


Fig. 20. Calorimetría diferencial de barrido del MI80 polimerizado de POLYTECH S.A.S, primer calentamiento y enfriamiento de la muestra, velocidad de calentamiento 10°C/min.

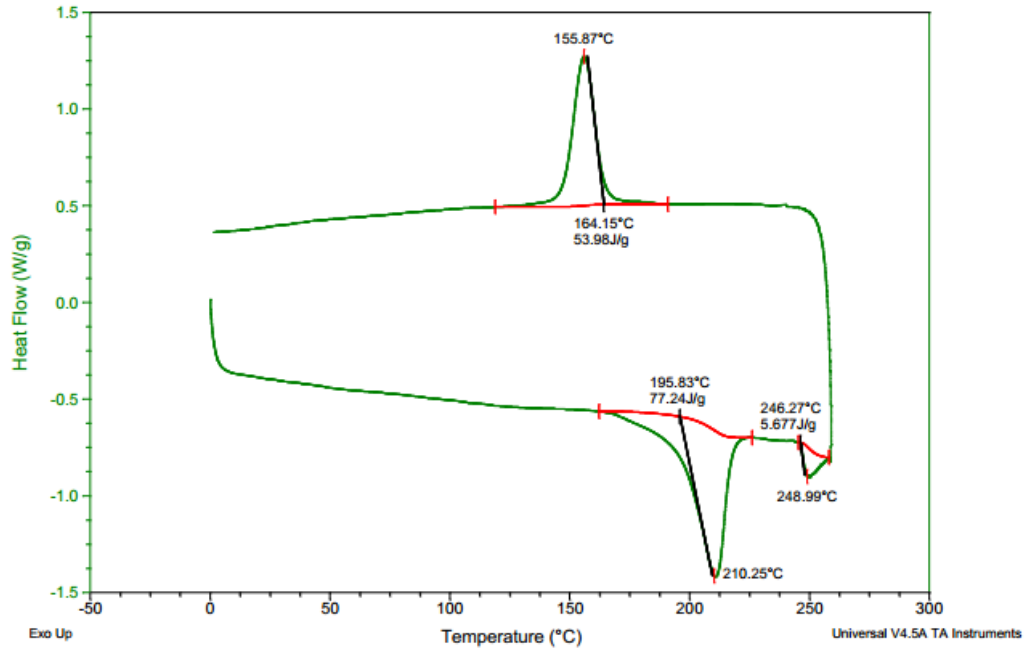


Fig. 21. Calorimetría diferencial de barrido del CAST NYLON 6 – MI80 20% de POLYTECH S.A.S, primer calentamiento y enfriamiento de la muestra, velocidad de calentamiento 10°C/min.

TABLA II RESUMEN CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

MUESTRA	Contenido MI 80	Calentamiento		Enfriamiento	
		ΔH_f	T_f	ΔH_c	T_c
		%	J/g	°C	(J/g)
CAST NYLON 6-MI80 0%	0	79,63	216,08	67,27	178,18
CAST NYLON 6-MI80 5%	5	78,83	212,60	65,70	163,76
CAST NYLON 6-MI80 10%	10	81,83	212,05	60,59	162,27
CAST NYLON 6-MI80 15%	15	84,03	212,48	56,83	156,27
CAST NYLON 6-MI80 20%	20	77,24	210,25	53,98	155,87
CAST NYLON 6-MI80 25%	25	69,79	204,56	51,86	144,97

Nota: En este ensayo es caso de interés el primer ciclo de calentamiento pues es el que da información acerca de la cristalinidad propia del proceso, además el segundo calentamiento tendrá valores menores de entalpía de fusión y se emplea para materiales conformados a partir de resinas ya polimerizadas o con una historia térmica previa

V.III Ensayo de impacto CHARPY

En esta prueba se recopilaron los datos de las diferentes probetas falladas, tales datos se les dio un manejo estadístico, obteniendo la desviación estándar, el promedio y posteriormente se graficaron para verificar la tendencia marcada por el fenómeno presentado al adicionar los diferentes contenidos de MI80, los datos se reportan en la tabla III.

TABLA III RESULTADOS RESISTENCIA AL IMPACTO

Contenido de MI 80	Energía absorbida (J/m)					Promedio	Desviación estándar
	1	2	3	4	5		
0%	2,3	2,5	2,3	2,45	2,5	2,41	0,10
5%	5,8	6	5,65	5,75	5,5	5,74	0,19
10%	12,7	13,05	12,7	11,75	12,15	12,47	0,52
15%	13,1	12,95	12,85	12,65	12,35	12,78	0,29
20%	16,45	16,45	16,75	16,90	16,55	16,70	0,19
25%	14,05	13,35	13,90	13,7	13,45	13,69	0,29

En la tabla III, podemos ver que de manera general al aumentar el contenido de MI80, la resistencia al impacto tiende a aumentar de manera marcada desde un porcentaje que oscila entre el 5 % y el 10 %, luego de esto se genera un cambio muy sutil y el cual se conserva hasta un contenido de 20 % donde marca el valor máximo de resistencia, luego de esto se evidencia una disminución de la resistencia al impacto con el valor máximo empleado de MI80 que fue de 25 %.

En la figura 22 se muestra una ilustración de la relación entre el contenido de MI80 y la resistencia máxima de cada uno de estos.

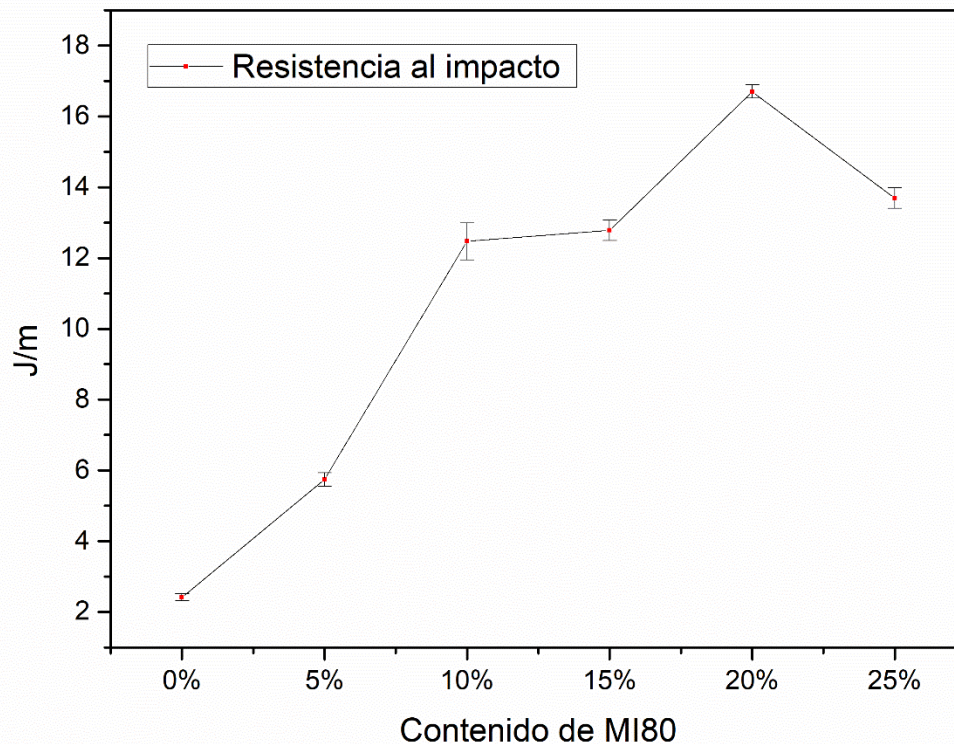


Fig. 22. Relación entre el contenido de MI80 y la resistencia al impacto en J/m

V.IV Ensayos de compresión y tracción

En esta sección se muestran los resultados de los ensayos mecánicos realizados sobre las probetas mecanizadas de CAST NYLON 6 y sus diferentes porcentajes de MI80.

V.IV.I Ensayo de compresión

En esta prueba se recopilaron los datos de las diferentes probetas falladas, tales datos se les dio un manejo estadístico, obteniendo la desviación estándar, el promedio y posteriormente se graficaron para verificar la tendencia marcada por el fenómeno presentado al adicionar los diferentes contenidos de MI80, los datos se reportan en la tabla IV.

TABLA IV RESUMEN PROPIEDADES MECÁNICAS EN COMPRESIÓN

Resumen propiedades mecánicas en compresión			
Contenido de MI80 (%)	Módulo elástico (MPa)	Resistencia a la compresión (MPa)	Límite elástico al 0,2 % de deformación
0	1639,10 ± 35,98	62,25 ± 19,58	49,81 ± 16,61
5	1473,24 ± 24,81	77,71 ± 7,08	53,60 ± 0,96
10	1120,66 ± 9,13	66,95 ± 8,88	36,14 ± 4,32
15	960,48 ± 18,25	68,36 ± 1,16	32,70 ± 0,40
20	740,27 ± 28,90	53,14 ± 1,13	22,96 ± 0,75
25	294,11 ± 21,34	30,19 ± 2,16	7,87 ± 0,24

En la tabla IV se presentan los datos obtenidos en el ensayo de compresión, aquí se puede evidenciar un decaimiento proporcional en función al aumento del contenido de MI80, así que a medida que este contenido aumenta, las tres propiedades en evaluación caen de manera proporcional, esto lo podemos evidenciar en las gráficas 23,24,25,26,27,28.

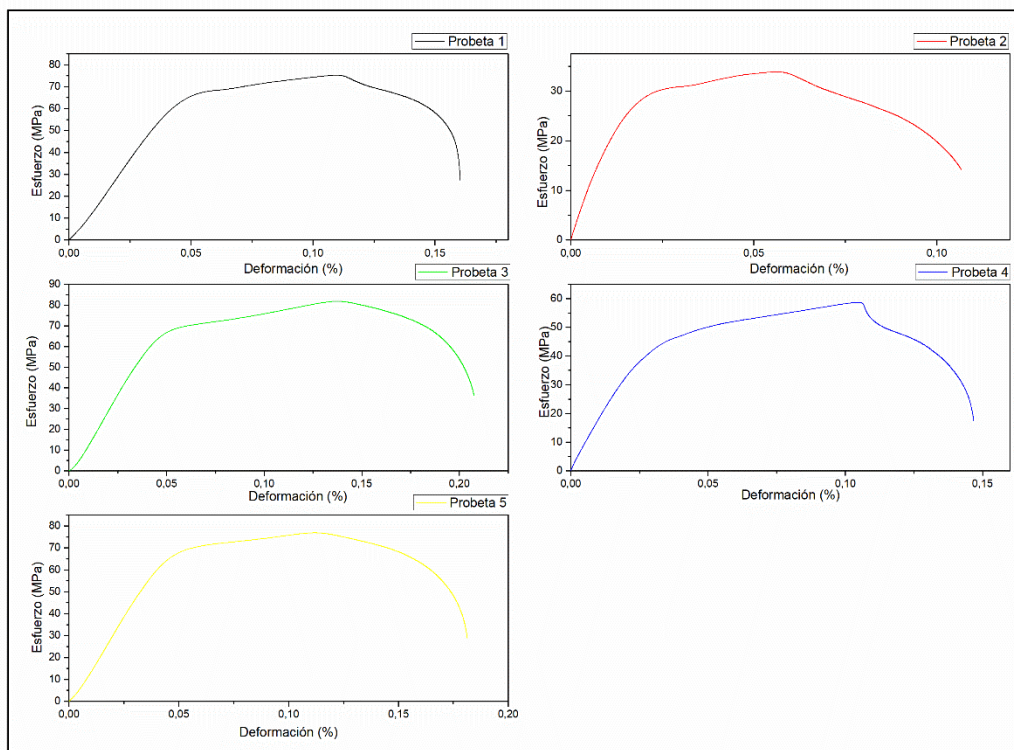


Fig. 23. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas sin contenido de MI80.

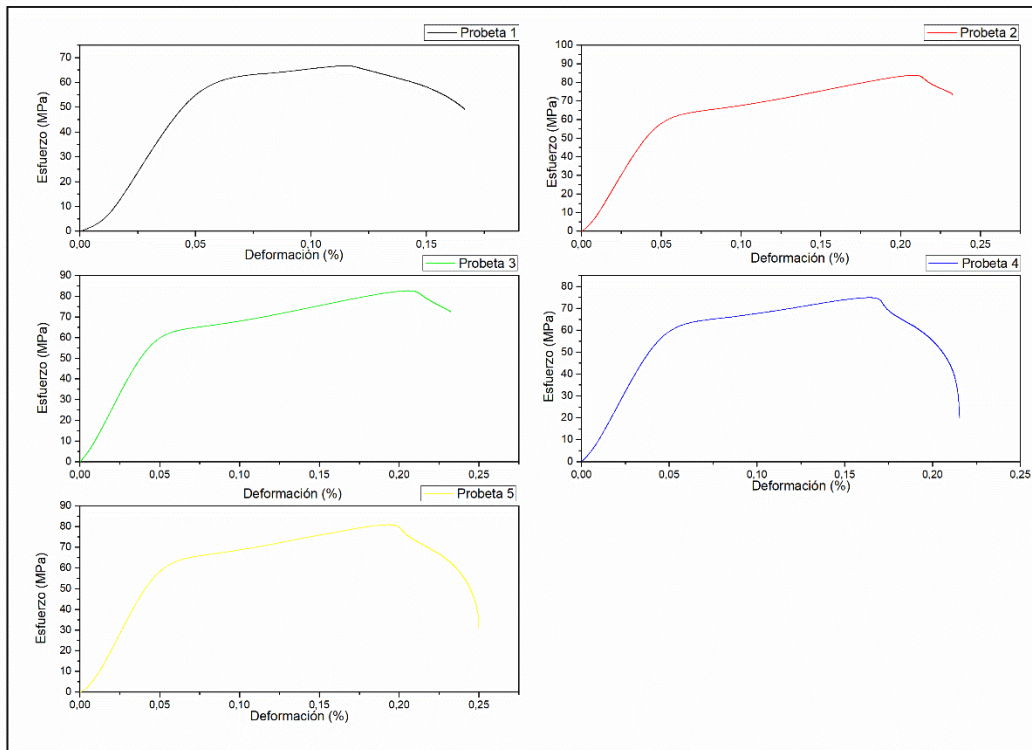


Fig. 24. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas con 5 % de contenido de MI80.

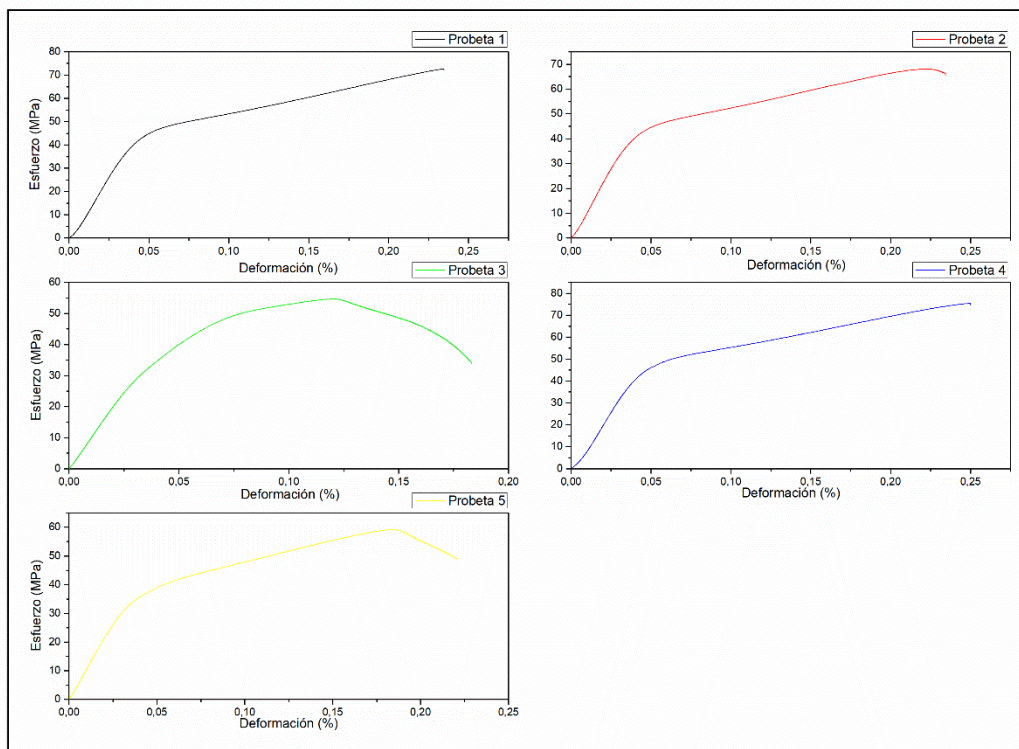


Fig. 25. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas con 10 % de contenido de MI80.

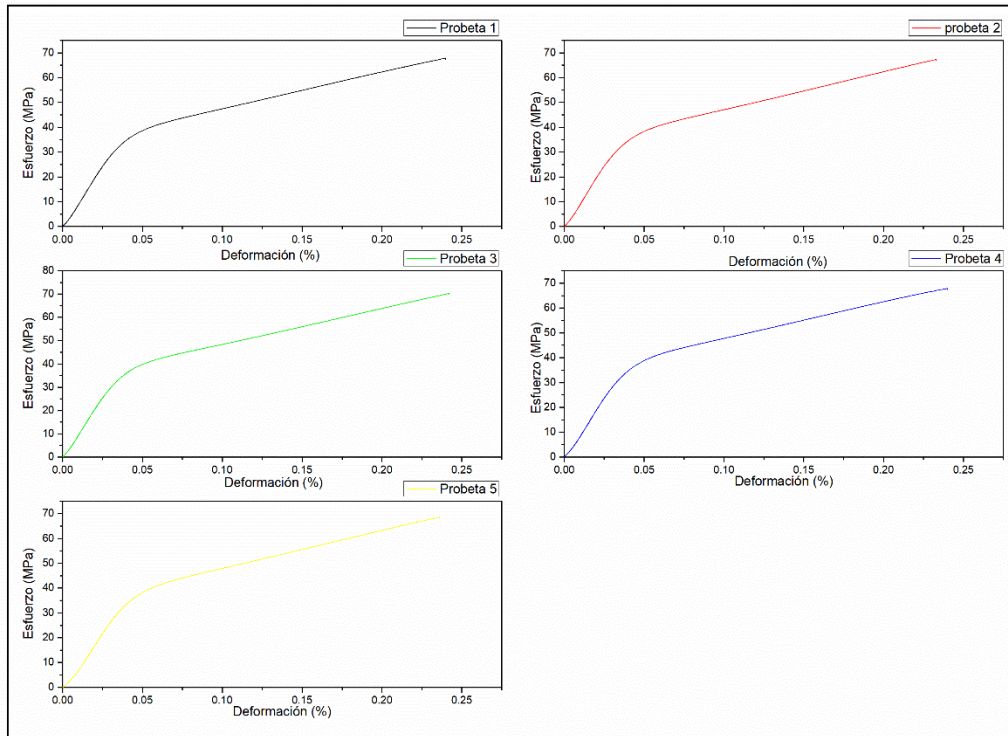


Fig. 26. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas con 15 % de contenido de MI80.

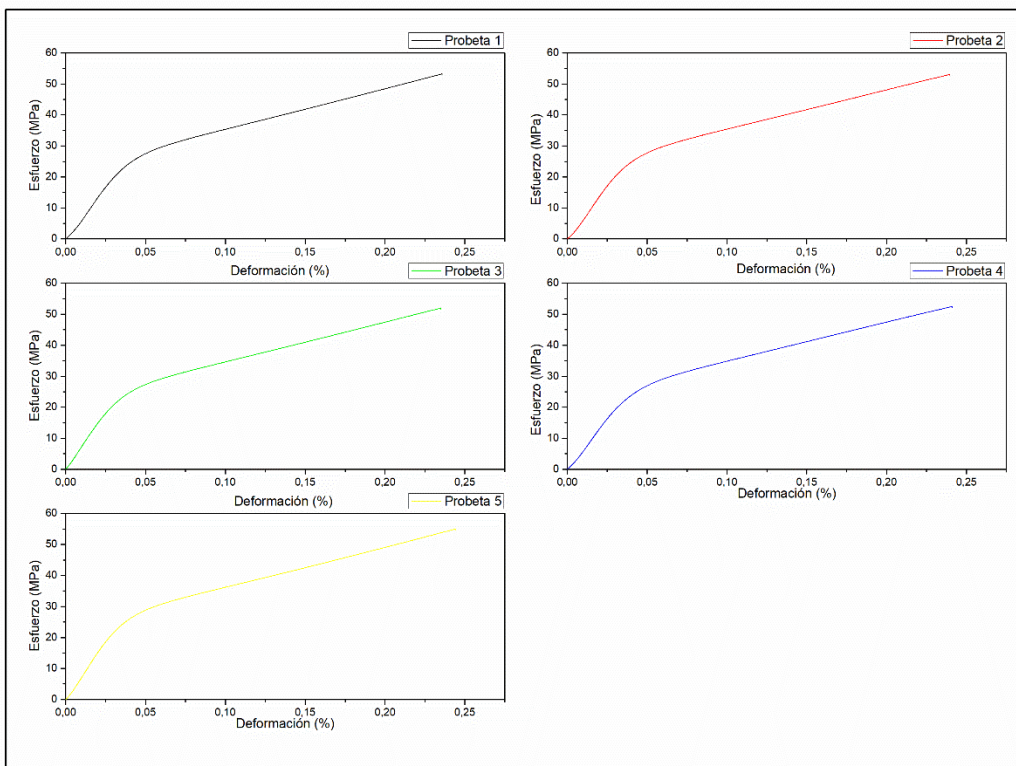


Fig. 27. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas con 20 % de contenido de MI80.

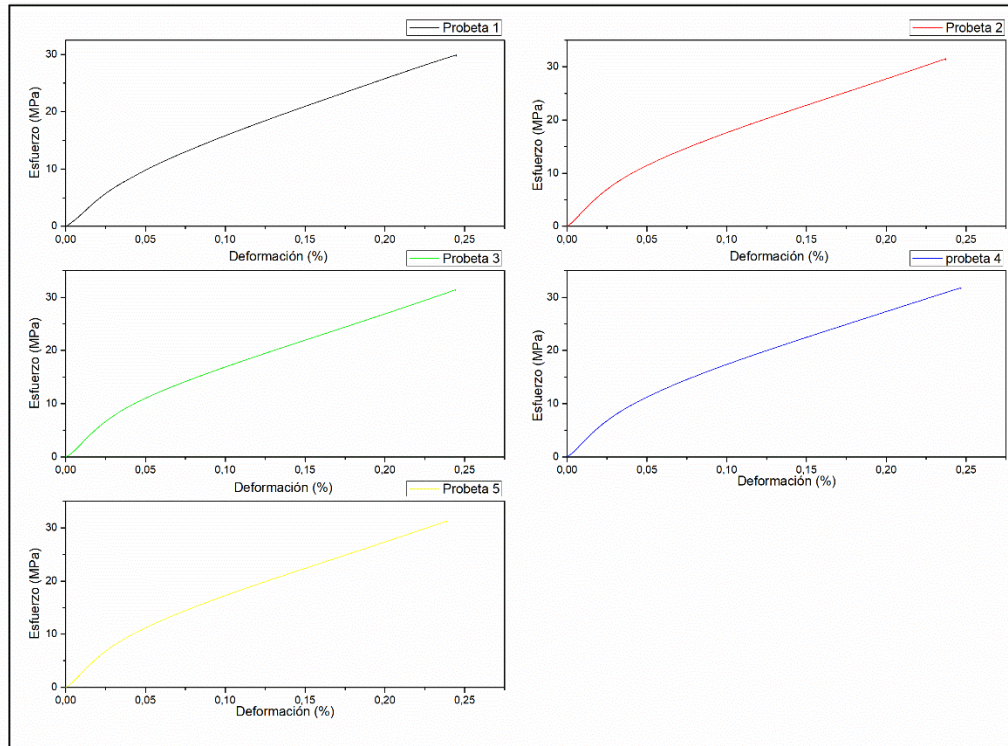


Fig. 28. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas con 25 % de contenido de MI80.

V.IV.II Ensayo de tracción

En esta prueba se recopilaron los datos de las diferentes probetas falladas, tales datos se les dio un manejo estadístico, obteniendo la desviación estándar, el promedio y posteriormente se graficaron para verificar la tendencia marcada por el fenómeno presentado al adicionar los diferentes contenidos de MI80, los datos se reportan en la tabla V.

TABLA V RESUMEN PROPIEDADES MECÁNICAS EN TENSIÓN

Resumen propiedades mecánicas en tensión				
Contenido de MI80 (%)	Deformación a la rotura (%)	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo elástico (MPa)	Límite elástico (MPa)
0	47,74 ± 2,85	62,37 ± 3,64	1603,04 ± 20,26	50,26 ± 3,86
5	75,02 ± 7,85	59,82 ± 0,78	1472,46 ± 25,92	50,13 ± 2,15
10	102,61 ± 4,09	50,46 ± 0,49	1163,68 ± 39,29	33,74 ± 1,67
15	97,71 ± 8,37	47,21 ± 0,75	1096,80 ± 31,72	30,82 ± 0,83
20	118,31 ± 9,31	40,60 ± 0,72	816,01 ± 43,88	23,33 ± 2,05
25	102,23 ± 4,79	25,32 ± 0,33	319,72 ± 29,16	5,43 ± 0,25

En la tabla V se reportan los datos obtenidos en la prueba de tensión, aquí se observa el comportamiento del módulo, la resistencia a la tracción, el límite elástico y la deformación a la rotura, de manera general la mayoría de propiedades caen a medida que incrementa el contenido de MI80 en el CAST NYLON 6, con excepción de la deformación a la rotura la cual tiene un comportamiento directamente proporcional, pues a medida que aumenta el contenido de MI80, este porcentaje de deformación también aumenta, lo anterior se evidencia en las gráficas 29,30,31,32,33,34; esfuerzo vs deformación que se presentan a continuación:

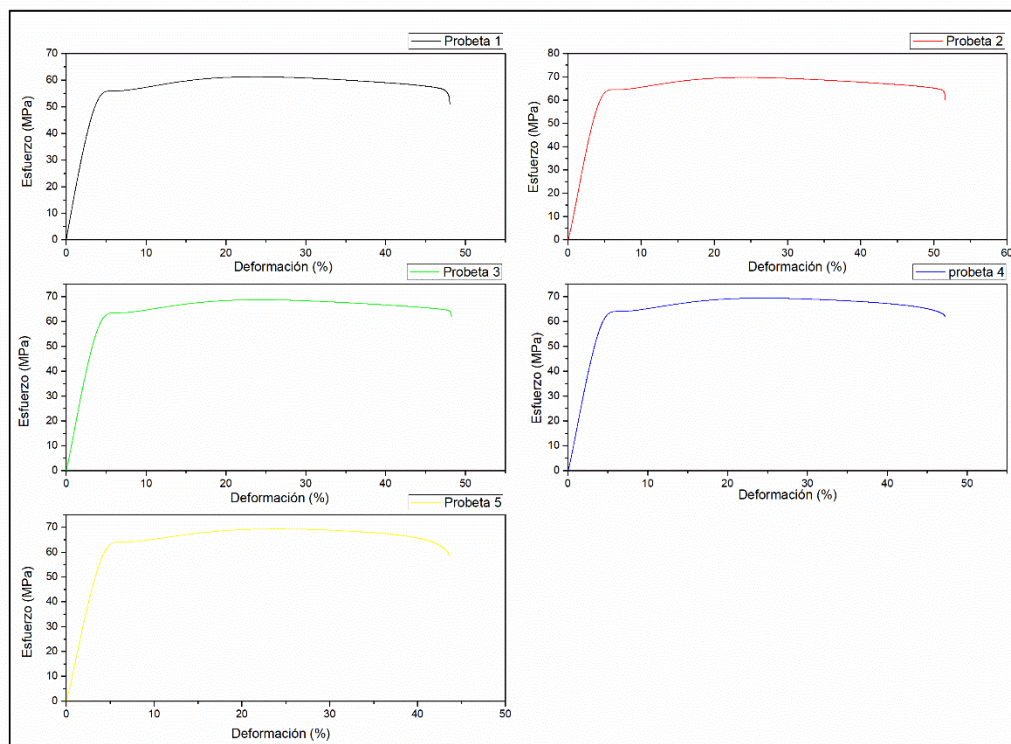


Fig. 29. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas sin contenido de MI80.

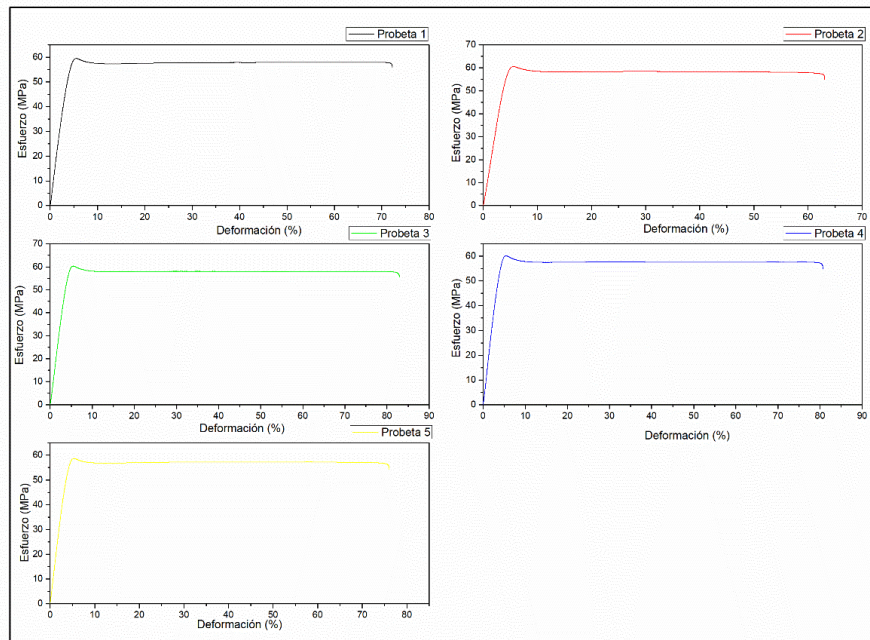


Fig. 30. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas con 5 % de contenido de MI80.

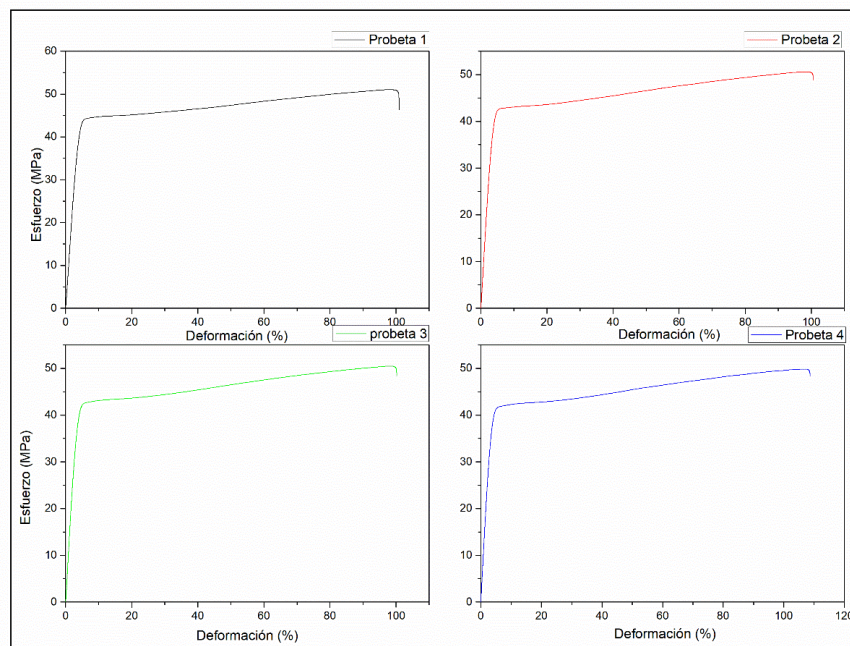


Fig. 31. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas con 10 % de contenido de MI80.

Nota: para este caso solo fue posible fallar 4 probetas, pues en uno de los ensayos se tuvo dificultad con el montaje y la pieza se deslizó en la mordaza, así que los datos no eran confiables ni válidos para reportar.

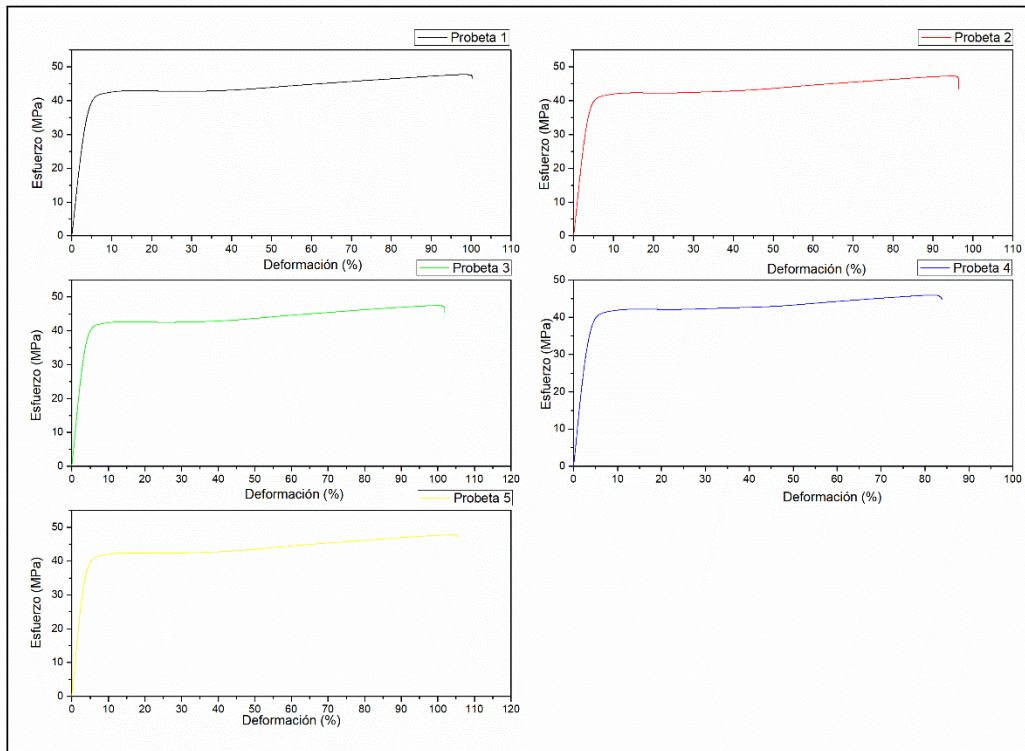


Fig. 32. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas con 15 % de contenido de MI80.

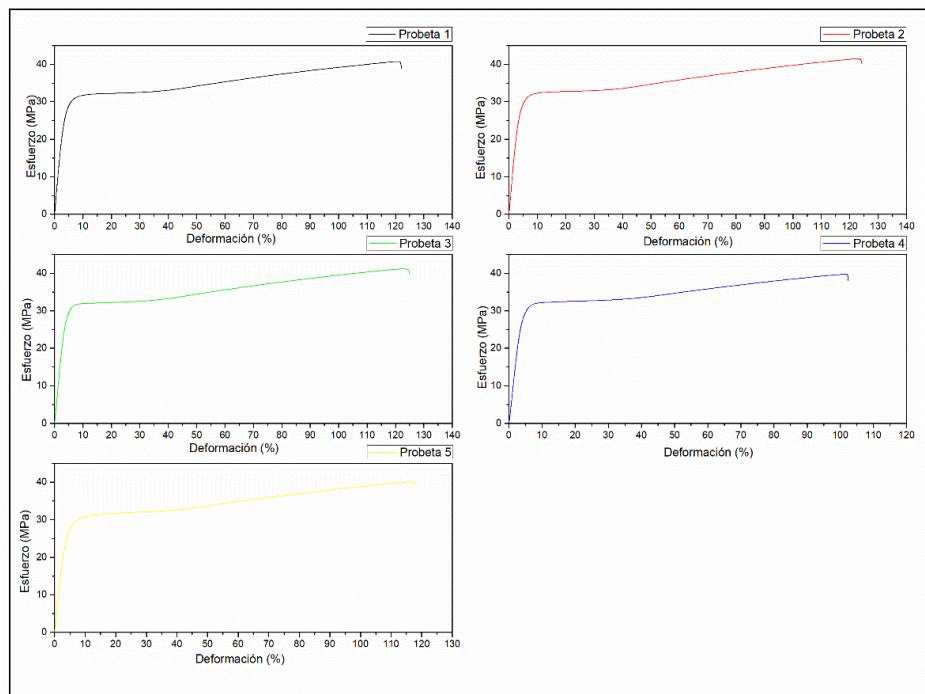


Fig. 33. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas con 20 % de contenido de MI80.

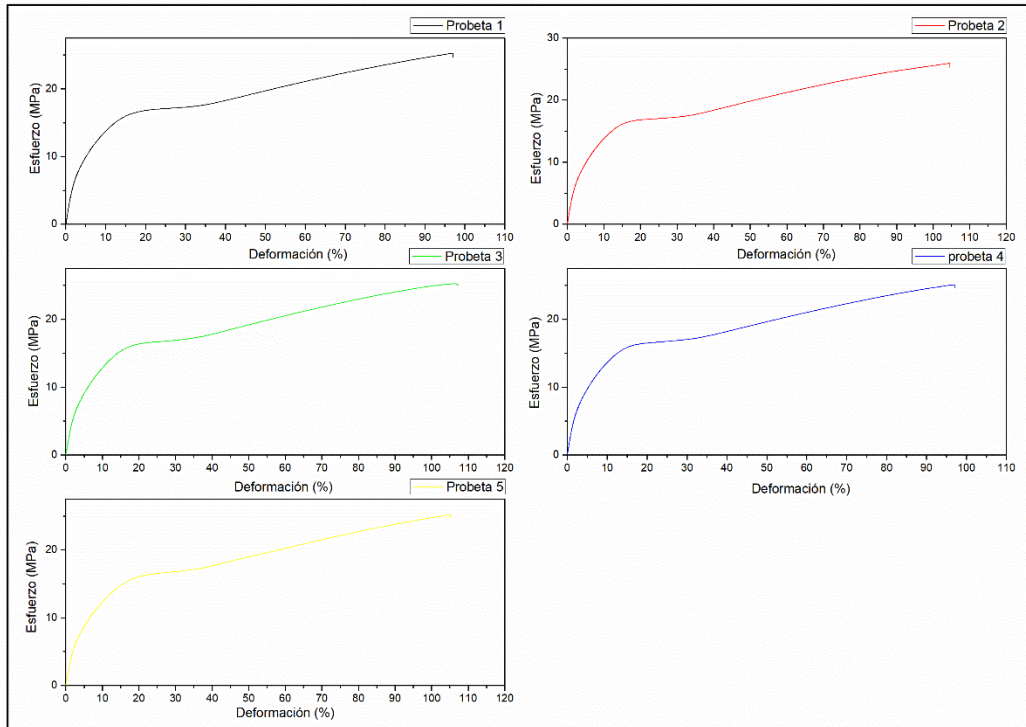


Fig. 34. Gráfica esfuerzo vs deformación para las probetas con 25 % de contenido de MI80.

VI. ANÁLISIS DE RESULTADOS

VI.1 Difracción de rayos X (DRX)

La presencia de la fase cristalina en el CAST NYLON 6 de POLYTECH S.A.S, se confirmó mediante difracción de rayos X como se puede observar en la figura 14. El patrón de difracción muestra que en el material coexisten dos polimorfos de poliamida-6 (α y γ) [19] [18]. Estos se identifican por un pico característico en $2\theta=21.8^\circ$, asociados con la fase γ (pseudo-hexagonal); mientras que la fase α (monoclónica) tiene los picos característicos en $2\theta=20.4^\circ$ y 23.7° [20]. La PA6 suele presentar estos dos tipos de formas cristalinas estables, cristal monoclónico (α) y pseudo-hexagonal (γ). Todas las fases se forman durante los procesos de polimerización independientemente de las materias primas, monómeros y condiciones de la síntesis. La fase α (cristal monoclónico) representa la fase cristalina dominante y estable en la PA6 sintetizada.

La estructura química de los Nylon alifáticos consiste en grupos amida separados por secuencias de grupos metilenos. La capacidad del grupo NH a formar fuertes enlaces de hidrogeno con el grupo CO, es el factor determinante para la estructura encontrada en los Nylon.

Los Nylon se dividen en dos clases de estructura α y γ . Las cadenas en la estructura α son (fig. 35.) totalmente extendidas, en zigzag, planares y forman láminas planas de moléculas unidas por enlaces H que a su vez se apilan unas sobre otras. El patrón de difracción de rayos X presenta dos picos que son producto de la reflexión.

El Nylon 6(PA6) en su forma más estable cristaliza en la forma α , resultando una estructura monoclónica.

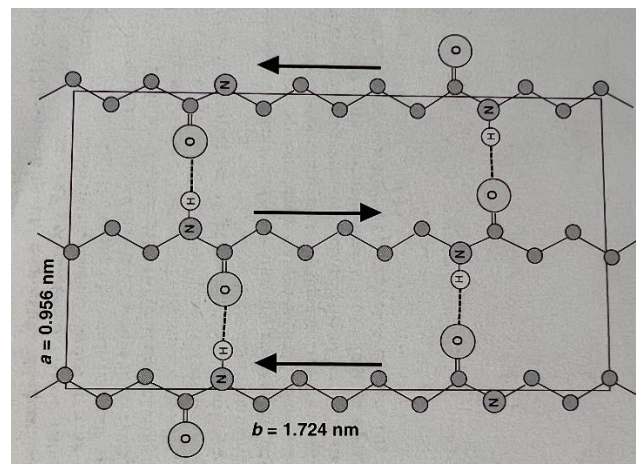


Fig. 35. Estructura de la PA6 α .

Nota: tomada del NYLON PLASTICS HANDBOOCK, 1995.

Aparte de los picos característicos de PA6, se tienen dos picos en posiciones $2\theta = 44,82^\circ$ y $65,25^\circ$ que corresponden al aluminio. Este, se puede atribuir a una contaminación, causada por la migración del material base del cual están hechos los moldes de conformado empleados en este proceso. Estos moldes están fabricados en DURALUMINIO o aluminio 7075.

El efecto de la incorporación del agente modificador de impacto MI80, se muestra en la figura 15; donde se exhiben los difractogramas de las diferentes composiciones desarrolladas; la incorporación del MI80 no genera la formación de picos nuevos, pero si se logra evidenciar un leve desplazamiento de los picos hacia ángulos menores, conservando la intensidad de los mismos, estos desplazamientos se pueden atribuir a la modificación en la longitud de las cadenas poliméricas que causa la adición del MI80, pues a medida que el porcentaje de este aumenta, las cadenas poliméricas pueden ser cada vez más cortas.

VI.II Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

De la figura 16 y 17 respectivamente se determina que el MI80 y el CAST NYLON 6 degradan en dos rangos diferentes de temperaturas, siendo el MI80 el primero en experimentar degradación a una temperatura menor a los 450°C , mientras que el CAST NYLON 6 se degrada en una temperatura inferior a los 500°C .

En los termogramas presentados en la sección V.II., y el anexo A, la degradación del material ocurre en tres principales etapas, en la etapa inicial que está comprendida entre la temperatura ambiente y los 305°C ; hay una pérdida de masa la cual se puede asignar a la evaporación de los compuestos volátiles, agua, monómero y aceleradores residuales.

En la etapa siguiente que se presenta desde una temperatura superior a los 305°C hasta una cercana a los 375°C , la pérdida de masa se puede asociar a la degradación de oligómeros, compuestos de bajo peso molecular y moléculas de agua atrapadas dentro de la estructura de la PA6, esto debido a la alta higroscopía de la PA6.

En la etapa final se presentan dos eventos principales, la degradación del MI80 a una temperatura cercana a los 400°C y seguido de esto está la degradación de la PA6 hasta un rango de 500°C [21]. De la tabla I, podemos observar que en función del aumento de contenido de MI80 en la estructura de la PA6, la degradación en la última etapa presenta una reducción significativa pasando de un 87,5 % a un 21,94 % correspondiente una adición del 20 % en masa de MI80; con una adición

superior en este caso de 25 % hay un detrimento en la estabilidad térmica del material, pues aumenta el porcentaje de degradación pasando de 21,94 % a 24,95 %. Lo anterior podría direccionar a que el porcentaje máximo admisible de MI80 con PA6 es de 20 %.

De los ensayos de calorimetría de barrido podemos analizar lo siguiente: la cristalinidad aumenta en función a la adición de MI80 hasta un porcentaje de 10 %, luego su comportamiento tiende a ser constante o regular hasta un porcentaje de 20 %, finalmente, cae de manera sutil hasta 48,97 % en un porcentaje de MI80 del 25 %, siendo mayor al de la PA6 sin MI80, esto se puede evidenciar en la tabla VI. El porcentaje de cristalinidad fue hallado mediante la ecuación 1. Otro punto para destacar es que no se presenta una variación substancial en la temperatura de fusión de la PA6 con adición de MI80 desde un 0 % hasta un 20 %, así mismo ocurre con la entalpía de fusión la cual presenta un valor con poca desviación.

Debido a que el MI80 es una fase amorfa lo cual podría corroborarse con su bajo calor de fusión apoyados en el termograma de la figura 20 (8,621J/g) y su naturaleza que es de carácter elastomérica, se podría inferir que una mayor incorporación de este dentro de la estructura de la PA6 generaría una disminución en la cristalinidad original de esta.

Del termograma presentado en la figura 18 se pueden observar picos bien definidos y separados de degradación, los cuales están en todos los termogramas desde el 0 % hasta el 25 %, con lo cual podríamos presumir que se da una polimerización en bloque.

$$\% \text{ Cristalinidad} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%} * \left[1 - \frac{\%MI}{\%100}\right]} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

ΔH_f = Entalpía de fusión

$\Delta H_{f100\%}$ = Entalpía de fusión del Nylon 100% cristalino

$\%MI$ = Contenido de MI80

TABLA VI CRISTALINIDAD EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE MI80

Contenido de MI 80	ΔH_f	ΔH_f 100% Cristalina	% Cristalinidad
%	J/g	J/g	
0	79,63	190	41,91
5	78,83	190	43,69
10	81,83	190	47,85
15	84,03	190	52,03
20	77,24	190	50,81
25	69,79	190	48,97

VI.III Ensayo de impacto CHARPY

Una vez realizado los ensayos de impacto CHARPY en el equipo de la marca CEAST con martillo de 25J, se realiza un análisis de la superficie de las fracturas, prestando especial interés en los mecanismos de falla y puntos de inicio y propagación de la fractura. Para esto se empleó un estereoscopio de la marca ZEISS con referencia STEMI 508 adaptado con una cámara AXIOCAM 208 color de la marca ZEISS del laboratorio de espectrometría del departamento de materiales de la Universidad de Antioquia, ver figura 36.



Fig. 36. Estereoscopio STEMI 508

A continuación, en la figura 37 se muestra la superficie de fractura del CAST NYLON 6 sin contenido de MI80, aquí se alcanza a identificar algunas zonas características del evento de falla, tal cual se especifica a continuación:

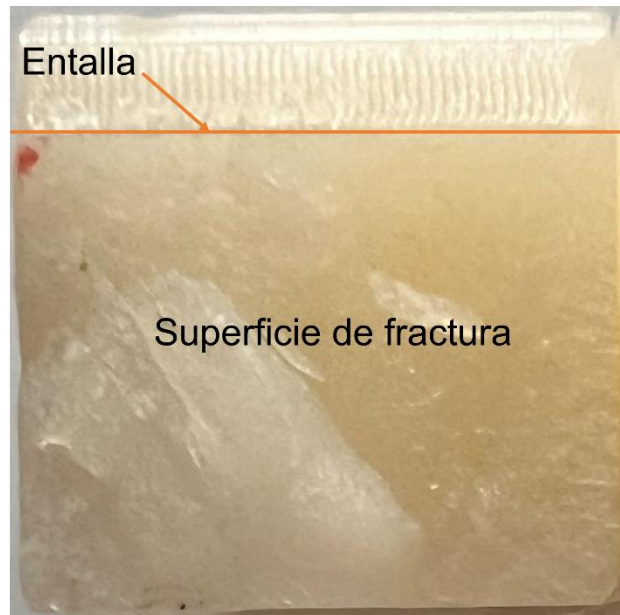


Fig. 37. Superficie de fractura de las probetas sometidas a impacto CHARPY

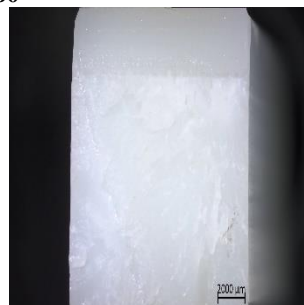
TABLA VII RESUMEN IMÁGENES SUPERFICIE DE FRACTURA
IMÁGENES DE LAS SUPERFICIES DE FRACTURA
CAST NYLON

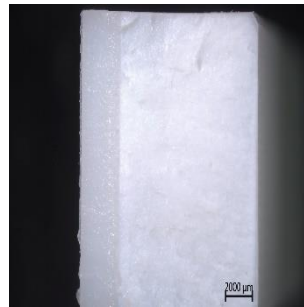
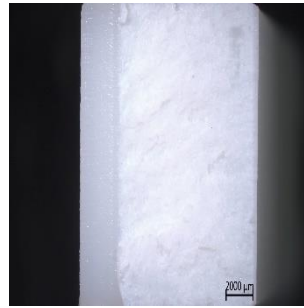
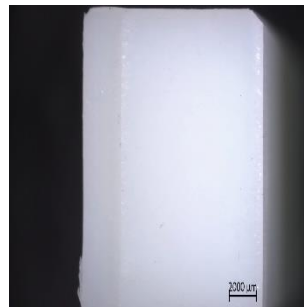
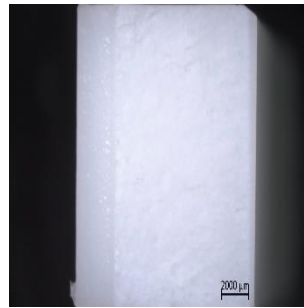


CAST NYLON - 5% MI80



CAST NYLON - 10% MI80



**CAST NYLON - 15% MI80****CAST NYLON - 20% MI80****CAST NYLON - 25% MI80**

En la tabla VII, se presentan las superficies de fractura para cada una de las probetas falladas; para la probeta sin ningún contenido de aditivo MI80, la cual es la probeta de menor tenacidad aparente, presenta un aspecto frágil y además cuenta con el patrón típico de fractura en polímeros, en donde se pueden diferenciar 3 zonas que son:

- Zona de espejo: esta posee apariencia lisa y pulida cerca del punto de iniciación de la fractura. Aquí se presenta una velocidad lenta de propagación de grieta.

- Zona de transición: Esta área presenta aspecto similar a la zona espejo, es decir, lisa y pulida, está ubicada alrededor de la zona espejo y se diferencian por un leve cambio de textura en la superficie. Es una zona de transición entre el crecimiento lento y rápido de las grietas.
- Zona de deformación: La textura de esta zona deriva del tipo de carga y la tensión aplicada.

A medida que se incorpora MI80 en el material base de CAST NYLON 6, la superficie de fractura comienza a presentar mayor rugosidad, en las imágenes se pueden apreciar microhuecos, es decir, micromecanismos de fractura no lineales asociados a una mayor resistencia a la fractura. Lo anterior se puede evidenciar en la tabla III, donde se tiene que a medida que aumenta el contenido de MI80 aumenta la energía absorbida de manera considerable con respecto a la probeta sin contenido de MI80; hasta llegar a un valor máximo de 16,9 J/m correspondiente a la probeta con un contenido de MI80 de 20 %.

En todas las pruebas realizadas no se presentó expansión lateral en las probetas, ni fragmentación de estas. Todas las probetas fallaron por la entalla.

Las probetas con menor contenido de MI80, presentaron una rotura de tipo frágil, lo que se puede atribuir a que el ensayo se realizó a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea (T_g) del material.

VI.IV Ensayos de compresión y tracción

Se presenta un compilado de gráficas esfuerzo vs deformación para los diferentes materiales evaluados en las pruebas mecánicas, bajo las normas ASTM mencionadas en la sección IV.

VI.IV.I Ensayo de compresión

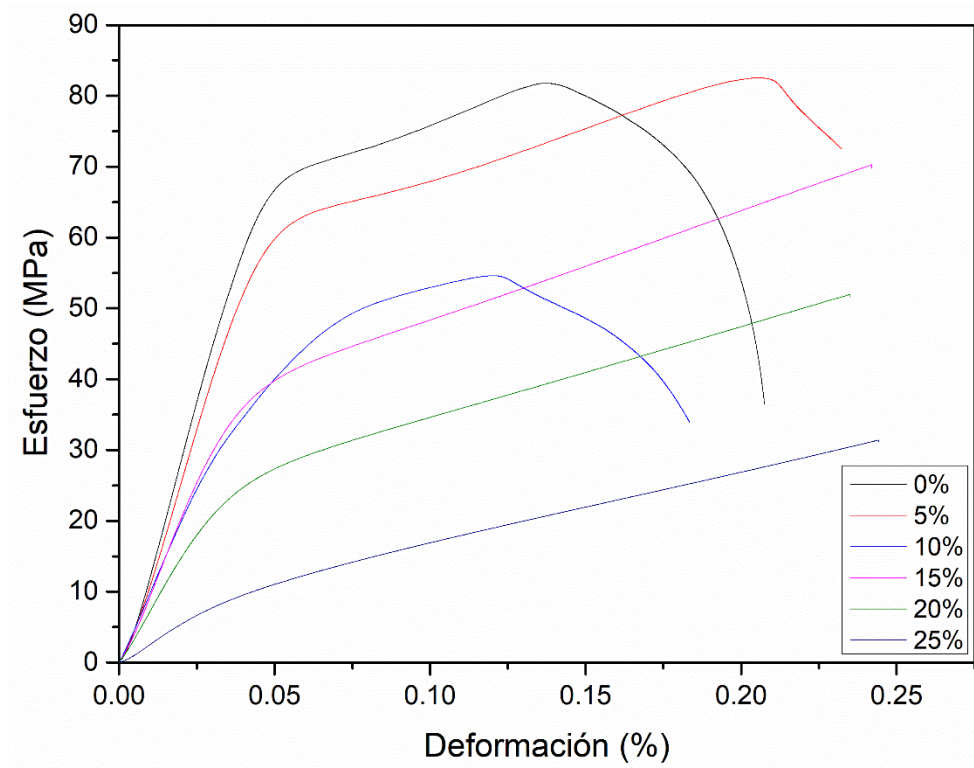


Fig. 38. Resumen ensayo de compresión de probetas de CAST NYLON 6 con diferentes porcentajes de MI80.

VI.IV.II Ensayo de tracción

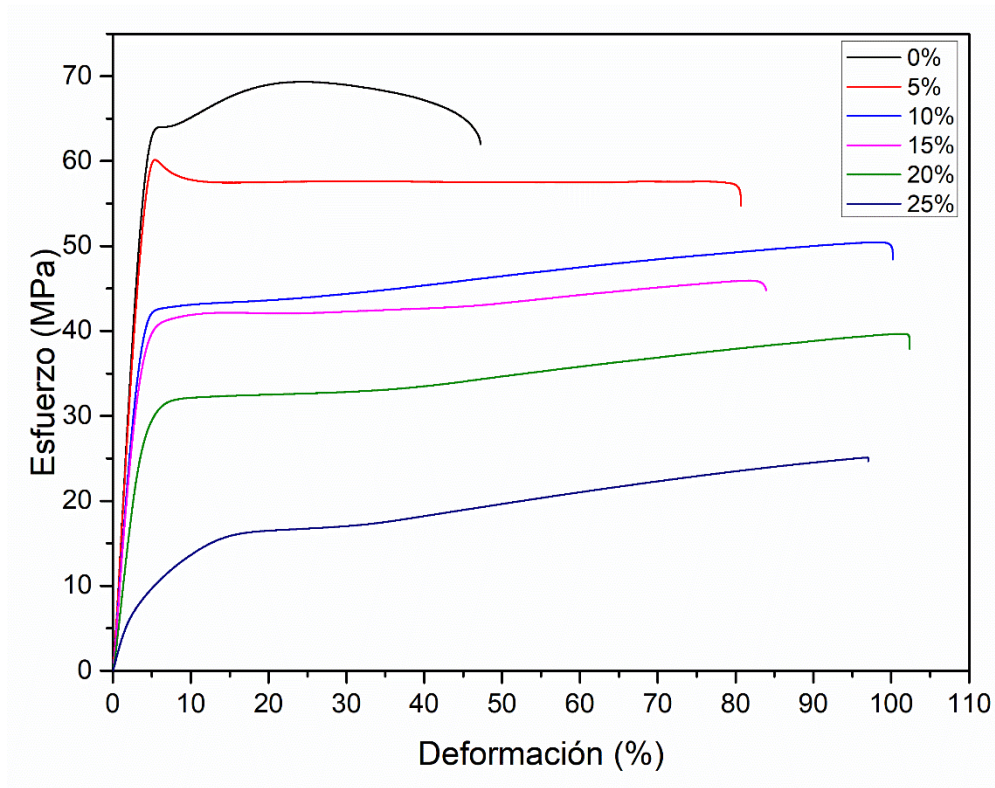


Fig. 39. Resumen ensayo de tracción de probetas de CAST NYLON 6 con diferentes porcentajes de MI80.

En la figura 39 se puede observar que todas las probetas falladas presentaron un comportamiento elasto-plástico, y a su vez se notan las cuatro zonas características de este tipo de ensayos. En el primer tramo que corresponde a la zona elástica se da el estiramiento de las cadenas moleculares y a su vez el ordenamiento de estas. Seguidamente está la zona de transición, aquí las cadenas moleculares de la zona amorfa se orientan entre sí, además de alinearse en la dirección de acción del esfuerzo de tracción, aportando mayor resistencia al material. La tercera zona presente puede denominarse de endurecimiento, allí las cadenas moleculares ya orientadas entre si presentan una mayor resistencia. Por último, está la cuarta zona donde podemos apreciar una curvatura que indica el rompimiento de las cadenas moleculares, a su vez esta zona se puede asociar con una deformación plástica que entre mayor extensión de la zona haya, se puede decir que el rompimiento no es tan prematuro ni inmediato.

Apoyados en la explicación anterior y analizando las curvas de la figura 39 de manera individual, podemos apreciar que la zona elástica tuvo un comportamiento a la baja a medida que el contenido de MI80 aumentó, lo cual resultó en una disminución marcada del módulo elástico tal como se ve

en la tabla V que pasó de 1603,04MPa para una probeta sin contenido de MI80 a un módulo de 319,72 MPa para el máximo contenido. Las zonas que suceden a la ya mencionada, son de difícil identificación, esto se debe al aumento en la adición del modificador de impacto, el cual hace que se incremente la zona de deformación plástica en las probetas falladas, con los valores hallados de deformación a la rotura, límite elástico y resistencia a la tracción podemos corroborar la tendencia a la baja de estas propiedades con excepción de la deformación a la rotura que pasa de un valor de 47,74 % a un valor máximo de 118,31 % para el caso de la probeta de un 20 % de contenido de modificador.

También se podría atribuir el detrimento del módulo y demás propiedades, a la incorporación de MI80 en sus diferentes porcentajes, pues este actúa como una fase amorfa o de longitud corta de sus cadenas lo cual repercute en la cristalinidad del material, convirtiéndolo más en una especie de elastómero y no en un semi cristalino, esto se puede verificar en los porcentajes de cristalinidad presentados en la sección VI.II.

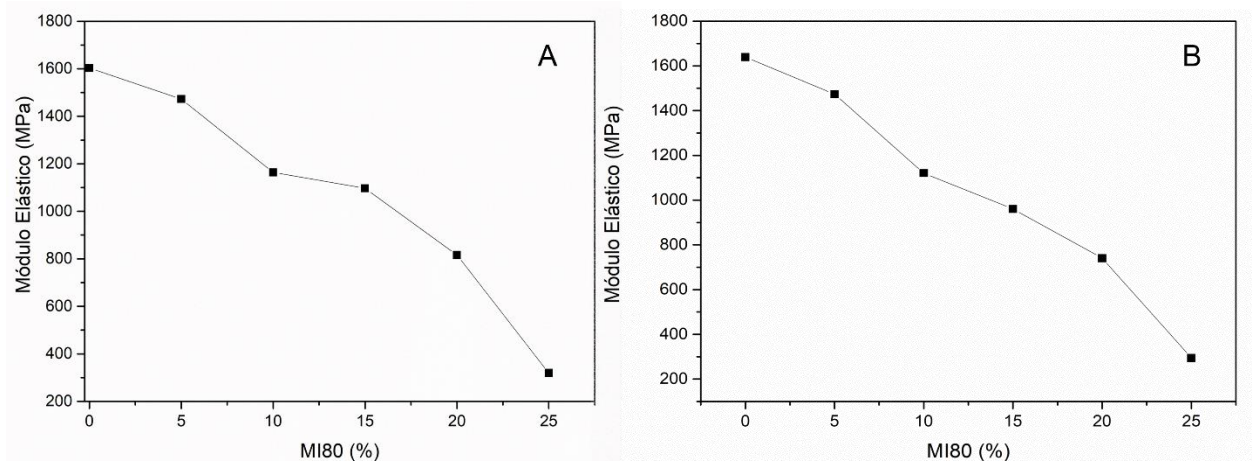


Fig. 40. Relación de los módulos elásticos en función del contenido de MI80 A. Módulo de tracción B. Módulo de compresión.

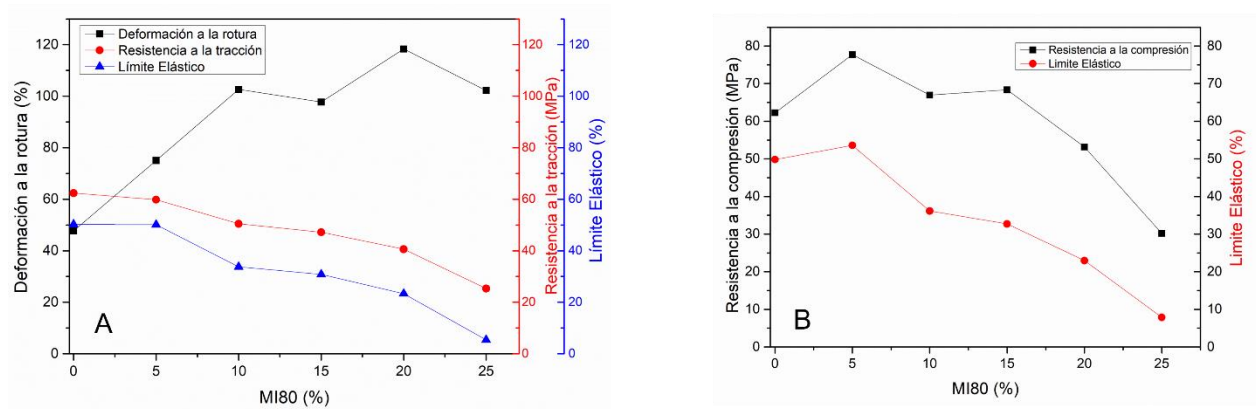


Fig. 41. Relación de la resistencia a la rotura, compresión, tracción y límite elástico en función del contenido de MI80 A. Relación de tracción B. Relación de compresión.

VII. CONCLUSIONES

Se logró hacer una correcta incorporación del aditivo MI80 en la estructura de PA6 de la empresa POLYTECH S.A.S, mediante agitación controlada de manera mecánica, para así garantizar una dispersión ideal de todos los componentes del polímero final.

Se evidenció una mejoría notoria en la resistencia al impacto con la adición de MI80 dando su mayor valor a un porcentaje de 20 %.

Los módulos de tracción y compresión disminuyeron a medida que se incrementó el contenido de MI80 frente a la PA6 sin aditivar, mientras que la elongación a la rotura presentó un comportamiento inversamente proporcional a los tales módulos.

La cristalinidad de la PA6 no se vio afectada en gran proporción con la incorporación del MI80, teniendo en cuenta su naturaleza amorfa.

Apoyados en los resultados obtenidos durante la experimentación, se podría concluir que el porcentaje óptimo de incorporación de MI80 es del 20 % pues fue el que presentó mejor comportamiento a los ensayos y pruebas realizadas, teniendo gran campo de acción en aplicaciones de exigencia mecánica en impacto y desgaste, tales como sufrideras para troqueladoras de cuero, sufrideras para hincadoras de pilotes, mesas de impacto y corte entre otras.

VIII. RECOMENDACIONES

Para validar mejor el porcentaje de cristalinidad es recomendable ahondar con otros ensayos como densidad, SEM o FTIR.

Para corroborar las etapas del proceso de degradación es recomendable emplear espectrometría de masas o acoplar el TGA con FTIR.

Estudiar porcentajes de adición de MI80 superiores al 20 % e inferiores al 25 %, para así determinar el porcentaje exacto donde se presenten las mejores propiedades mecánicas y térmicas del material obtenido.

REFERENCIAS

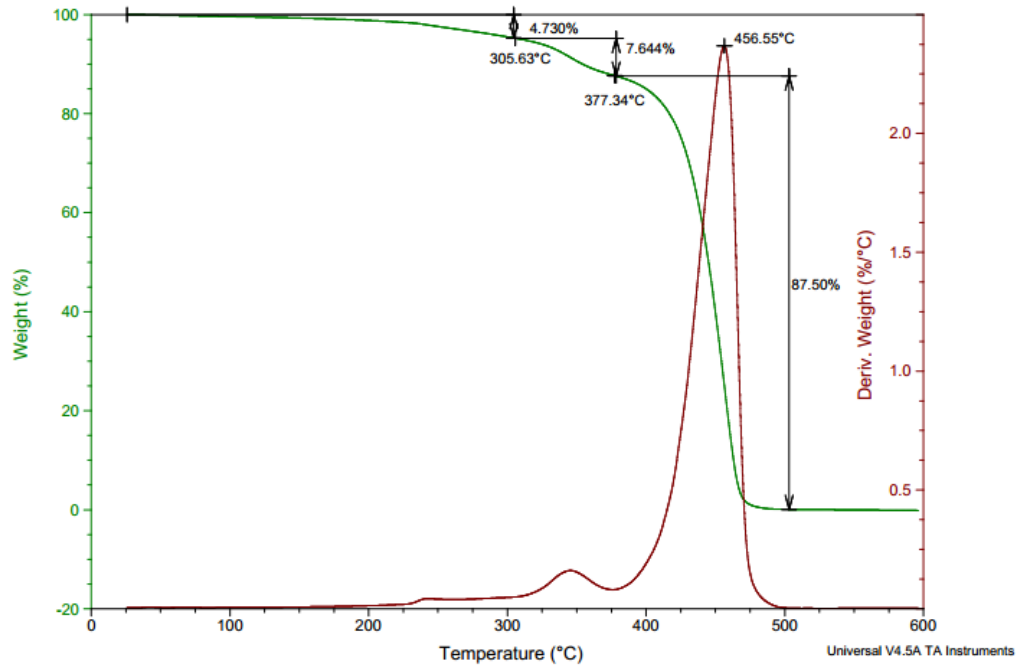
- [1] L. E. B. CAMPAÑA, “Universidad de cantabria,” *Int. Tesis Dr.*, vol. 26, no. July, p. 3918001, 2015, [Online]. Available: <https://www.educacion.gob.es/teseo/imprimirFicheroTesis.do?idFichero=jRcnfpGRes%3D>
- [2] E. Esmizadeh, A. Vahidifar, S. Shojaie, G. Naderi, M. R. Kalaei, and T. H. Mekonnen, “Tailoring the properties of PA6 into high-performance thermoplastic elastomer: Simultaneous reinforcement and impact property modification,” *Mater. Today Commun.*, vol. 26, no. August 2020, p. 102027, 2021, doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102027.
- [3] H. Imrek, “Performance improvement method for Nylon 6 spur gears,” *Tribol. Int.*, vol. 42, no. 3, pp. 503–510, 2009, doi: 10.1016/j.triboint.2008.08.011.
- [4] N. Song, J. Yang, P. Ding, S. Tang, and L. Shi, “Effect of polymer modifier chain length on thermal conductive property of polyamide 6/graphene nanocomposites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 73, pp. 232–241, 2015, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.03.018.
- [5] J. Pięłowski, I. Gancarz, and M. Właźlak, “Oxazoline-functionalized hydrogenated nitrile rubber as impact modifier for polyamide-6,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 41, no. 10, pp. 3671–3681, 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00596-0.
- [6] F. Lang, L. Song, Y. Lin, Y. You, D. Li, and Q. Jiang, “Preparation and properties of wear-resistant and flame-retardant polyphenylsulfoneurea/monomer casting nylon copolymers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 138, no. 31, 2021, doi: 10.1002/app.50750.
- [7] B. L. Colombi, “Polimerização da Poliamida 6,6: Uma Breve Revisão,” *Rev. Eletrônica Mater. e Process.*, vol. v. 11, no. n. 3, pp. 121–129, 2016, [Online]. Available: www.ufcg.edu.br
- [8] M. Poindl and C. Bonten, “Morphological studies on block copolymer modified PA 6 blends,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1593, no. February 2015, pp. 654–657, 2014, doi: 10.1063/1.4873864.
- [9] W. Ding, Y. Zhou, W. Wang, and J. Wang, “The reactive compatibilization of montmorillonite for immiscible anionic polyamide 6/polystyrene blends via in situ polymerization,” *Polym. Technol. Mater.*, vol. 59, no. 8, pp. 884–894, 2020, doi: 10.1080/25740881.2019.1708101.
- [10] G. Stea and G. B. Gechele, “Anionic polymerization of caprolactam. Influence of various initiators,” *Eur. Polym. J.*, vol. 6, no. 2, pp. 233–240, 1970, doi: 10.1016/0014-3057(70)90156-4.
- [11] J. Chen, J. Zhu, Y. Pan, H. Wu, S. Guo, and J. Qiu, “Fabrication of wear-resistant PA6 composites with superior thermal conductivity and mechanical properties via constructing highly oriented hybrid network of SiC-packed BN platelets,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 146, pp. 200–210, 2023, doi: 10.1016/j.jmst.2022.09.057.

-
- [12] H. Uematsu *et al.*, “Crystal structures of polyamide 6 at the interphase and around carbon fiber and mechanical properties of their composites,” *Polymer (Guildf)*., vol. 275, no. April, 2023, doi: 10.1016/j.polymer.2023.125907.
- [13] C. L. Zhang, L. F. Feng, and G. H. Hu, “Anionic polymerization of lactams: A comparative study on various methods of measuring the conversion of ϵ -caprolactam to polyamide 6,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 101, no. 3, pp. 1972–1981, 2006, doi: 10.1002/app.23659.
- [14] C. Xiao, S. Liu, Y. Gong, Y. Liu, M. He, and J. Yu, “Reinforcement of polyamide 6 with carbon fiber surface modified by a polar cross-linked network interfacial phase,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 24, pp. 362–375, 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.03.018.
- [15] C. D. E. Investigacion and E. N. Quimica, “Síntesis de Copolímeros en Bloque de Nylon 6 / Poli (éter - esteramida) Mediante Extrusión Reactiva Reforzados con Resma Fenólica,” 2002.
- [16] & J. W. van der W. R. J. Gaymans, “Core-Shell Impact Modifiers,” vol. 35, no. 17, pp. 3658–3664, 1994.
- [17] R. J. M. Borggreve and R. J. Gaymans, “Impact modification of poly(caprolactam) by copolymerization with a low molecular weight polybutadiene,” *Polymer (Guildf)*., vol. 29, no. 8, pp. 1441–1446, 1988, doi: 10.1016/0032-3861(88)90308-4.
- [18] J. Ying *et al.*, “Preparation of Monomer Casting Nylon-6-b-Polydimethylsiloxane Copolymers with Enhanced Mechanical and Surface Properties,” *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 57, no. 16, pp. 1634–1641, 2018, doi: 10.1080/03602559.2017.1410846.
- [19] J. C. Farias-Aguilar, M. J. Ramírez-Moreno, L. Téllez-Jurado, and H. Balmori-Ramírez, “Low pressure and low temperature synthesis of polyamide-6 (PA6) using Na0 as catalyst,” *Mater. Lett.*, vol. 136, no. September 2016, pp. 388–392, 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.08.071.
- [20] A. A. Adekoya, W. O. Adedeji, S. A. Oke, and A. J. Rajan, “Developing optimal wear performance for nylon 6 loaded up with Boron Nitride (PA6/BN) composites using Taguchi direct and aspect ratio-based Taguchi-Pareto method,” *J. Eng. Appl. Sci.*, vol. 70, no. 1, pp. 1–47, 2023, doi: 10.1186/s44147-023-00189-6.
- [21] A. C. Draye, O. Persenaire, J. Brožek, J. Roda, T. Košek, and P. Dubois, “Thermogravimetric analysis of poly(ϵ -caprolactam) and poly[(ϵ -caprolactam)-co-(ϵ -caprolactone)] polymers,” *Polymer (Guildf)*., vol. 42, no. 20, pp. 8325–8332, 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(01)00352-4.

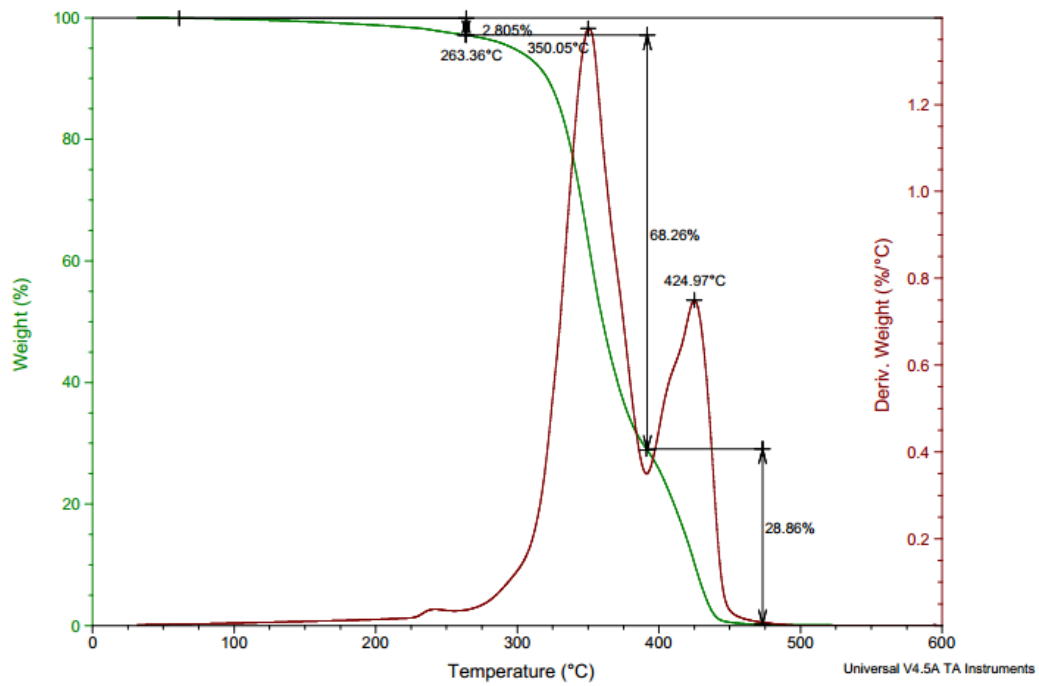
ANEXOS

Anexo A.

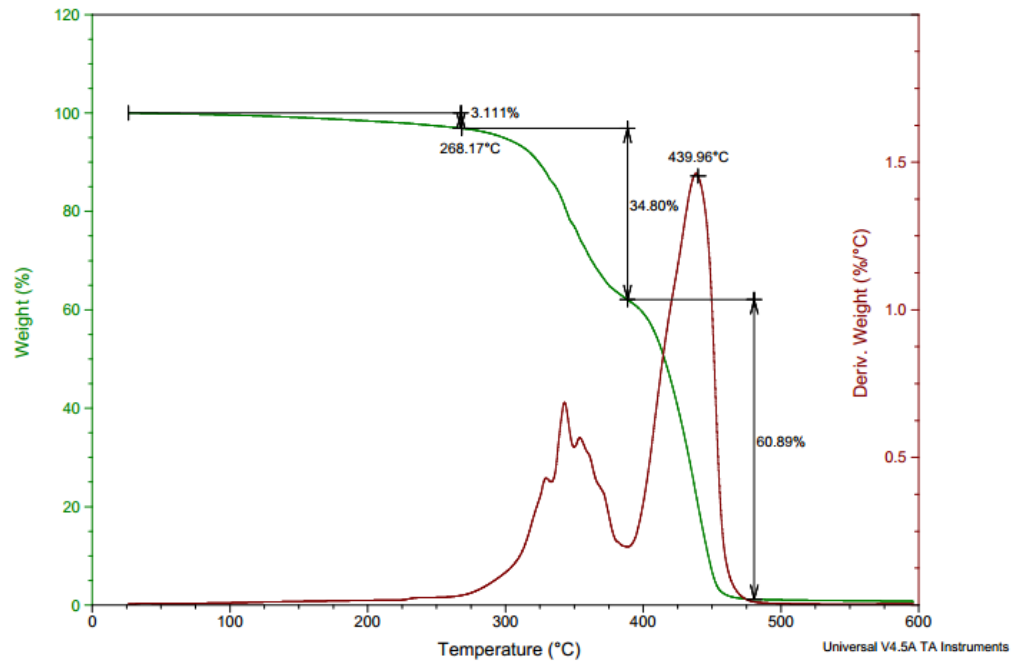
Termograma TGA CAST NYLON 6 POLYTECH S.A.S



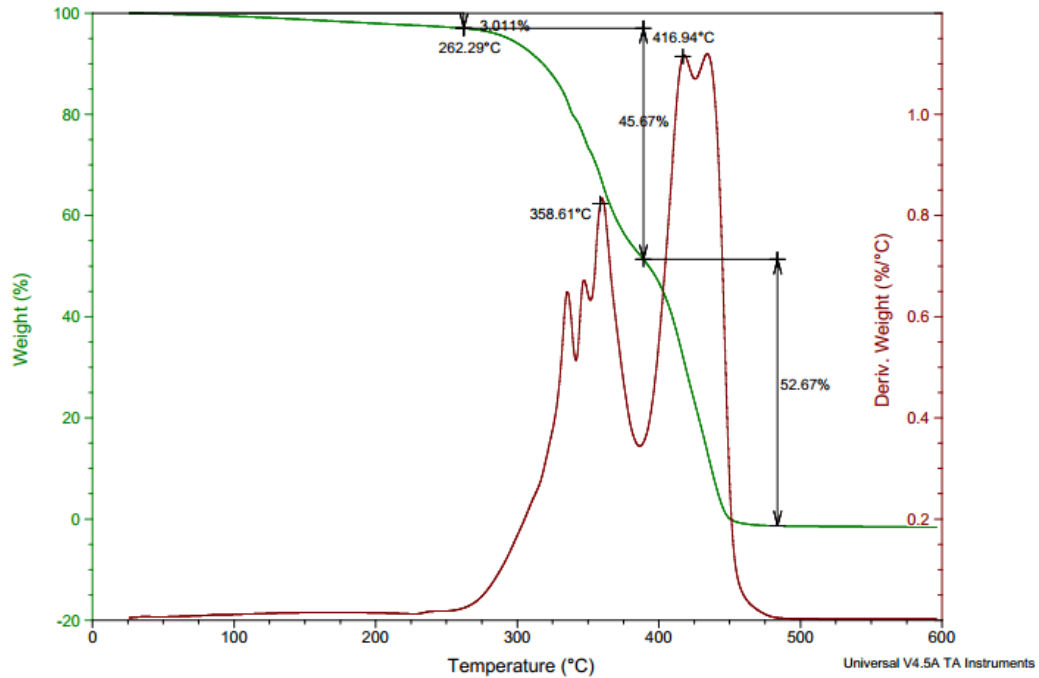
Termograma TGA CAST NYLON 6 – MI80 5%



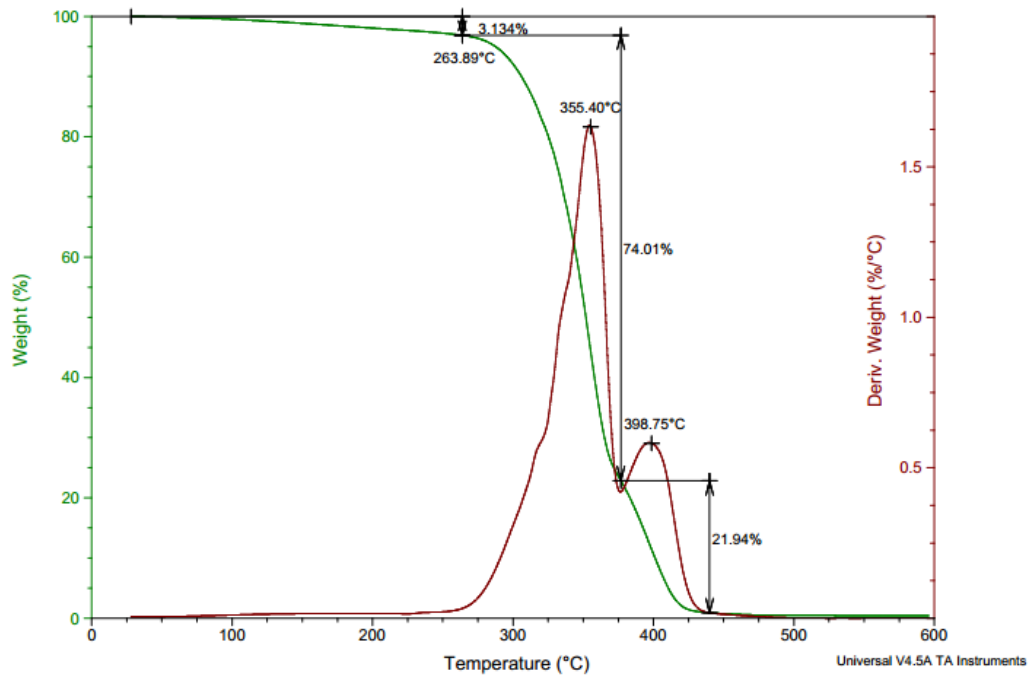
Termograma TGA CAST NYLON 6 – MI80 10%



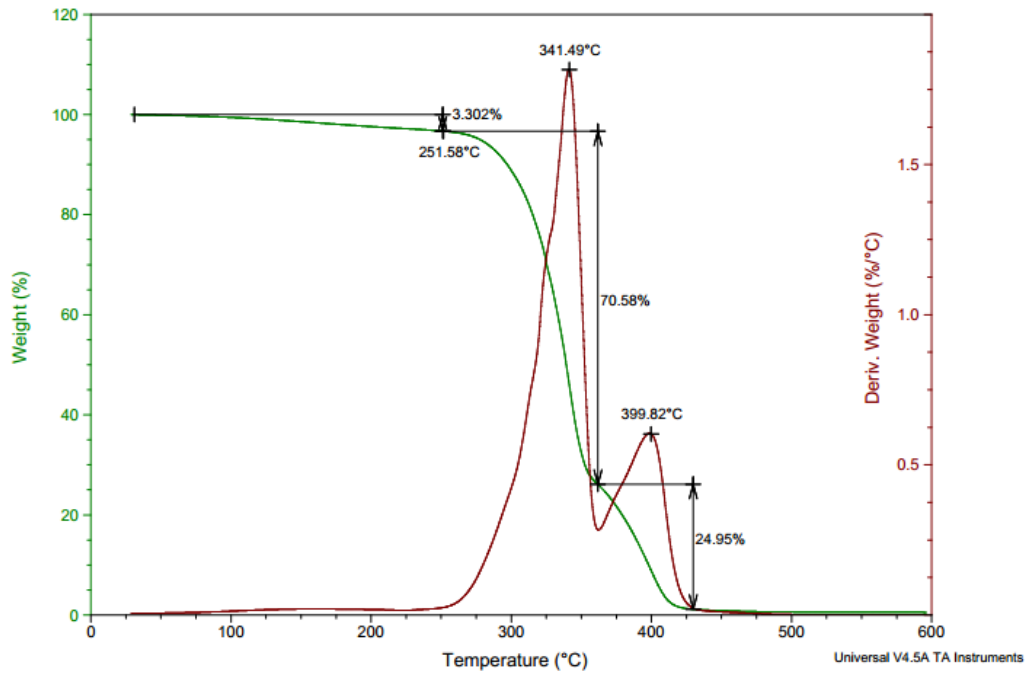
Termograma TGA CAST NYLON 6 – MI80 15%



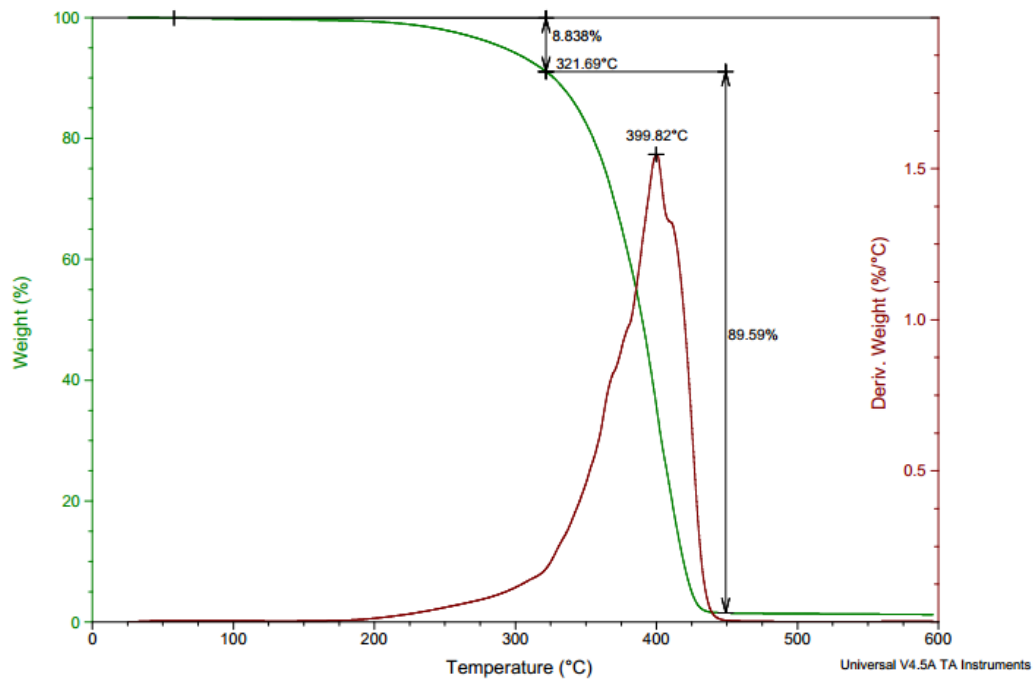
Termograma TGA CAST NYLON 6 – MI80 20%



Termograma TGA CAST NYLON 6 – MI80 25%

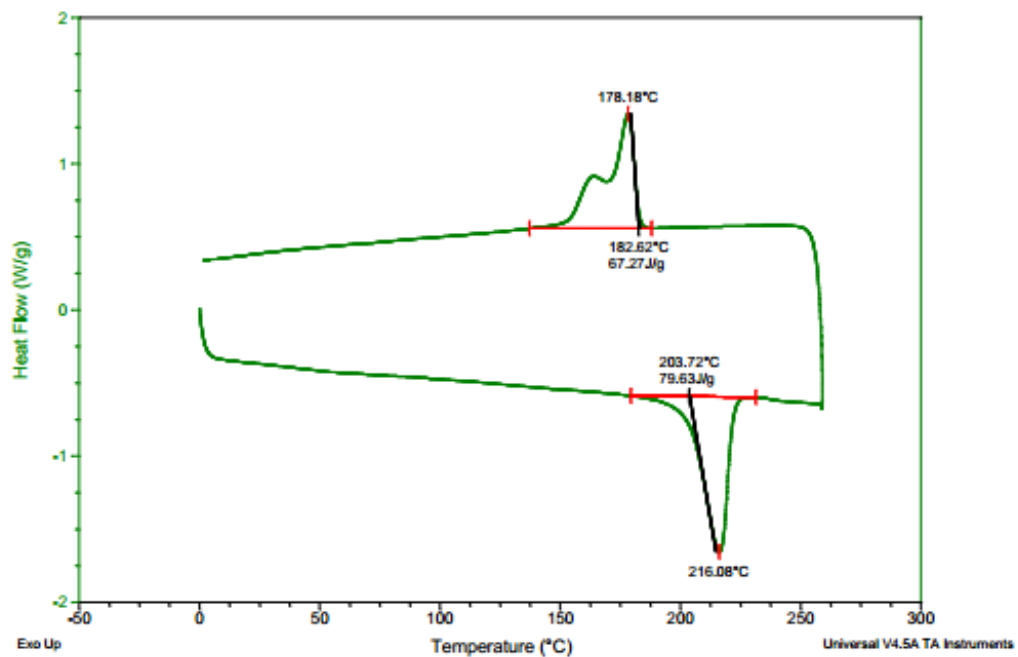


Termograma TGA MI80 POLIMERIZADO

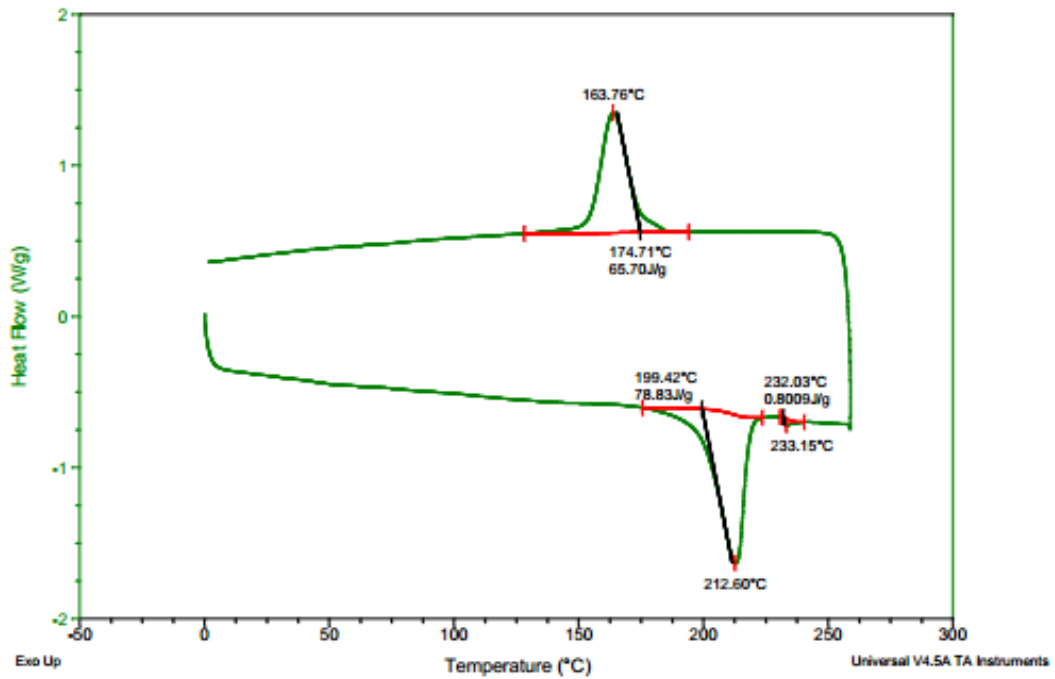


Anexo B

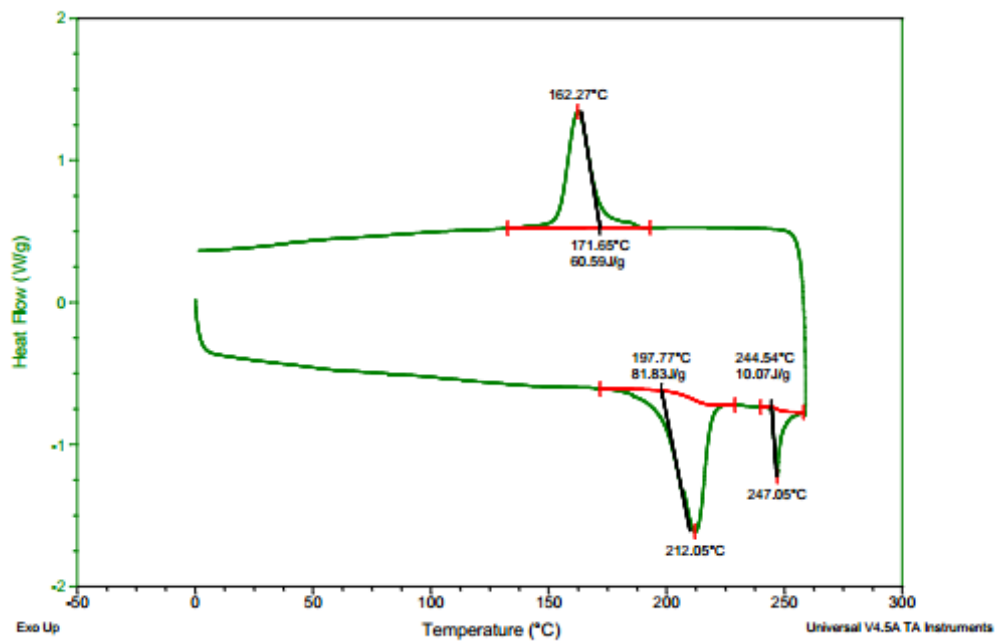
Termograma DSC CAST NYLON 6 POLYTECH S.A.S



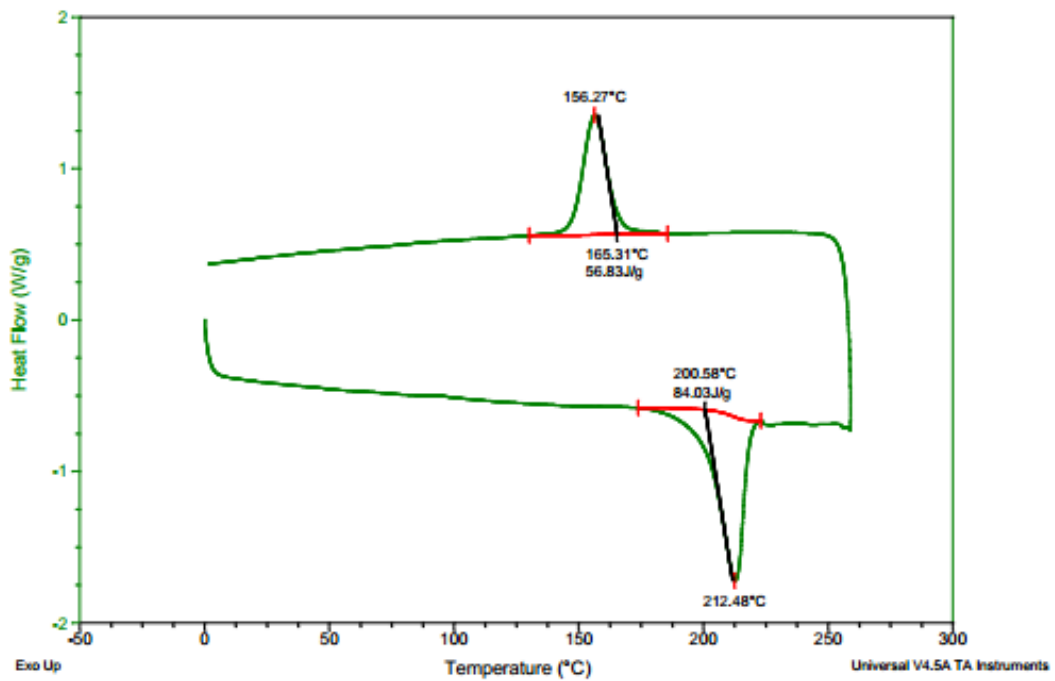
Termograma DSC CAST NYLON 6 – MI80 5%



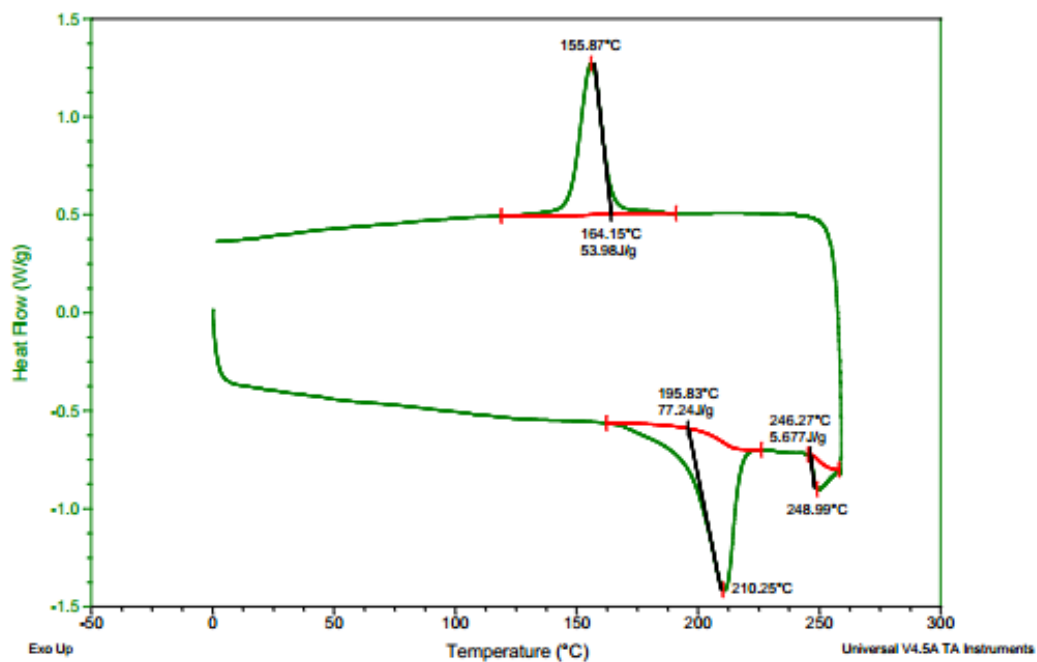
Termograma DSC CAST NYLON 6 – MI80 10%



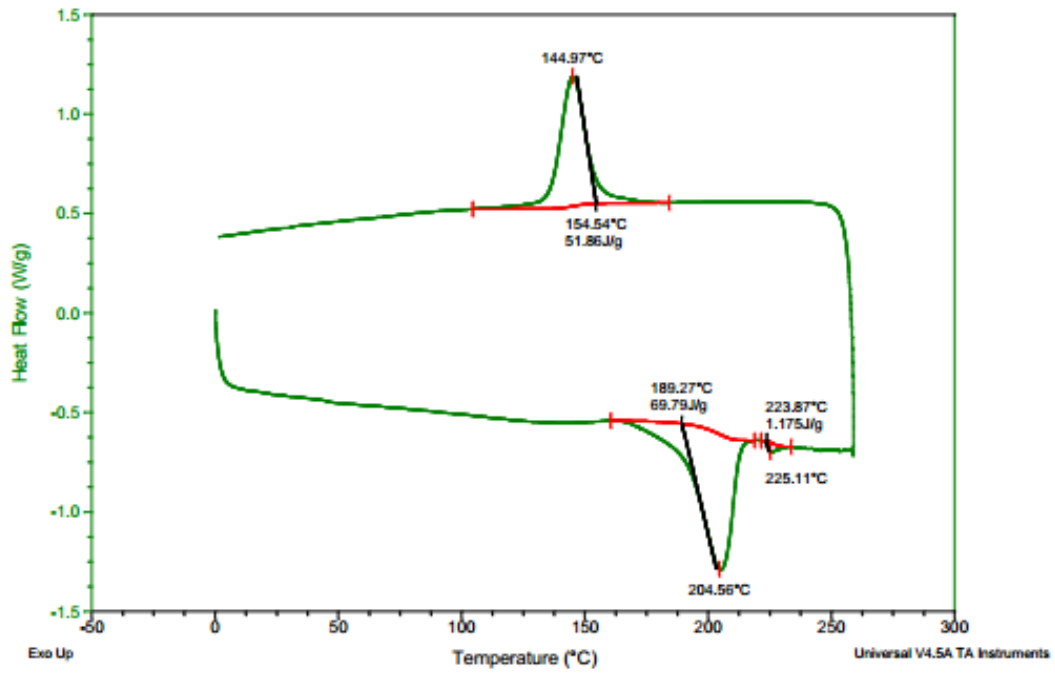
Termograma DSC CAST NYLON 6 – MI80 15%



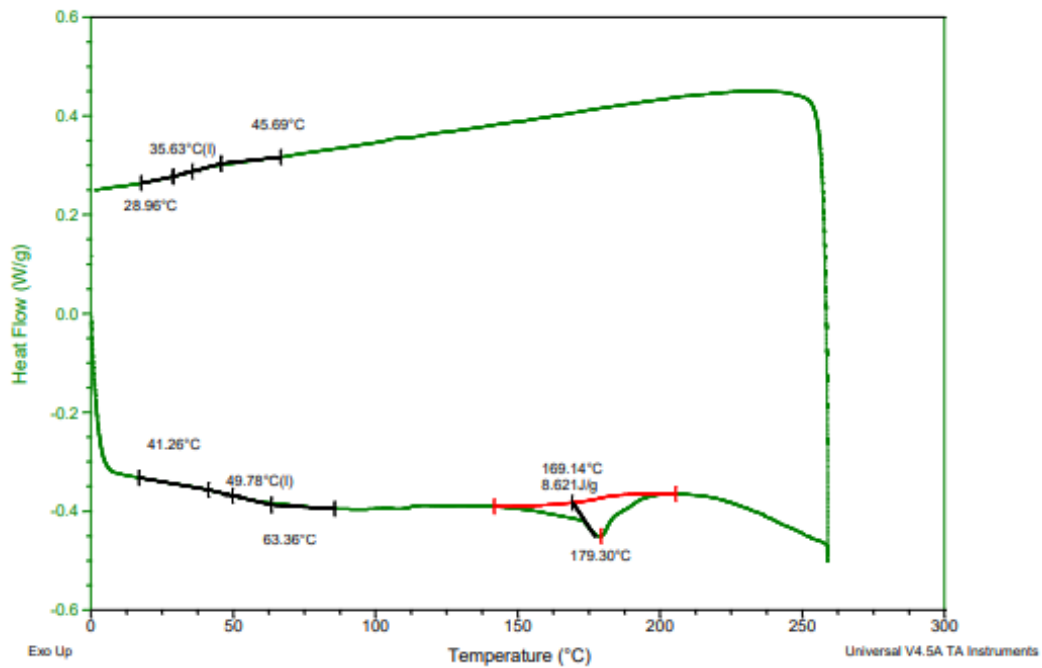
Termograma DSC CAST NYLON 6 – MI80 20%



Termograma DSC CAST NYLON 6 – MI80 25%



Termograma DSC MI80 POLIMERIZADO



Anexo C.

Dureza SHORE D de las láminas fabricadas.

Referencia	Porcentaje	Dureza	Desviación estándar
CAST NYLON 6 – 0% MI80	0	84	0,43
CAST NYLON 6 – 5% MI80	5	82	0,43
CAST NYLON 6 – 10%MI80	10	79	0,99
CAST NYLON 6 – 15%MI80	15	78	0,59
CAST NYLON 6 – 20%MI80	20	75	0,59
CAST NYLON 6 – 25%MI80	25	67	0,99