CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

"SISTEMATIZACIÓN CUALITATIVA DE LAS RELACIONES ESTRUCTURA PROPIEDADES Y CONDICIONES DE PROCESAMIENTO EN MATERIALES POLIMÉRICOS"

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS

PRESENTA:

UBALDO MATEO CALVILLO CERDA

CENTRO DE INFORMACIÓN
08 FEB 2012
RECIBIDO

SALTILLO, COAHUILA **OCTUBRE 2011**

116

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

"SISTEMATIZACIÓN CUALITATIVA DE LAS RELACIONES ESTRUCTURA PROPIEDADES Y CONDICIONES DE PROCESAMIENTO EN MATERIALES POLIMÉRICOS"

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS

PRESENTA:

UBALDO MATEO CALVILLO CERDA

ASESOR:

JACINTO GUADALUPE RODRÍGUEZ GÓMEZ

CENTRO DE INFORMACIÓN
09 FEB 2012
RECIBIDO

SALTILLO, COAHUILA **OCTUBRE 2011**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

"SISTEMATIZACIÓN CUALITATIVA DE LAS RELACIONES ESTRUCTURA PROPIEDADES Y CONDICIONES DE PROCESAMIENTO EN MATERIALES POLIMÉRICOS"

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS

PRESENTA:

UBALDO MATEO CALVILLO CERDA

EVALUADORES:

M.C. Blanca Margarita Huerta Martínez

M.C. Santiago Sánchez López

SALTILLO, COAHUILA **OCTUBRE 2011**

INDICE GENERAL

	PAGINA
1. INTRODUCCIÓN	**5**
1.1 El concepto de relación estructura-propiedades	5
1.2 La era de los polímeros	9
1.3 Estructura y propiedades de los materiales poliméricos	12
1.3.1 El concepto de estructura de los materiales poliméricos	14
Homopolimero y Copolimero	16
Ramificaciones y Entrecruzamiento	16
Configuración	18
Comportamiento Térmico	19
Peso molecular	22
Temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión	23
Relación entre cristalinidad y comportamiento durante el procesado	25
1.3.2 Propiedades comunes de los materiales poliméricos	26
1.4 El problema de la sistematización de las relaciones propiedades-estructura procesamiento-funcionamiento.	32
1. 5 Objetivo	32
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	**33**
3. ESTADO DEL ARTE	**37**
4. ÁREAS DE OPORTUNIDAD	**41**
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	**43**
6. BIBLIOGRAFÍA	**45**

1. INTRODUCCIÓN

1.1 El Concepto de Relación Estructura-Propiedades

Históricamente, el desarrollo y la evolución de las sociedades han estado íntimamente vinculados a la capacidad de sus miembros para producir y conformar los materiales necesarios para satisfacer sus necesidades. Los prehistoriadores han encontrado útil clasificar las primeras civilizaciones a partir de algunos materiales usados: Edad de Piedra, Edad del Cobre, Edad de Bronce, Edad del Hierro. Esta última secuencia parece universal en todas las áreas, ya el uso del hierro requiere una tecnología más compleja que la asociada a la producción de bronce, que a su vez requiere mayor tecnificación que el uso de la piedra.

Las primeras civilizaciones tuvieron una disponibilidad más reducida de diferentes materiales que las civilizaciones más tecnificadas. Inicialmente sólo se disponía de materiales naturales o seminaturales como piedras, madera, arcilla, pieles, etc. Los metales no-preciosos raramente se encuentran puros en la naturaleza, sino que están en formas de minerales y se requiere un proceso de separación del metal puro a partir del mineral correspondiente. Con el transcurso del tiempo, en diversas áreas del planeta se desarrollaron técnicas para producir materiales con propiedades superiores a las de los naturales.

Hace relativamente poco tiempo que los científicos llegaron a comprender la relación entre elementos estructurales de los materiales y sus propiedades. Este conocimiento, adquirido en los últimos 200 años aproximadamente, los ha capacitado, en alto grado, para modificar o adaptar las características de los materiales. Quizá uno de los científicos más relevantes en este campo haya sido Willard Gibbs al demostrar la relación entre las propiedades de un material y su microestructura.

Decenas de miles de materiales distintos se han desarrollado con características muy especiales para satisfacer las necesidades de nuestra moderna y compleja sociedad. Se trata de metales, plásticos, vidrios y fibras. Una de las grandes revoluciones de esta ciencia fue el descubrimiento de las diferentes fases térmicas de los metales y en

especial del acero. Actualmente los adelantos electrónicos más sofisticados se basan en componentes denominados materiales semiconductores.

La historia de la humanidad ha estado ligada estrechamente al tipo de materiales que cada sociedad ha desarrollado. Es por esto que se conocen varias etapas históricas en este sentido, sin que necesariamente exista una fecha exacta o incluso, dándose en diferentes momentos en las diferentes sociedades humanas.

La edad de piedra se refiere entonces al periodo en el que un grupo humano en particular, empleaba de forma preponderante este material junto con otros de origen natural como la madera o el hueso. Normalmente se asocia a una etapa poco desarrollada tecnológicamente, lo cual no es necesariamente cierto, ya que culturas que lograron importantes avances como los Aztecas o los Mayas no superaron formalmente la edad de piedra, no por falta de avances sino por la enorme variedad de materiales pétreos con los que estas sociedades contaban, los cuales suplían ampliamente las necesidades que enfrentaron.

La edad de bronce, a la cual algunos se refieren como "edad de los metales" se refiere al uso de metales y aleaciones, cuya importancia radica en que la obtención de ellos requiere de la adquisición de tecnologías metalúrgicas complejas. El bronce es la más famosa de las aleaciones a las que se refiere la historia para referirse a la aparición de culturas clásicas y el acero para la era de la revolución industrial.

Las era más reciente se conocen como "era de los polímeros", debido a que el uso de los mismos definitivamente se debe a avances en la química de gran complejidad. Los polímeros pueden tener virtualmente cualquier propiedad física, así que su uso se hizo tan masivo que define muy bien a las sociedades modernas.

No obstante, la historia no se detiene, como el desarrollo de materiales. Actualmente se imponen los materiales compuestos, formados por la unión de otros.

La ciencia de materiales los clasifica en función de sus propiedades y su estructura de la manera siguiente:

- Metales
- Cerámicos
- Polímeros
- Materiales compuestos

Otra clasificación seria en función de sus propiedades, la cual sería:

- Materiales Estructurales
- Materiales Funcionales

Estos últimos comprenden los materiales utilizados en la industria eléctrica, electrónica, informática y de las telecomunicaciones:

- Conductores
- Semiconductores
- Dieléctricos
- Magnéticos
- Ópticos

La *ciencia de materiales* implica investigar la relación entre la estructura y las propiedades de los materiales. Por el contrario, *la ingeniería de materiales* se fundamenta en las relaciones estructura-propiedades-procesamiento-funcionamiento y diseña o proyecta la estructura de un material para conseguir un conjunto predeterminado de propiedades.

La ciencia de materiales es un campo multidisciplinario que estudia conocimientos fundamentales sobre las propiedades físicas *macroscópicas* de los materiales y los aplica en varias áreas de la ciencia y la ingeniería, consiguiendo que éstos puedan ser utilizados en obras, máquinas y herramientas diversas, o convertidos en productos necesarios o requeridos por la sociedad.

Incluye elementos de la química y física, así como las ingenierías química, mecánica, civil, eléctrica, médica, biología y ciencias ambientales. Con la atención puesta de los medios en la nanociencia y la nanotecnología en los últimos años, la ciencia de los

materiales ha sido impulsada en muchas universidades. A pesar de los espectaculares progresos en el conocimiento y en el desarrollo de los materiales en los últimos años, el permanente desafío tecnológico requiere materiales cada vez más sofisticados y especializados.

La *caracterización de materiales* se refiere al establecimiento de las características de un material determinado a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etc.

Es de gran importancia que el conocimiento esté organizado y sistematizado para su uso. Que haya una relación estructura-propiedades-procesamiento-funcionamiento.

Esta sistematización sería útil en actividades como las siguientes:

- Diseño, desarrollo y selección de materiales para aplicaciones específicas.
- Realización de estudios de caracterización, evaluación y certificación de materiales según sus aplicaciones.
- Diseño y desarrollo de procesos de producción y trasformación de materiales.
- Inspección y control de calidad de los materiales y sus procesos de producción, transformación y utilización.
- Definición, desarrollo, elaboración de normativas y especificaciones relativas a los materiales y sus aplicaciones.
- Diseño, cálculo y modelización de los aspectos materiales de elementos, componentes mecánicos, estructuras y equipos.
- Evaluación de la seguridad, durabilidad y vida en servicio de los materiales.
- Diseño, desarrollo y control de procesos de recuperación, reutilización y reciclado de materiales.
- Dirección de industrias relacionadas con los puntos anteriores.
- Dictámenes, peritaciones e informes en relación con los puntos anteriores.
- Gestión económica y comercial en relación con los puntos anteriores.
- Ejercicio de la docencia.

1.2 La era de los polímeros

El consumo de plásticos o polímeros sintéticos ha aumentado muchísimo en los últimos treinta años. Estos materiales se usan como sustitutos de los naturales, tales como madera, lana, acero y concreto. Sin embargo, el mercado que consume el mayor porcentaje de plásticos es el de embalajes y empaques.

También se usan polímeros plásticos en medicina en la fabricación de los denominados biomateriales. Estos sirven para hacer prótesis, órganos artificiales y se usan también en la preparación de medicamentos.

Los primeros plásticos sintéticos fueron fabricados alrededor de 1860. Nacieron como consecuencia de la búsqueda de materiales sustitutos del marfil, que era muy codiciado y escaso, y de las fibras naturales que pudieran ser moldeados y extruidos en finas hebras.

Los primeros plásticos fueron polímeros a los que podríamos denominar "semi sintéticos" ya que se obtuvieron modificando uno natural como la celulosa.

Desde la antigüedad los seres humanos han utilizado polímeros de origen natural para satisfacer algunas de sus necesidades. El asfalto era empleado en el medio oriente en tiempos bíblicos y el algodón era conocido en México antes de la llegada de Colón. También en épocas precolombinas el látex era conocido por algunos pueblos americanos y los mayas lo empleaban para fabricar pelotas para jugar. Colón y otros exploradores que visitaron este continente quedaron fascinados con este material y llevaron muestras a Europa. Al látex le encontraron algunas aplicaciones, donde las más importantes fueron realizadas luego del descubrimiento del proceso de vulcanización. Este descubrimiento fue logrado de forma accidental por el norteamericano Charles Goodyear en 1839 y dio origen a la industria del caucho. En el mismo siglo XIX hubo otros descubrimientos importantes como el de la nitrocelulosa en 1846 por Christian Schönbein que también se logró accidentalmente. En el mismo año se descubrió el colodión, material a partir del cual se pudo obtener el celuloide en 1860 y que permitió la fabricación de peines y películas fotográficas entre otras cosas.

A partir del celuloide, se fabricaron las primeras bolas de billar en 1869, y en 1875 Alfred Nobel descubre la dinamita.

Ya en el siglo XX, Leo Baekeland descubre en 1907 una resina termoestable preparada por reacción entre el fenol y formaldehído a la que denominó bakelita inspirándose en su propio nombre. El éxito de este investigador sirvió de estímulo a otros en la búsqueda de nuevos materiales. Sin embargo, para entonces no se conocía la verdadera naturaleza de los polímeros y se creía que estos eran agregados moleculares de muchas moléculas pequeñas y sus propiedades se atribuían a diversas fuerzas atractivas que mantenían unidos a sus componentes. El concepto de polímero, tal y como lo conocemos en la actualidad se debe a Staudinger cuando en 1920 introdujo por primera vez la idea de una cadena macromolecular constituida por enlaces covalentes. En reconocimiento a su trabajo Staudinger recibió el premio Nobel en 1953.

En la década de los 30's gracias a los esfuerzos del químico de la Du Pont Wallace Hume Carothers se obtiene la primera fibra sintética, una poliamida denominada Nylon. Este descubrimiento abrió el camino para la síntesis de muchas otras. Por su parte, Bayer en Alemania hacía avances significativos en el campo de los poliuretanos. En esos años también se descubrió el teflón y el poli metacrilato de metilo.

En 1955 gracias a los trabajos combinados de Karl Ziegler y Guilio Natta se obtuvo un polipropileno cristalino y surgió el concepto de estereoregularidad que les valió la concesión del premio Nobel en 1955. Posteriormente las brillantes investigaciones de otro destacado científico, Paul J. Flory, también le hicieron acreedor del premio Nobel en 1974.

A partir de entonces el desarrollo de nuevas tecnologías, materiales y aplicaciones de los polímeros ha sido explosivo.

Resumir las aplicaciones actuales de los polímeros resulta una tarea casi imposible. En el mundo contemporáneo, los polímeros sintéticos han incursionado en todos los ámbitos del desarrollo y la elaboración de productos manufacturados, sustituyendo materiales usados tradicionalmente, tales como la madera, metales y materiales cerámicos. Así, por ejemplo estos materiales encuentran aplicación en campos tan

diversos como la medicina (donde se emplean como prótesis, válvulas cardíacas entre otras muchas aplicaciones), ingeniería (partes de vehículos y de computadores, tableros, y cientos de aplicaciones mas), agricultura, etc. Los polímeros también se utilizan en los deportes (pelotas, cascos, raquetas) y en objetos de uso diario, como recipientes y utensilios de todo tipo. Solo basta con mirar a nuestro alrededor para darnos cuenta que estamos sumergidos en un mundo lleno de materiales poliméricos. El uso y aplicaciones de estos materiales crecen cada día, por lo que se hace muy importante conocer estos materiales lo mejor posible, no solo por las ventajas que nos ofrecen, sino también por los inconvenientes que causan debido a su acumulación cuando ya no nos son útiles.

1.3 Estructura y Propiedades de los Materiales Poliméricos

En física, se llama *materia* a cualquier tipo de entidad física que es parte del universo observable, tiene energía asociada, es capaz de interaccionar, es decir, es medible y tiene una localización espaciotemporal compatible con las leyes de la física. Clásicamente se consideraba que la materia tenía tres propiedades que juntas la caracterizan: Que tiene masa y duración en el tiempo. En el contexto de la física moderna se entiende por materia cualquier campo, entidad, o discontinuidad traducible a fenómeno perceptible que se propaga a través del espacio-tiempo a una velocidad igual o inferior a la de la luz y a la que se pueda asociar energía. Así, todas las formas de materia tienen asociada una cierta energía pero sólo algunas formas de materia tienen masa.

La *materia másica* está jerárquicamente organizada en varios niveles y subniveles. La materia másica puede ser estudiada desde los puntos de vista macroscópico y microscópico. Según el nivel de descripción adoptado debemos adoptar descripciones clásicas o descripciones cuánticas. Una parte de la materia másica, está constituida por moléculas, átomos e iones.

Cuando las condiciones lo permiten la materia se encuentra condensada, Macroscópicamente, la materia másica se presenta en las condiciones imperantes en el sistema solar, en uno de cuatro estados de agregación molecular: Sólido, líquido, gaseoso y plasma.

La manera más adecuada de definir materia másica es describiendo sus cualidades:

- Presenta dimensiones, es decir, ocupa un lugar en un espacio-tiempo determinado.
- La materia es la causa de la gravedad o gravitación, que consiste en la atracción que actúa siempre entre objetos materiales aunque estén separados por grandes distancias.

La estructura molecular puede ser descrita de diferentes formas. La fórmula química es útil para moléculas sencillas, como H_2O para el agua o NH_3 para el amoníaco. Contiene los símbolos de los elementos presentes en la molécula, así como su proporción indicada por los subíndices.

Para moléculas más complejas, como las que se encuentran comúnmente en química orgánica, la fórmula química no es suficiente, y vale la pena usar una fórmula estructural, que indica gráficamente la disposición espacial de los distintos grupos funcionales.

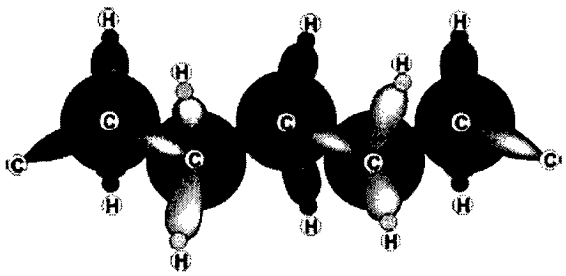
Cuando se quieren mostrar variadas propiedades moleculares o se trata de sistemas muy complejos, como proteínas, ADN o polímeros, se utilizan representaciones especiales, como los modelos tridimensionales.

En polímeros, la estructura primaria es la secuencia de subunidades (monómeros) que la forman. La estructura secundaria hace referencia a la configuración que adquiere la cadena principal de la macromolécula como el plegamiento prácticamente aleatorio al que se hace referencia con el término ovillo al azar o polímero flexible.
La estructura terciaria es el plegamiento general que adquiere la macromolécula en el espacio.

En orden creciente de intensidad, las fuerzas intermoleculares más relevantes son: las fuerzas de Van der Waals y los puentes de hidrógeno. La dinámica molecular es un método de simulación por computadora que utiliza estas fuerzas para tratar de explicar las propiedades de las moléculas.

1.3.1 El Concepto de Estructura de los Materiales Poliméricos

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión repetida de una o varias moléculas unidas por enlaces covalentes. El termino macromolécula significa molécula muy grande; "polímero" y "macromolécula" son términos que suelen utilizarse indistintamente, aunque estrictamente hablando no son equivalentes ya que las macromoléculas, en principio, no requieren estar formadas por unidades de repetición.



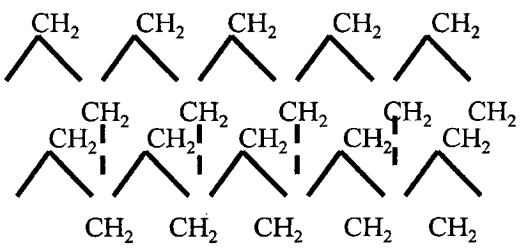
Las moléculas que se combinan para formar los polímeros se denominan monómeros y las reacciones a través de las cuales se obtienen se denominan reacciones de polimerización. Cuando se parte de un solo tipo de molécula se habla de *homopolimerizacion y de Homopolimero.* Cuando se parte de dos o más moléculas diferentes que se repiten en la cadena se habla de *copolimerización y copolimero.* Las reacciones de polimerización se suele dividir en dos grandes grupos: Reacciones de adición y de condensación, y los polímeros obtenidos por cada una de estas vías se conocen como polímeros de adición y polímeros de condensación.

En los polímeros se suelen considerar dos niveles, *estructura química y estructura física.* La estructura química se refiere a la construcción de la molécula individual y la estructura física al ordenamiento de unas moléculas respecto a otras. Las uniones entre monómeros, el peso molecular y su distribución y el efecto de las ramificaciones o entrecruzamientos en la cadena principal. Igualmente las diferentes configuraciones que pueden adoptar los sustituyentes de la cadena principal condicionan notablemente las propiedades de los polímeros y son parte de su estructura química.

Cuando se hace referencia a la estructura física de los polímeros se trata básicamente de la orientación y cristalinidad, dependen en gran medida de la estructura química y a su vez condicionan el comportamiento del material durante el procesado y durante su vida de servicio.

En los polímeros la unión entre monómeros se realiza siempre mediante *enlaces covalentes.* Sin embargo, las fuerzas responsables de la cohesión entre cadenas diferentes pueden ser de naturaleza muy diversa y están fuertemente condicionadas por las características de los átomos y de los sustituyentes de la cadena principal. La polaridad y el volumen de estos átomos afectarán especialmente a las fuerzas de cohesión entre cadenas, que a su vez determinaran la flexibilidad del material, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión y capacidad de cristalización entre otras propiedades. Para moléculas polares, tales como el PVC, las cadenas se mantienen unidas mediante interacciones fuertes de tipo dipolo-dipolo resultantes de la atracción electrostática entre los átomos de cloro de una molécula y los de hidrogeno de otra, lo que resulta en un polímero muy rígido. Las cadenas de moléculas altamente polares que contienen átomos de oxigeno o nitrógeno se atraen entre si por puentes de hidrogeno, como es el caso del (POM). En general, cuanto mayor sean las fuerzas de cohesión entre las cadenas, tanto más rígido resultara el polímero y tanto mayor será la temperatura de fusión en el caso de polímeros cristalinos o la temperatura de reblandecimiento en el caso de polímeros no cristalinos. En las poliamidas, por ejemplo, las fuerzas de cohesión entre las moléculas son el resultado de una combinación de enlaces por puentes de hidrogeno, fuerzas dipolo-dipolo, lo que confiere una elevada temperatura de fusión al polímero.

Van der Waals 2.4 Kcal/mol



La introducción en la cadena principal de grupos aromáticos (grupos voluminosos y fácilmente polarizables) aumenta la rigidez de la misma como es el caso del polietilentereftalato (PET). Igualmente ocurre con la introducción de grupos voluminosos como sustituyentes de la cadena principal, como es el caso del polipropileno (PP) o el poliestireno (PS).

Homopolímero y Copolímero

De acuerdo al tipo de monómeros que forman la cadena, los polímeros se clasifican en: *Homopolímero y Copolímero.*

• *Homopolímero.* Son macromoléculas formadas por la repetición de unidades monómeras idénticas. La celulosa y el caucho son Homopolimero naturales. El polietileno y el PVC son Homopolimero sintéticos.

• *Copolimeros.* Son macromoléculas constituidas por dos o más unidades monómeras distintas. La seda es un copolimero natural y la baquelita, uno sintético. Los Copolímero más comunes están formados por dos monómeros diferentes que pueden formar cuatro combinaciones distintas.

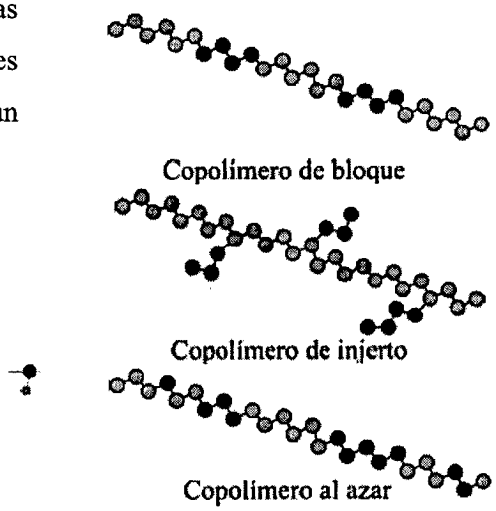


Figura 1.4. Tipos de copolímeros.

Comúnmente se emplean tan solo dos, o como máximo tres monómeros diferentes. Los copolimeros se clasifican según la secuencia de los monómeros como copolimero en bloque, de injerto y al azar.

Figura 1.2. Estructura de diferentes polimeros.

Ramificaciones y entrecruzamiento

Si durante una reacción de polimerización no existen reacciones secundarias se obtienen polímeros lineales, no ramificados. Bajo ciertas condiciones de polimerización se pueden obtener ramificaciones que pueden ser cortas o largas. Las propiedades de los polímero pueden variar considerablemente dependiendo de si existen o no ramificaciones y de la longitud de las mismas.

Según la morfología de la cadena, los polímeros se clasifican en:

• *Polímeros lineales:* no existen otras ramas que no sean aquellas correspondientes a los grupos laterales ya presentes en el monómero.

• *Polímeros ramificados:* existen cadenas más o menos largas, de constitución idéntica a la cadena principal.

• *Polímeros entrecruzados:* se pueden considerar como polímeros ramificados en los que las ramificaciones entrelazan las cadenas unas con otras, de manera que todo el conjunto puede concebirse como una sola macromolécula de tamaño ilimitado.

• *Polímeros estrella:* son un caso particular de los polímeros ramificados en el que tres o más cadenas emanan de una misma unidad central.

• *Polímeros peine:* contienen cadenas laterales de igual o distinta longitud, dispuestas con una cierta regularidad a lo largo de la cadena principal.

• *Polímeros escalera:* están constituidos por una sucesión regular de ciclos. También pueden describirse como grupos de dos cadenas entrecruzadas entre sí.

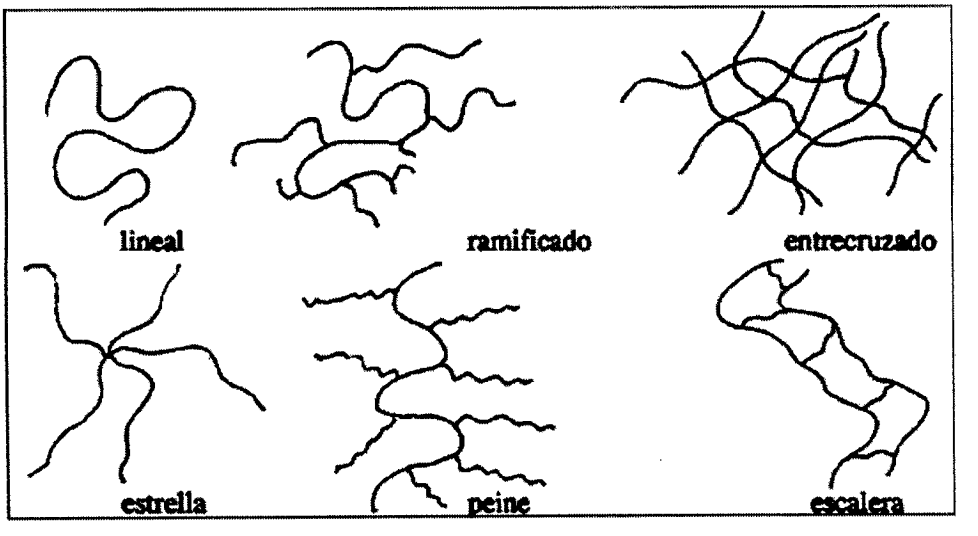


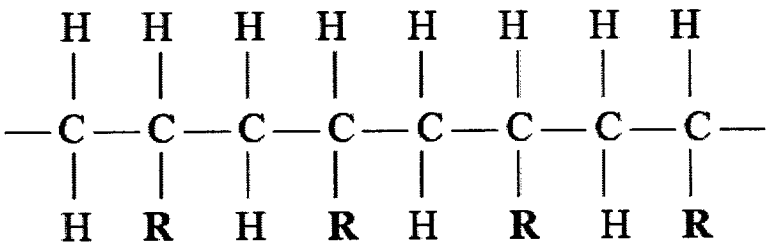
Figura 1.5 Tipos de polímero según su arquitectura

La presencia de ramificaciones tiene efectos significativos en muchas propiedades físicas del polímero. El cambio más importante en las propiedades es la disminución en la cristalinidad. Los polímeros ramificados no pueden acomodarse fácilmente en una red cristalina como lo hacen los polímeros lineales. Por otra parte, los polímeros ramificados son mucho menos solubles que sus homólogos lineales y los polímeros entrecruzados son materiales insolubles. El entrecruzamiento puede ocurrir durante el proceso de polimerización o después mediante reacciones químicas diversas. El entrecruzamiento es usado para impartir buenas propiedades elásticas en algunos elastómeros, así como también para proporcionar rigidez y estabilidad dimensional a algunos materiales llamados termoplásticos. Estos últimos poseen altos grados de entrecruzamiento y se emplean en la fabricación de diversos enseres.

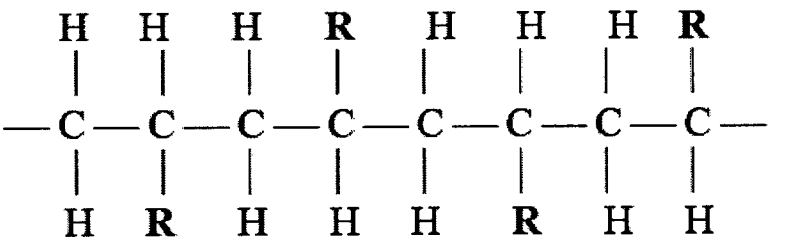
Configuración

La configuración es la ordenación en el espacio de los sustituyentes alrededor de un átomo particular. La configuración resultante cuando todos los grupos de sustituyentes de la cadena principal quedan por encima o por debajo del plano de la cadena principal se llama isotactico. Si los grupos sustituyentes quedan alternativamente por encima y por debajo del plano, la configuración se denomina sindiotacticos, mientras que la secuencia al azar corresponde a la configuración atacticos. El tipo de configuración también condiciona el comportamiento del material. Por ejemplo, el polipropileno isotactico es un polímero semicristalino comercial, que se utiliza como plástico y como fibra. El polipropileno atacticos es amorfo, tipo cera, sin consistencia para su uso como material plástico.

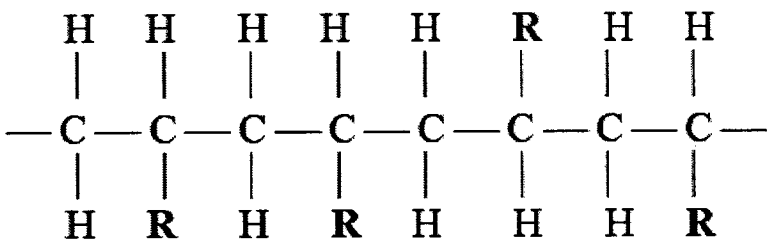
Isotáctica:



Sindiotáctica:



Atáctica:



Comportamiento térmico

Los polímeros pueden dividirse, según su comportamiento térmico, en tres grandes grupos:

• *Termoplásticos:* son polímeros que, al someterlos a un calentamiento progresivo, se reblandecen y funden en un proceso que puede ser reversible. Se trata de polímeros lineales o ramificados. Su moldeo es factible. A su vez, este grupo de polímeros puede dividirse en:

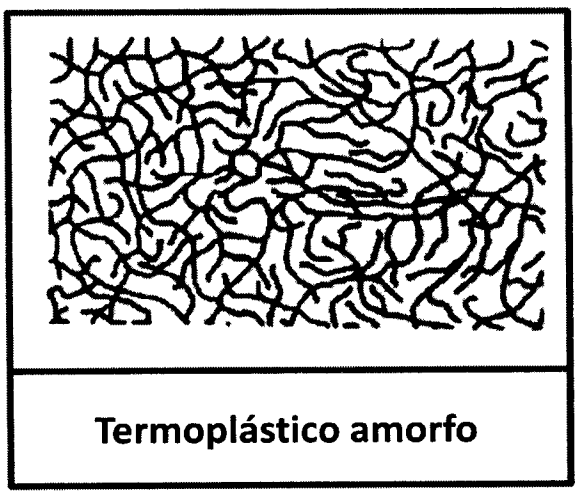
- *Amorfos:* son polímeros termoplásticos que no cristalizan debido a que sus irregularidades impiden que una cadena se ordene junto a sus vecinas.

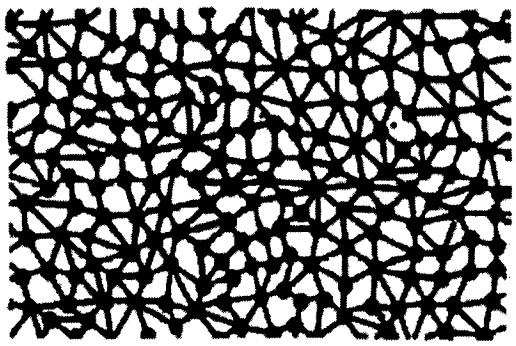
- *Semicristalino:* son polímeros termoplásticos constituidos por moléculas lineales muy regulares. Presentan zonas, denominadas cristalinos, donde las moléculas muestran un ordenamiento.

Los términos cristalino y amorfo se utilizan normalmente para indicar regiones ordenadas y desordenadas de los polímeros, respectivamente. En estado sólido algunos polímeros son completamente amorfos, otros son semicristalinos y, dependiendo de las condiciones de cristalización, un polímero con capacidad de cristalizar puede ser amorfo o semicristalino. Con frecuencia se utiliza el término cristalino en el lugar de semicristalino, aunque ningún polímero lo es completamente cristalino

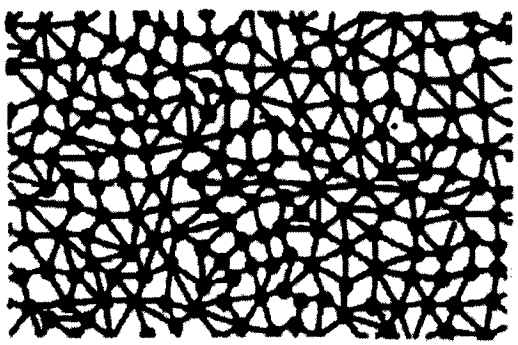
- *Elastómeros*: son polímeros que presentan una consistencia elástica y gomosa que se pierde a temperaturas muy bajas. Se trata de moléculas reticuladas con bajo grado de entrecruzamiento.

- *Termofijos:* son polímeros que al calentarlos no funden, sino que se mantienen rígidos y sólidos a temperatura elevada, hasta que se descomponen por efecto de la energía térmica. Son moléculas reticuladas de alto grado de entrecruzamiento. No son reprocesables.

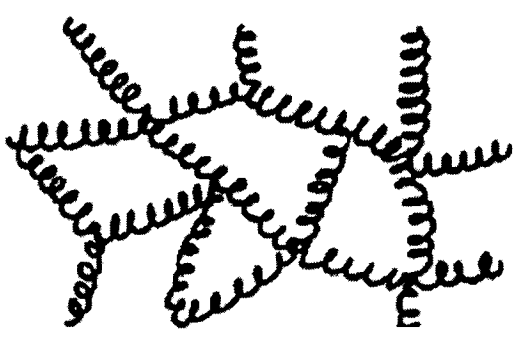




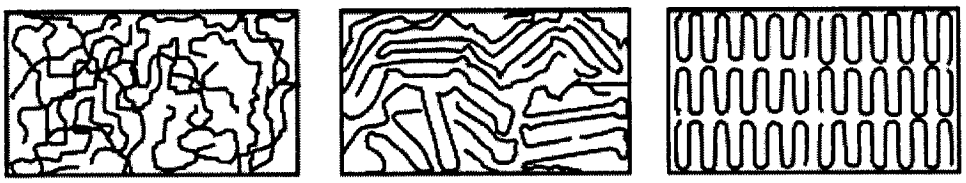
Termoplástico semicristalino



Termofijo



Elastómero



(a) (b) (c)

Figura 1.7. Sistemas amorfo (a), semicristalino (b) y cristalino (c).

Los polímeros con capacidad de cristalizar son aquellos cuyas moléculas son químicamente y geométricamente regulares en su estructura. Las irregularidades ocasionales, tales como ramificaciones de la cadena, o la copolimerización de una pequeña cantidad de otro monómero limitan el alcance de la cristalización, pero no evitan que ocurra. Por el contrario, los polímeros no cristalinos típicos son aquellos en los que existe una clara irregularidad en la estructura: polímeros ramificados, polímero atacticos y copolimeros con cantidades significativas de dos o más constituyentes monomericas bastante diferentes o con presencia de grupos voluminosos.

En los polímeros termoplásticos, una característica muy importante que determina su comportamiento, es la temperatura de transición vítrea (Tg). Ésta se define como la temperatura por encima de la cual los segmentos de las cadenas adquieren movimiento, pasando el polímero del estado vítreo o semicristalino al amorfo.

Si un termoplástico se halla a una temperatura inferior a Tg, se encuentra en estado vítreo. Este estado se caracteriza por la rigidez y fragilidad del material. En cambio, cuando el polímero se halla a una temperatura superior a la Tg se encuentra en estado amorfo, que se caracteriza por una baja rigidez y una mayor flexibilidad y ductilidad.

Peso molecular

El peso molecular de los polímeros es una propiedad de fundamental importancia para su aplicación. Las propiedades mecánicas, son consecuencia de su peso molecular, del cual dependen de forma considerable.

Así, en la mayoría de los casos, es únicamente para un determinado intervalo de pesos molecular, donde una dada propiedad de un polímero será óptima para una aplicación particular. Por todo ello el control del peso molecular es esencial para la aplicación práctica de un proceso de polimerización.

Debido a las características propias de los polímeros en cuanto a su morfologia y a diferencia de los compuestos formados por moléculas pequeñas, una muestra de polímero está constituida por una mezcla de polímeros homogéneos pero con distinta longitud de cadena y en consecuencia de diferente peso molecular, por lo que se consideran materiales polidispersos.

Temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión

En el estado líquido o fundido de las moléculas del polímero se encuentran por lo general ovilladas y enmarañadas si no hay una fuerza externa que las obligue a orientarse en una dirección. Si la energía disponible es suficiente, las moléculas podrán moverse y los átomos de las cadenas podrán rotar alrededor de los ángulos de enlace, produciéndose cambios de conformación. En una situación de este tipo el volumen no ocupado (volumen libre) asociado con cada molécula es alto. En las moléculas reales, la capacidad de rotación de los enlaces de cadena está más o menos limitada por impedimentos estéricos. A temperaturas elevadas los polímeros termoplásticos se encuentran en un estado líquido o fundido en el que pueden pasar rápidamente de una conformación a otra. Para que un segmento de una cadena de polímero se mueva con respecto a otro se requiere energía y en las condiciones descritas hay suficiente energía para que estos movimientos sean posibles. A medida que la temperatura desciende y hay menos energía disponible, el cambio de conformación es más lento y el volumen específico disminuye gradualmente de acuerdo con las leyes de la termodinámica, cuando se alcanza una temperatura determinada todos los sistemas tienden a ordenar sus moléculas formando redes cristalinas solidas.

Las moléculas de polímero que poseen una estructura muy compleja e irregular (ramificaciones, fuertes interacciones entre cadenas, etc) presentan viscosidades muy elevadas en el estado líquido. Cuando estas moléculas se enfrían, la temperatura a la que cabria esperar que el estado cristalino fuese más estable que el amorfo, la viscosidad de las moléculas es demasiado elevada, y/o su geometría demasiado compleja para adquirir

una conformación cristalina. Por debajo de la temperatura de transición vítrea, los polímeros amorfos tienen muchas de las propiedades asociadas con los vidrios inorgánicos ordinarios, incluida la rigidez, fragilidad y transparencia. Mientras que por encima de su Tg los polímeros amorfos se comportan como cauchos o elastómeros.

El termino temperatura de fusión se debe emplear solo para los polímeros de alta cristalinidad o semicristalino. En el caso de los polímeros amorfos, a temperaturas por encima de la Tg las cadenas adquieren mayor movilidad, llegando a hacerse fluidas, si bien realmente no hay fusión. Los polímeros cristalinos pueden presentar también temperatura de transición vítrea pues la cristalización solo corre hasta una cierto grado y siempre habrá regiones amorfas en un polímero solido. Hasta cierto punto las propiedades de los polímeros cristalino dependerán de si las regiones amorfas residuales se encuentran en el estado vítreo (por debajo de Tg) o en el estado caucho (por encima de la Tg)

Tabla 1.4. Temperatura de transición vítrea y de fusión de polímeros de uso frecuente.

Polímero	T_g (°C)	T_m (°C)
Polietileno	-125	140
Poliestireno (isotáctico)	100	240
Polipropileno (isotáctico)	25	150
Polipropileno (sindiotáctico)	---	138
Poli(acrilonitrilo) (atáctico)	85	317
Poli(cloruro de vinilo)	81	---
Poli(óxido de etileno)	-56	66
Poli(etilen tereftalato)	29	270
Poli(metacrilato de metilo)	102	---
Policarbonato	150	267
Nailon 6,6	50	265
Politetrafluoroetileno	-113	327
Polibutadieno cis	-108	148
Poliisopreno (trans)	-67	74
Poliisopreno (cis)	-75	28

Relación entre cristalinidad y comportamiento durante el procesado

Durante el procesado los polímero se comportan de forma bastante diferente dependiendo de si tienen capacidad para cristalizar o no. Igualmente algunas propiedades del producto final están fuertemente influenciadas por el grado de cristalinidad alcanzado por el material.

Los polímeros cristalinos contienen regiones amorfas además de las cristalinas. Cuando estos materiales se calientan en principio se consigue un reblandecimiento debido a la movilidad que adquieren gradualmente las moléculas de las regiones amorfas, si bien las moléculas que se encuentran en la región cristalina siguen en estado sólido. Cuando se alcanza el punto de fusión de los cristales la estructura colapsa y todas las cadenas adquieren gran movilidad. El procesado de los materiales cristalinos debe, por tanto, realizarse por encima del punto de fusión. Por el contrario en el caso de los polímeros amorfos el procesado debe realizarse por encima de la temperatura de transición vítrea, en este caso el reblandecimiento es gradual. Los grandes grupos de moléculas adquieren movilidad y el polímero adquiere una característica viscosa y a mayores temperaturas fluye con más facilidad relativa.

Tanto los polímeros amorfos como los cristalinos tienden a contraerse en el procesado durante la etapa de enfriamiento, sin embargo la contracción es mucho mayor en el caso de los polímeros cristalinos que en el de los polímeros amorfos (1.5 a 3% en polímeros cristalinos frente a 0.4 a 0.8% en polímeros amorfos). El desarrollo de la cristalinidad será tanto mayor cuanto mas lenta sea la velocidad de enfriamiento del material, y lo mismo ocurrirá con la contracción.

1.3.2 Propiedades comunes de los Materiales Poliméricos

A pesar de que los distintos plásticos presentan grandes diferencias en su composición y estructura, hay una serie de propiedades comunes a todos ellos y que los distinguen de otros materiales.

El rango de densidades de los plásticos es relativamente bajo y se extiende desde 0.9 hasta 2.3 g/cm3. La densidad de otros materiales a los que los plásticos sustituyen en algunas aplicaciones es varias veces mayor, como es el caso del aluminio o del acero. Esta densidad tan baja se debe fundamentalmente a dos motivos, por un lado los átomos que componente los plásticos son ligeros y por otro, la distancias medias entre átomos dentro de los plásticos son relativamente grandes. Una densidad tan baja permite que los plásticos sean materiales fáciles de manejar y por otra parte, supone una gran ventaja en el diseño de piezas en las que el peso es una limitación.

Por otra parte, el valor de la conductividad térmica de los plásticos es sumamente pequeño. Los metales, por ejemplo. Presentan conductividades térmicas 2000 veces mayores que los plásticos, eso se debe a la ausencia de electrones libres en el material plástico. El calor necesario para transformar los plásticos se absorbe de manera muy lenta y la eliminación del calor durante la etapa de enfriamiento resulta igualmente costosa. Sin embargo, en muchas aplicaciones de los plásticos, la baja conductividad térmica se convierte en una ventaja, pues permite el empleo de estos materiales como aislantes térmicos.

Igualmente los plásticos conducen muy mal la corriente eléctrica, presentan resistencias muy elevadas, y por tanto, baja conductividad eléctrica. La resistencia eléctrica es función de la temperatura y a elevadas temperaturas conducen mejor. Gracias a su elevada resistencia eléctrica los plásticos se utilizan frecuentemente como aislantes eléctricos de aparatos y conducciones que funcionan como corriente o la transportan.
En cuanto a las propiedades ópticas. Los polímeros amorfos son transparentes, mientras que los cristalinos son opacos. Las zonas cristalinas dispersan la luz, evitando así su libre transmisión, dando lugar a translucidez u opacidad excepto cuando se orientan o se tratan secciones muy finas. Por el contrario, en los polímeros amorfos el empaquetamiento al azar de las moléculas no causa una difracción de la luz importante,

permitiendo una transparencia muy buena y una transmitancia a la luz que puede ser superior al 90%. Termoplásticos amorfos como el PC, PMMA y PVC presentan transparencia que no difieren mucho de la del propio vidrio.

La resistencia química de los polímeros también está fuertemente influenciada por el grado de cristalinidad. En los polímeros cristalinos los disolventes pueden atacar ligeramente la superficie del polímero, que tiene una menor cristalinidad. Cuando se aplica un esfuerzo las grietas producidas no se propagan una vez que llegan a las zonas cristalinas.

En la tabla 1.2 se mencionan datos para el diseño con termoplásticos y en la tabla 1.3 las características mecánicas de los polímeros termoplásticos.

3

TABLA 1.2- Datos para el diseño con termoplásticos.

Material	Density kg/m³	Tensile Modulus GPa	Tensile Strength MPa	Elongation at Break %	Izod Impact Strength (Notched) J/m	Ht Distortion Temp °C	Thermal Expansion 10^{-6} °C	Thermal Conductivity W/m °C
PP	0.9	1.0 - 1.7	25 - 40	300 - 700	150	50 - 65	100 - 120	0.16
LDPE	0.92	0.1 - 0.7	8 - 10	400 - 650		30	220	0.25
HDPE	0.95	0.7 - 1.4	25 - 40	500 - 800	>1300	50	130	0.31 - 0.35
uPVC	1.38 - 1.40	2.5 - 3.2	35 - 56	20	70	70 - 80	60 - 90	0.12 - 0.14
PS	1.04 - 1.06	3.0 - 3.2	40 - 50	2.5		100	60 - 75	0.12 - 0.13
SB	1.04 - 1.06	2.0 - 2.8	20 - 35	30 - 50		70 - 85	70 - 80	0.12 - 0.13
SAN	1.08	3.5 - 4.2	70 - 84	2.5		80 - 105	75	0.15
PMMA	1.18	2.1 - 2.8	60 - 80	7	40	70 - 100	60 - 70	0.13 - 0.15
ABS	1.02 - 1.07	1.4 - 2.8	21 - 63	75	350	105 - 120	70 - 100	0.13 - 0.2
PA6 (dry)	1.13	2.1 - 3.2	80	50 - 100		50 - 70	60 - 80	0.2 - 0.3
(cond)		0.8 - 1.3	40 - 60	200 - 250				
PA66 (dry)	1.14	3.0 - 3.6	90	10 - 50	53	70 - 110	80 - 100	0.2 - 0.3
(cond)		1.5 - 1.6	50 - 70	150 - 200	112			
POM	1.41	2.9	70	45	75	110 - 125	90 - 110	0.17
PC	1.2 - 1.25	2.4	63	80	700	135	40 - 70	0.14 - 0.16
PET/PBT	1.3 - 1.35	2.5 - 3.0	55 - 75	20 - 100	55	70	80 - 120	0.13
MPPO	1.06	2 - 2.5	45 - 75	70	200	125 - 140	60	0.22
PES	1.37	0.2 - 1.4	70 - 85	60	84	200	55	1.18
PSU	1.24	2.4 - 2.8	70 - 100	80		180	56	
PI	1.42	3.3 - 6.0	75 - 120	8		240 - 380	45	
PTFE	2.1 - 2.3	0.25 - 0.75	10 - 35	425		260	100 - 160	0.25 - 0.5
PEEK	1.3	3.6	92	4		280	48	

TABLA 1.3- Características mecánicas de los polímeros termoplásticos.

Termoplásticos	ρ g/cm³	$E \times 10^2$ kg/cm²	R kg/cm²	A_r %	T_g °C	T_{dv} °C	T_m °C
PEBD	0,92	1-2,6	100-170	500-725	−130	85-100	100-115
PEAD	0,94-0,96	5,6-10,0	210-380	100-400	−130	110-125	135-140
PP	0,90	11-18	340-400	500-700	−10	135-150	165-170
PVC rígido	1,25-1,5	25-42	450-600	25-35	81	80-100	150-190
PVC flexible	1,1-1,7	0,2	100-250	200-300	–	100-120	160-200
PS	1,05-1,07	27-34	420-560	1-3	100	85-100	140-200
HIPS	1,04-1,07	27-40	175-385	12-45	–	75-90	180-240
PMMA	1,17-1,20	29-33	500-800	3-10	105	110-125	200-250
ABS	1,07	23-26	450-750	15-20	–	102-108	140-180
SAN	1,07	30-35	650-750	3-5	–	85-105	180-230
Nylon 6	1,13	30-35	600-800	250-300	50	170-190	215-220
Nylon 6,6	1,14	35-40	700-900	80-100	50	150-190	265-270
Nylon 6,10	1,09	10-22	600-800	100-120	40	90-120	220-225
Nylon 11	1,05	3-13	600-700	100-150	35	85-100	185-190
PET	1,32	23-25	900-1500	50-300	70	200-230	250-260
PC	1,20	22-25	700-1000	70-90	150	125-140	255-265
POM	1,42	30-34	700-1000	60-80	75	125-140	170-180
PPO	1,06	25-28	800-1200	60	90	140-150	260-265

NOTAS:

ρ Densidad
E Módulo elástico
R Resistencia a la rotura
A_r Alargamiento a la rotura
T_g Temp. transición vítrea
T_m Temp. de reblandecimiento o fusión
T_{dv} Temp. de deformación bajo carga, ensayo Vicat u otros equivalentes.

Con base en esta información, Entre las propiedades principales de los materiales poliméricos, pueden nombrarse las siguientes:

- *Físicas*

La estructura interna de los plásticos determina sus propiedades fundamentales y es la causa de las diferencias con otros materiales. Por ejemplo, los plásticos tienen densidad más baja que otros materiales debido a que sus cadenas son más desordenadas, esto también provoca absorción de humedad, comportamiento que en muchos de los casos no es deseado debido a que afecta el procesamiento del material.

La absorción de humedad depende también de la polaridad de cada plástico, así los materiales no polares absorben muy poca humedad y los materiales polares presentan valores elevados porcientos de absorción.

Esta estructura también afecta la transparencia de los plásticos, donde si la estructura es completamente desordenada, es decir amorfa, el material es transparente y si la estructura presenta mayor ordenamiento, es decir semi-cristalina, el material es opaco.

Otra propiedad que está determinada por la morfología es la permeabilidad, donde si la estructura del plástico es muy cristalina el material presentara elevadas propiedades de barrera y por el contrario si la estructura es amorfa la barrera será baja y permitirá el paso de algunos gases. De la composición química dependerá que tipo de gases son los permeables.

Como ejemplo de propiedades físicas, pueden nombrarse:

1. Densidad

- *Mecánicas*

Cuando se compara la estructura de los plásticos con cualquier otro material se comprueba que el vidrio o el metal presentan una estructura más compacta y con cristales más cerrados, en consecuencia y aunque presenten mayor resistencia mecánica, también se convierten en materiales frágiles y difíciles de moldear.

La diferencia radica en que los plásticos tienen una estructura molecular y el metal y el vidrio presentan una estructura atómica. Por esta razón los plásticos presentan una resistencia mecánica relativamente menor, un modulo de elasticidad menor, dependencia de las propiedades mecánicas con respecto al tiempo y modificación de propiedades por efecto de la temperatura.

Sin embargo, las propiedades pueden ser modificadas mediante aditivos, cargas, refuerzos o la unión con otros plásticos, así como mediante variables en los procesos de transformación. De esta forma, mediante la orientación o biorentación se incrementa su resistencia a la tensión, al impacto y sus cualidades de barrera.

Este comportamiento se debe a las fuerzas de atracción intermolecular y a la morfología presentes en los plásticos, donde algunos de ellos pueden ser sometidos a esfuerzos sin fracturarse y por el contrario mejorar algunas de sus propiedades.

Como ejemplo de propiedades mecánicas, pueden nombrarse:

1 Tensión
2 Flexión
3 Compresión
4 Impacto

- *Térmicas*

Los plásticos en general son malos conductores del calor, por lo que se consideran aislantes, sin embargo, cada uno de ellos presenta diferente comportamiento en sus propiedades cuando son expuestos al calor de acuerdo a su estructura química.

Los plásticos termofijos se presentan quebradizos a lo largo de todo el intervalo de temperaturas, no presentan reblandecimiento ni fusión y ligeramente por debajo de la temperatura de descomposición pierden parcialmente su rigidez.

Por el contrario, los termoplásticos si se reblandecen, funden y sus propiedades mecánicas se modifican paulatinamente con respecto al tiempo y temperatura. Este grupo de materiales primero presentan un reblandecimiento, que se considera la transición del estado sólido al estado termoelástico, posteriormente se incrementa la movilidad de las moléculas hasta llegar a un estado completamente fundido donde el material es transparente. Esta zona limita con la temperatura de descomposición del material.

Como ejemplo de propiedades térmicas, pueden nombrarse:

1. Resistencia térmica
2. Conductividad térmica
3. Temperatura de fusión

- *Eléctricas*

Debido a que los plásticos no poseen electrones libres móviles, no conducen la electricidad y por lo tanto también se convierten en materiales aislantes de la misma.
Es por esta razón, que se emplean en el recubrimiento de cable y alambre, así como en clavijas y carcasas para equipo eléctrico.

Como ejemplo de propiedades eléctricas, pueden nombrarse:

1. Conductividad
2. Resistividad

- *Químicas*

Aun en su naturaleza macromolecular, según su constitución química los polímeros presentan igual o diferente resistencia química a sustancias comunes.

Como ejemplo de propiedades químicas, pueden nombrarse:

1. Resistencia química
2. Solubilidad

1.4 El Problema de la Sistematización de las relaciones propiedades-estructura procesamiento-funcionamiento.

La presente idea surge a través de observar el material que se presenta para la enseñanza de temas y materias relacionadas con la *estructura-propiedades* de los materiales poliméricos.

Como pudo observarse en la discusión del punto 1.3.1 y 1.3.2, normalmente se presentan una serie de párrafos y párrafos o tablas y tablas y tablas, sin llegar a presentar una sistematización de dicho conocimiento, el cual permita no sólo facilitar la enseñanza, sino además sea útil para aplicar y generar conocimiento.

Se planteó que, a través del presente estudio, se tendrían relaciones cualitativas de los efectos en las propiedades de materiales poliméricos, con base en su estructura y algunas condiciones de procesamiento en el moldeo por inyección.

Las relaciones e interacciones cualitativas de los parámetros/variables/causas con los efectos/propiedades se describirán tomando la idea de la metodología "Expansión de la Función de Calidad" (Quality Function Deployment, en inglés), considerando las propiedades de un material, las que se pueda o estén reportadas/estudiadas, de mayor a menor en interés/uso: Mecánicas, Térmicas, Químicas, etcétera.

Por ejemplo, relaciones "característica estructural"-"propiedades térmicas"-"moldeo por inyección"-"defecto de la pieza".

1.5 Objetivo.

Desarrollar una metodología cualitativa que sistematice el conocimiento en torno a las propiedades de un material o a las condiciones de procesamiento, con respecto de sus rasgos estructurales intrínsecos tomando como base su aplicación en el proceso de inyección.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La presente idea pretende aportar un enfoque para sistematizar el conocimiento en torno a la *relación estructura-propiedades* de los materiales poliméricos.

Al parecer, cuando se tratan estos temas, normalmente se presentan una serie de párrafos y párrafos o tablas y tablas y tablas, sin llegar a presentar una sistematización de dicho conocimiento: "Una visión" la cual permita no sólo facilitar la enseñanza, sino además sea útil para aplicar y generar conocimiento. Típicamente uno encuentra párrafos como estos:

> "La presencia de ramificaciones tiene efectos significativos en muchas propiedades físicas del polímero. El cambio más importante en las propiedades es la disminución en la cristalinidad. Los polímeros ramificados no pueden acomodarse fácilmente en una red cristalina como lo hacen los polímeros lineales. Por otra parte, los polímeros ramificados son mucho menos solubles que sus homólogos lineales y los polímeros entrecruzados son materiales insolubles. El entrecruzamiento puede ocurrir durante el proceso de polimerización o después mediante reacciones químicas diversas. El entrecruzamiento es usado para impartir buenas propiedades elásticas en algunos elastómeros, así como también para proporcionar rigidez y estabilidad dimensional a algunos materiales llamados termoplásticos. Estos últimos poseen altos grados de entrecruzamiento y se emplean en la fabricación de diversos enseres".

Que no son fáciles de digerir mentalmente, o tablas como esta:

3

TABLA 1.2- Datos para el diseño con termoplásticos.

Material	Density kg/m^3	Tensile Modulus GPa	Tensile Strength MPa	Elongation at Break %	Izod Impact Strength (Notched) J/m	Ht Distortion Temp °C	Thermal Expansion 10^{-4} °C	Thermal Conductivity W/m °C
PP	0.9	1.0 - 1.7	25 - 40	300 - 700	150	50 - 65	100 - 120	0.18
LDPE	0.92	0.1 - 0.7	6 - 10	400 - 650		30	220	0.25
HDPE	0.95	0.7 - 1.4	25 - 40	500 - 800	>1300	50	130	0.31 - 0.35
uPVC	1.38 - 1.40	2.5 - 3.2	35 - 56	20	70	70 - 80	60 - 90	0.12 - 0.14
PS	1.04 - 1.06	3.0 - 3.2	40 - 50	2.5		100	60 - 75	0.12 - 0.13
SB	1.04 - 1.06	2.0 - 2.8	20 - 35	30 - 50		70 - 85	70 - 80	0.12 - 0.13
SAN	1.08	3.5 - 4.2	70 - 84	2.5		80 - 105	75	0.15
PMMA	1.18	2.1 - 2.8	60 - 80	7	40	70 - 100	60 - 70	0.13 - 0.18
ABS	1.02 - 1.07	1.4 - 2.8	21 - 63	75	350	105 - 120	70 - 100	0.13 - 0.2
PA6 (dry)	1.13	2.1 - 3.2	80	50 - 100		60 - 70	60 - 80	0.2 - 0.3
(cond)		0.8 - 1.3	40 - 60	200 - 250				
PA66 (dry)	1.14	3.0 - 3.8	90	10 - 50	53	70 - 110	80 - 100	0.2 - 0.3
(cond)		1.5 - 1.6	60 - 70	160 - 200	112			
POM	1.41	2.8	70	45	75	110 - 125	80 - 110	0.17
PC	1.2 - 1.25	2.4	63	80	700	135	40 - 70	0.14 - 0.16
PET/PBT	1.3 - 1.35	2.5 - 3.0	55 - 75	20 - 100	55	70	80 - 120	0.13
MPPO	1.06	2 - 2.5	45 - 75	70	200	125 - 140	60	0.22
PES	1.37	0.2 - 1.4	70 - 85	60	84	200	55	1.18
PSU	1.24	2.4 - 2.8	70 - 100	80		180	56	
PI	1.42	3.3 - 6.0	75 - 120	8		240 - 380	45	
PTFE	2.1 - 2.3	0.25 - 0.75	10 - 35	425		260	100 - 160	0.25 - 0.5
PEEK	1.3	3.6	92	4		260	48	

Que deberían procurar generalizarse, para el aprendizaje.

Se planteó que, a través del presente estudio, se tendrían relaciones cualitativas de los efectos en las propiedades de materiales poliméricos, con base en su estructura y algunas condiciones de procesamiento en el moldeo por inyección, como ejemplo.

Para llevar a cabo esta propuesta, se consultaron enciclopedias, libros y expertos del CIQA, encontrando situaciones de incertidumbre o confusión, debido a la carencia de una sistematización del conocimiento, uso del lenguaje científico y claridad en los conceptos.

Como marco de referencia y para fines del presente, el pensamiento "científico" (o conocimiento científico) trata de encontrar una explicación que quite o disminuya lo desconcertante, mediante apoyo lógico y lo más satisfactorio posible. Una de sus características es la objetividad, o sea, que la explicación o el conocimiento tenga validéz, independientemente del sujeto que la conoce, propone o usa.

Otra característica es su sistematicidad. El conocimiento debe estar inmerso en un conjunto de conocimientos y guardando cierta relación unos con otros, en orden y jerarquía, para que tengan significado (reflejan el orden y la armonía que existe en "la realidad").

De esta manera, "La Ciencia" es precisa al evitar contradicciones, por eso define y hasta crea lenguajes y utiliza símbolos que eviten la ambigüedad y vaguedad.

Y para definir los objetos y fenómenos se establece el concepto o término: "La primera operación del pensar. Lo que se sabe al respecto". Una definición es una proposición que trata de exponer de manera unívoca y con precisión la comprensión de un concepto o término.

Por ejemplo, en el área de polímeros se habla de "cristalino" y de "amorfo". Dos conceptos sumamente usados "por separado". Al escudriñar ambos conceptos se encuentra que la naturaleza de los polímeros es amorfa y que algunos tienen cierto grado de "cristalinidad", causado por algún rasgo estructural. Ninguno es cristalino, por así decirlo (la palabra más adecuada es "semicristalinos"). Entonces, tal parece que

debería hablarse de "grado de cristalinidad" y clasificar a los polímeros conforme a ello, ¿así como debería hablarse de "grado de ramificación" o "grado de entrecruzamiento"? ¿Es válida esta comparación?

Otra forma de conceptuarlo podría ser así: "Hay polímeros que *nacen* amorfos, pero hay otros que *nacen* semicristalinos". Como decir: hay polímeros que *nacen* entrecruzados y hay otros que no", pero... acaso después... ¿pueden entrecruzarlos o semicristalizarlos hasta cierto grado?

Ahora: ¿Es la cristalinidad (o grado de) una característica estructural o una propiedad? Para el investigador del presente estudio, se entiende que es una característica de la "estructura terciaria". Pero muchas características de la estructura terciaria y cuaternaria dependen de la estructura primaria y secundaria del material. Entonces ¿cómo es más útil clasificar el concepto de cristalinidad? Al menos, para los fines del presente estudio.

¿Lo mismo podría decirse de los conceptos: Flexible y rígido; translúcido y opaco? Porque es interesante notar que el efecto de uno es contrario al del otro y que pueden medirse o estimarse la magnitud de la propiedad. No se es esto o lo otro, sino cierto grado de uno o de otro. Entonces, ¿podemos hablar de una escala continua de medición con respecto de alguno de ellos, como decir "grado de cristalinidad"?

También el concepto de Fluidez (índice de, MFI), que es una propiedad reológica, dependiente de la viscosidad, además de la presión, temperatura y diámetro del capilar. Podemos decir que es una propiedad "secundaria" o "indirecta" de la estructura.

En este sentido es la sistematización. Que los expertos lleguen al mismo consenso y no mezclar los conceptos en los niveles jerárquicos clasificatorios del conocimiento científico y tecnológico actual de esta área.

Por ejemplo, usando el enfoque de la metodología "Expansión de la Función de Calidad" la viscosidad-índice de fluidez quedarían jerárquicamente así (en función de su dependencia de la estructura molecular):

Estructura
("a mayor valor de esta característica")

Propiedades ("mayor, +, o menor, -, valor de la propiedad")		Ramificación				Tamaño	
		grado, Lineal corta	grado, Lineal larga	grado, subramificada	Flexibilidad	Peso Molecular	Polidispersidad
Reológicas	Viscosidad	+	-	-	-	+	-

Propiedad Primaria
("a mayor valor de esta")

"Propiedades Secundarias" ("mayor, +, o menor, - , valor de esta otra")		Densidad	Cristalinidad	Viscosidad				
Reológicas	Indice de Fluidez			-				

La idea es, pues, entender el concepto, para determinar si es una propiedad que es "consecuencia natural" o directa de las características estructurales del material, para una vez tenido este conocimiento proceder a clasificarlo como "estructura" o como "propiedad" y después relacionarlos de manera cualitativa.

Todavía más. Fue común encontrar como propiedades ópticas la transparencia (transferencia de luz?), la opacidad, índice de refracción, coloración y brillo. Otros mencionan: Fotoconductividad, Electrocromismo, Fotoluminiscencia (fluorescencia y fosforescencia), Electroluminiscencia, Efecto fotoeléctrico, Efectos ópticos no lineares, Efectos electro ópticos, Fotorefractividad y Termoconductividad. Conceptos no tan fáciles de establecer.

En fin, de esta manera se trabajó para alcanzar el objetivo planteado. Se diseñó la tabla, la cual no se considera sea definitiva, pero procurando evitar la subjetividad y que sean los expertos quienes opinen sobre la "clasificación" de los conceptos y propongan las relaciones, en lo que pueda generalizarse.

Digamos que fueron consultas aquí y allá, en literatura impresa, internet y entrevista con expertos.

3. ESTADO DEL ARTE

Para sistematizar el conocimiento en torno a la relación estructura-propiedades de los materiales poliméricos, se diseñó una tabla donde se presentan los rasgos estructurales en los encabezados de las columnas, clasificados de cierta manera y las propiedades en los encabezados de las filas, conforme al enfoque de la metodología "Expansión de la Función de Calidad". De esta manera, la primera aproximación del presente estudio quedó según la tabla 3.1.

En principio, se procuró que estuvieran todos los rasgos estructurales que se encontraron, pues la idea es presentar el conocimiento existente y de manera sistematizada. No importa si por ahora se desconoce su efecto sobre alguna propiedad.

Fue interesante encontrar que algunos estudios hablan de clasificar en "estructura química" y "estructura física", mientras que otros hablan de estructura de la cadena principal, y luego sus ramificaciones, etcétera. Para el presente estudio, pareció adecuado la clasificación menos usada que es: Estructura primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria.

Ya en la parte introductoria se mencionó el concepto de que, en polímeros:

> "la estructura primaria es la secuencia de subunidades (monómeros) que la forman. La estructura secundaria hace referencia a la configuración que adquiere la cadena principal de la macromolécula como el plegamiento prácticamente aleatorio al que se hace referencia con el término ovillo al azar" o polímero flexible. La estructura terciaria es el plegamiento general que adquiere la macromolécula en el espacio. La estructura cuaternaria hace referencia a la posible asociación de más de una molécula del polímero para formar agregados". (En proteínas se habla hasta de estructura quinaria)

Fue la mejor definición encontrada, la cual como se ha mencionado, a veces no son tan claras. Sin embargo y en comparación con estos términos mejor definido para el caso de proteínas, se inició la clasificación de los rasgos estructurales de los polímeros de esta

manera. El desconocimiento del momento, permitió ubicar únicamente las redes interpenetradas/no-interpenetradas en esta característica:

<table>
<tr><th colspan="17">Estructura Primaria</th><th colspan="7">Estructura Secundaria</th><th colspan="5" rowspan="2">Estructura Terciaria</th><th colspan="4" rowspan="2">Estructura Cuaternaria</th></tr>
<tr><th colspan="10">Cadena Principal</th><th colspan="5">Ramificación</th><th colspan="2">Tamaño</th><th colspan="7">Configuración/Conformación</th></tr>
<tr><td rowspan="2">Homopolímero</td><td colspan="4">Heteropolímero (Copolímero)</td><td rowspan="2">Terpolímero</td><td colspan="2">Entrecruzamiento (reticulación)</td><td rowspan="2">Dendriemro</td><td rowspan="2">Lineal</td><td rowspan="2">Lineal corta</td><td rowspan="2">Lineal larga</td><td rowspan="2">subramificada</td><td rowspan="2">Estrella</td><td rowspan="2">Peine</td><td rowspan="2">Peso Molecular</td><td rowspan="2">Distribución de PM</td><td rowspan="2">isotáctico</td><td rowspan="2">sindiotáctico</td><td rowspan="2">atáctico</td><td rowspan="2">asimetría</td><td rowspan="2">cis (vs trans)</td><td rowspan="2">lineal, flexibilidad</td><td rowspan="2">ramificada, flexibilidad</td><td>Polaridad cadena</td><td>Polaridad ramas</td><td>Puentes-H</td><td>Vol. Atómico/GrupoF</td><td rowspan="2">Orientación</td><td colspan="2">Redes</td><td rowspan="2"></td><td rowspan="2"></td></tr>
<tr><td>al azar</td><td>en bloque</td><td>alternado</td><td>injertado</td><td>Al azar</td><td>Escalera</td><td colspan="4">Fuerza de Cohesión</td><td>Interpenetradas</td><td>No-Interpenetradas</td></tr>
</table>

Respecto a las propiedades se presentan las más mencionadas y que, están directamente relacionadas con la estructura.

En seguida se presenta la relación estructura-propiedad, además y hasta el momento cualificándola, como de una relación causa-efecto, dentro de lo que cabe, en una escala ordinal significando: "A mayor valor de esto, mayor o menor valor de aquello". Por ejemplo, a mayor "viscosidad", menor "índice de fluidez":

<table>
<tr><th colspan="2" rowspan="2">"Propiedades Secundarias" ("mayor, +, o menor, -, valor de esta otra")</th><th colspan="7">Propiedad Primaria ("a mayor valor de esta")</th></tr>
<tr><th>Densidad</th><th>Cristalinidad</th><th>Viscosidad</th><th></th><th></th><th></th><th></th></tr>
<tr><td rowspan="4">Reológicas</td><td>Indice de Fluidez</td><td></td><td></td><td>-</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr>
</table>

De esta manera se conformó la tabla 3.1 como resultado final. **En algunas celdas se añade la definición de cada término**.

También se relacionaron algunas de estas propiedades (las pertinentes) con los defectos típicos de las piezas, que ocurren en el proceso de moldeo por inyección. Se añadieron a esta tabla otras causas propias del sistema de procesamiento, para enriquecer y tener una visión. La tabla 3.2 muestra el resultado final.

Tabla 3.1 Relación Estructura-Propiedades en Polímeros

Estructura ("A mayor valor de esta característica")

Polímeros en General	Estructura Primaria												Estructura Secundaria			Estructura Terciaria			
	Cadena Principal							Ramificación				Tamaño		Configuración					
	Homopolímero	Copolímero			Entrecruzamiento		Lineal	Lineal corta	Lineal larga	Estrella	Peine	Peso Molecular	Distribución de PM	Isotáctico	Sindiotáctico	Atáctico	Van der Waals	Dipolos permanentes	Enlaces de Hidrógeno	Orientación
Propiedades ("mayor, +, o menor, -, valor de la propiedad")		Aleatorio	Bloque	Injerto	Elastomero	Termofijo											Fuerzas Intermoleculares			
Físicas																				
Densidad, ρ	+	+	+				+	+	+			+	+	+	+	-				
Solubilidad					-	-		-	+			-	±	-	-	+	+	+	+	
Grado de Cristalinidad				+			+	-	-			±		+	+	-	+			+
Reológicas																				
Viscosidad							+	-	-			+	-				+	+		
Mecánicas																				
Resistencia Tensil							+	-	-			+	-				+	+		
Resistencia a la Compresión							-	+	+											
Resistencia a la Flexión					+		+					+								
Resistencia a la Torsión																				
Resistencia al Impacto							-	+	+			+								
Elongación								+	+			+	+				-			
Dureza						+	+					+	+					+		
Rigidez							+	-	-											
Térmicas																				
Temperatura de Transición Vítrea, Tg					-	-		-	-								+			
Temperatura de Fusión, Tm								-	-			+		+	+	-	+			+
Conductividad Térmica							+	-	-			-								+
Calor específico																				
Expansión térmica																				
Resistencia Térmica					-	-	-	+	+			+								
Químicas																				
Reactividad/Resistencia Química												+	-							
Abs. Humedad					-	-						-	+				+	+	+	
Permeabilidad a gases							-	+	+			-								
Ópticas																				
Índice de Refracción																				
Brillo							-	+	+			-								

Tabla 3.2 Relación Propiedades/Condiciones de Procesamiento-Defectos de Pieza en Moldeo por Inyección

	A Mayor (+) o Menor (-) Valor de esta Variable	Mayor Defecto de la Pieza																						
		Adherencia al molde	Alabeamiento o distorsión	Brillo	Burbujas	Coloración blanca por esfuerzos	Contracción	Decoloración	Degradación del material	Delaminacion	Efecto de cola de rata (jetting)	Efecto Diesel	Fracturas o grietas superficiales	Huecos	Líneas de flujo	Líneas plateadas	Líneas de soldadura o unión	Manchas o puntos oscuros	Marcas eyectores	Marcas de quemado	Pieza incompleta	Ráfagas	Rebabas (flash)	Rechupes o huecos	Stress cracking
UNIDAD DE INYECCION	Boquilla						-							-							-				
	Cantidad de masa/carga	-											+										+	-	
	Contrapresión			-						-								+		+					
	Dosificación																				-		+		
	Presión de inyección	+	+		-		+				+		+			-	-				-		+	-	
	Presión de sostenimiento	+	+		+																-			-	
	Tamaño de disparo																								
	Temperatura de la boquilla							+																	
	Temperatura de la masa fundida	+					+	+		-	-				-	+	-	+	+	+	-			+	
	Temperatura del cilindro	-						+	+	-															
	Tiempo de inyección	+					+																+		
	Tiempo de plastificación																								
	Tiempo de sostenimiento	+																						-	
	Valvula antirretorno													-											
	Velocidad de inyección	-		-			+	+		-	+	+	-			+	-	+			-		+	-	
	Velocidad plastificación/husillo							+																	
UNIDAD DE CIERRE	Fuerza de cierre											+											-		
	Presión de cierre																			+					
	Temperatura del molde	+					+	+	+	-			-	-	-				-				+		
	Tiempo de cierre																								
	Tiempo de enfriamiento	-	-				-												-					-	
	Velocidad de apertura																								
	Velocidad de cierre																								
	Velocidad de enfriamiento																								
	Velocidad de expulsión																								
MOLDE	Cavidades	-					-				-				-	-		-					-		
	Dimensiones, diseño y n entradas	-					-						+	-	-					-	-			-	
	Desmoldante	-								+						+	+								
	Dimensiones canales/venas														-										
	Platos portamoldes																						+		
	Salida de aire/gases/venteos					+		-				-				-	-			-	-		-		
MATERIAL	Contaminación							+	+	+						+		+				+			
	Cristalinidad		+			+	+																		
	Diseño		-										-												
	Enfriamiento		-	-													+								
	Humedad						+	+	+			+		+		+						+		+	
	MFI						-										-								
	Orientación		-																						
	Viscosidad	+											-				+							-	
	Espesor de la pieza														-		-				-			-	

4. ÁREAS DE OPORTUNIDAD

A través del desarrollo del estudio y los resultados alcanzados, pueden mencionarse y de manera somera, algunas áreas de oportunidad.

1. Hay relaciones y conceptos que falta de investigar.
2. Clarificación de conceptos o definiciones.
3. Falta conocimiento que pueda generalizarse y conocimiento que no se ha generado.
4. Ponderación/cuantificación de las relaciones.
5. Jerarquizar conceptos.
6. Relacionar las propiedades con otros procesos de transformación.
7. Relacionar propiedades "primarias" con "secundarias".
8. Extenderlo al uso de aditivos/rellenos/cargas, los cuales modifican las propiedades. Por ejemplo, para rellenos:

INTERACCIÓN

	±						
		±					
		±					
	±	±			+		
	±	±	-		+		
Propiedades	Naturaleza	Forma	Área superficial	Tamaño Partícula	Concentración	Dispersión	Compatibilidad
	Relleno						
densidad, g/cm³							

9. Añadiendo también las "interacciones" antagónicas o sinérgicas que pueda haber entre las características/propiedades, según el caso.
10. El mismo enfoque para productos en particular, como película termoencogible.

Propiedades	Estructura	Vel. Enfriamiento	Esfuerzo mecánico	Agente. Nucleación	Valor deseado
	Cristalinidad (60%				
densidad, g/cm³	aumenta				0.92
Resistencia a la tensión, Lbf/pulg²	aumenta				
Elongación, %	disminuye				600-759
Resistencia Inicial al Rasgado. Fuerza. (lbf) -Resist.(lbf/pulg)	disminuye				
Resistencia del Sello. Fuerza (lbf) - Resist.(lbf/pulg)	disminuye				
Indice de Transmisión de Oxígeno (cm³/100pulg²/d)	disminuye				
Indice de Transmisión de Vapor de Agua. (g/100pulg²/d)	disminuye				
Coeficiente de Fricción Estático.	disminuye				
Coeficiente de Fricción Dinámico.	disminuye				

Son ideas…que incluso ayudan hasta para detectar y fundamentar nuevas investigaciones.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En el presente estudio se pretendió aportar un enfoque para sistematizar el conocimiento en torno a la relación estructura-propiedades de los materiales poliméricos. Al parecer, cuando se tratan estos temas, normalmente se presentan una serie de párrafos y párrafos o tablas y tablas y tablas, sin llegar a presentar una sistematización de dicho conocimiento: La cual permita no sólo facilitar la enseñanza, sino además sea útil para aplicar y generar conocimiento.

Se planteó que, a través del presente estudio, se tendrían relaciones cualitativas de los efectos en las propiedades de materiales poliméricos, con base en su estructura y extenderlo también hacia algunas condiciones de procesamiento en el moldeo por inyección, como primer ensayo.

Las relaciones e interacciones cualitativas de los parámetros/variables/causas con los efectos/propiedades se describieron tomando la idea de la metodología "Expansión de la Función de Calidad" (Quality Function Deployment, en inglés), considerando las propiedades de un material, las que se pudieron encontrar o estén reportadas/estudiadas, de mayor a menor en uso: Mecánicas, Térmicas, Químicas, etcétera.

Para llevar a cabo esta intensión, se consultaron enciclopedias, libros y expertos del CIQA, encontrando situaciones de incertidumbre o confusión, debido a la carencia de una sistematización del conocimiento, uso del lenguaje científico y claridad en los conceptos.

Sin embargo, se logró establecer 24 rasgos estructurales, los cuales se relacionaron cualitativamente con 21 propiedades y otras 12 que no alcanzaron a relacionarse. Algunas de estas propiedades se relacionaron con el proceso de moldeo por inyección.

Se detectaron "vacíos de conocimiento" que tendrán que investigarse en otros estudios bibliográficos o que abren oportunidades de investigación práctica, así como algunas áreas de oportunidad e ideas para extender este enfoque hacia otros temas.

En principio, esta es una aportación a la enseñanza de estos temas. Ya sea que se usen parcialmente o completamente estas "tablas" y llenas con las definiciones de cada característica estructural y propiedad, al menos en Excel, será de suma utilidad para tener una "visión".

La(s) tabla(s) que aquí se lograron obtener, pareciera algo sencillo, pero no fue así. Tuvo que encontrarse el concepto, analizarlo con expertos, para llegar a clasificarlo en "estructura" o "propiedad" y después establecer una relación cualitativa entre ellas. Ya más arriba se mencionó estas implicaciones.

Es un trabajo incipiente, pero se juzga ser un buen inicio de una manera de sistematizar este conocimiento, para el área de trabajo de aplicación.

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] Angulo Sánchez, Caracterización fisicoquímica de polímeros, editorial Limusa, 1994, México, D.F.

[2] Eliezer Braun, Arquitectura de solidos y liquidos Serie La ciencia para todos, Fondo de Cultua económica, 1997, Mexico, D.F.

[3] Moffat W.G., Pearsall, Wulff, La ciencia de los materiales. Estructura Editorial Limusa 1986.

[4] F.D. Billmeyer, Textbook of polymer science Wiley, 1984

[5] Ciencia y Tecnologa de los materiales plásticos, revista de plásticos modernos, Madrid 1990.

[6] Iniciación a la química de los plásticos, Gnauk y Frundt, hanser editorial, Barcelona, 1989.

[7] Instituto Mexicano del plástico industrial, enciclopedia del plástico, 2000, México, D.F.

[8] Polymer: structure and propieties, Daniels, technomic publishing, Lancaster, 1989.

[9] Introducción a la química de los polímeros, Raimond Seymour, Editorial Reverte, Barcelona 1996.

[10] S.H. Pine, J.B Hendrickson, D.J. Cram y G.S. Hammond, "Química Orgánica" Cap. 20, 2ª Edición en español, Mc Graw-Hill, México (1988).

[11] L.G. Wade "Química Orgánica" Cap. 26, 2ª Edición, Prentice-Hall Hispanoamericana S.A., México (1993).

[12] G. Odian, Principles of Polymerization, Mc. Graw Hill inc., New York (1970).

[13] Proceso y solución de problemas de inyección, edición 2009, Mexico D.F.

[14] Enciclopedia de Tecnología Química, Kirk-Othmer Ed., Limusa, México, 1998.

[15] J. Casanovas y C. Alemán "Introducción a la Ciencia de los Materiales" Cálamo Producciones Editoriales, SLU., Barcelona (2002).

[16] Speedy, R J 1999 Revised Ehrenfest relations for the glass transition. J. Phys. Chem. B 103, 8128.

[17] Wiinderlich B 1994 The nature of the glass transition and its determination by thermal analysis. In: Syeler R J (ed.) Assignment of the Glass Transition, STP 1249. ASTM, Philadelphia.

[18] An Introduction to The Mechanical Properties of Solid Polymers", I.M. Ward,

[19] D.W. Hadley, John Wiley & Sons Ltda., 1993, England.

[20] Mechanical Properties of Polymers and Composites, L. Nielsen, R. Landel, Marcel Dekker Inc., 1994, New York.

[21] Materials Science and Technology: a comprehensive Treatment, Edited by R.W.

[22] Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, Vol. 12: Structure and Properties of Polymers, volume editor: Edwin Thomas. Weinhein, 1993, New York.

[23] J.E. Shigley y C.R. Mischke, "Diseño en Ingeniería Mecánica", McGraw Hill 2002.

[24] B.J. Hamrock, B. Jacobson y S.R. Schmid, "Elementos de Máquinas", McGraw Hill 2000.

[25] R.L. Norton, "Diseño de maquinaria", McGraw Hill 2000.

[26] Weng, W., Hu, W. Dedmezian, A. H., Ruff, C. J. Long chain branched isotactic polypropylene.

[27] Macromolecules (2002) 35, pp. 3838–3843

[28] Shroff, R. N., Mavridis, H. Assessment of NMR and rheology for the characterization of LCB in essentially linear polyethylenes. Macromolecules (2001) 34, pp. 7362–7367.

[29] Soares, J. B. P., Hamielec, A. E. Temperature rising elution fractionation. Chapter 2 of Modern

[30] Techniques for Polymer Characterization. Pethrick, R. A. and Dawkins, J. V., Eds. (1999) John Wiley & Sons, NewYork.

[31] Schouterden, P., Groeninckx, G.,Van der Heijden, B., Jansen, F. Fractionation and thermal behavior of linear low density polyethylene. Polymer (1987) 88, pp. 2099–2104

[32] Stockmayer,W. H. Distribution of chain lengths and composition in copolymers. J. Chem. Phys. (1945) 13, pp. 199–207